

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Cherif Messaadia Souk-Ahras

Faculté des Sciences et Technologie

Département des Sciences de la Matière

Mémoire

Présentée pour obtenir le diplôme de
Magistère en Chimie physique et analytique
Option Environnement-Eau

Titre

**Elimination des métaux lourds par Complexation-
Ultrafiltration : Etude expérimentale de l'ultrafiltration**

Présenté par

ABABSA ABD EL MADJID

Devant le jury suivant

1- Mr Gheid Abd elhak	Prof.Univ-Souk ahras	président
2-Mr Chikhi Mustapha	MC(A). Univ-Constantine	Rapporteur
3-Mr Hamlaoui Youcef	MC(A). Univ-Souk ahras	Examineur
4-Mr Benkiniouar Rachid	MC(A). Univ-Constantine	Examineur

Remerciements

Du fond du cœur je tiens à remercier DIEU Le Tout Puissant pour sa grande bénédiction et son immense miséricorde qui m'a accompagné tout au long de mon parcours scolaire et universitaire.

*Toute ma gratitude et mes sincères remerciements à mon cher encadreur **Mr. Chikhi Mustapha** pour les précieuses orientations qu'il m'a apporté dans la réalisation de ce mémoire ainsi qu'aux enseignants qui n'ont pas hésité à me faire part de leurs contributions.*

*J'adresse mes remerciements à monsieur le **Pr. Gheid Abdelhak** et le **Dr Hamlaoui Youcef** et le **Dr YACINE DJEBAR** et le **Dr Amiret Abd el Karim** et le **Dr Hassene Nezzari** et le **Dr Slimane Merouani** et **Slimani Abd el kader** et **Saci Bodkom** et **Bouras Abdelatif** et **Tarbatni Badis** et le **Dr Benkiniouar Rachid***

Je remercie vivement mes parents qui m'ont donné tout soutien et tout moyen possible pour accomplir mes études et mon mémoire.

Sans oublier tous mes fidèles amis pour leur soutien moral durant toutes les années du cursus universitaire.

A mes Chers parents et à ma sœur.

A tous mes proches.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre : I	
I- Généralités sur les métaux lourds et leurs traitements.....	4
I-1-Introduction.....	4
I-2– Généralités sur les métaux lourds.....	5
I-2 – 1 – Les sources d’émission des métaux lourds.....	6
I- 2 – 2 – Les rejets de métaux lourds dans l'eau	6
I-2 – 3 – Toxicité des métaux lourds	7
I-3 – Normes et réglementations	13
I-4– Les méthodes de traitement	14
I-4 – 1 – Procédés de purification et de concentration	14
I-4 – 1 – 1- Méthode par précipitation	14
I- 4 -1– 2 – Adsorption et biosorption	15
I- 4 -1– 3 – La cémentation	16
I-4-1-4- L'extraction liquide-liquide	16
I-4-1-5- L'échange d'ions	17
I-4-1-6- Historique des techniques à membrane et présentation du principe général.....	18
I-4-1-7- Les procédés à membranes.....	19
a) Les différentes filières	19
b) L’osmose inverse	20
c) La nanofiltration	21
d) L’ultrafiltration	21
e) Microfiltration tangentielle	23
I-4-1-8- Les procédés biologiques	24
Chapitre : II	
II – Revue bibliographique	25
II – 1 – Introduction	25

II-2- Élimination des ions cobalt à partir des solutions aqueuses par ultrafiltration assistée par polymère en utilisant l'approche de la conception.....	25
II-3- Élimination des ions de métaux lourds des eaux par ultrafiltration assistée par Complexation	26
II-4- La séparation sélective de cuivre (II) et nickel (II) de aqueuse médias utilisé la complexation-ultrafiltration processus	28
II-5- Séparation de Co / Ni par l'intermédiaire micellaire-enhanced ultrafiltration en utilisant l'extraction acide organophosphoré soluble par surfactant non ionique	28
II-6- Séparation par ultrafiltration: influence des conditions opérationnelles	29
II-7- Etude expérimentale de l'élimination des cations métalliques en solutions aqueuses par procédé de complexation-ultrafiltration	30
II-8- Optimisation de l'élimination des ions Co^{2+} à partir de solutions aqueuses par l'intermédiaire de polymère d'ultrafiltration accru avec l'application de PVA et PVA sulfoné comme agents complexants	30
II-9- Application de l'hybride de complexation-ultrafiltration, et Procédé pour d'enlèvement des ions métalliques à des solutions aqueuses	31
II-10- Élimination de l'argent d'une solution aqueuse par complexation-ultrafiltration en utilisant de polyacrylamide anionique	31
Chapitre : III	
III – Généralités sur les complexes métalliques.....	32
III – 1 – Equilibres de complexation et stabilité des complexes.....	32
III – 1 – 1 – Lois générales de l'équilibre	32
III– 1 – 2– Facteurs influençant stabilité des complexes	35
III – 1 – 3– Constantes conditionnelles.....	37
III-1-4- Rétention des cations métalliques par complexation-ultrafiltration	44
III-1-4-1- Choix du ligand	45
III-1-4-2- Solubilité	45
III-1-4-3- Stabilité	45
III-1-4-4- Capacité de complexation – pouvoir complexant	45
III-1-4-5- Aspect économique	45
III-1-5- Les ligands.....	46

III-1-5-1- Classification des ligands.....	46
III-1-5-2- Les ligands chélatants.....	47
III-1-5-3- Les ligands pontants.....	47
III-1-5-4- Les ligands ambidentés.....	47
III-1-6- Influence de la nature des cations et des ligands sur la stabilité des Complexes.....	48
Chapitre : IV	
IV – Modélisation des équilibres de complexation	50
IV – 1 – Introduction	50
IV –2 – Equilibres de complexation	50
IV – 2 – 1 – Cas du cobalt	51
IV – 2 – 2 – Cas du nickel	52
IV– 3 – Influence de la concentration initiale de ligand (EDTA) sur leurs équilibres acido-basiques dans le milieu de complexation	54
IV – 3 – 1 – Cas du ligand EDTA, Cobalt	54
IV – 3 – 2 – Cas du ligand EDTA, Nickel	57
IV – 4 – Influence du pH sur la formation des complexes ; Co-EDTA, Ni-EDTA et des hydroxydes de cobalt et de nickel dans le milieu de complexation	59
IV – 4 – 1 – Cas du cobalt.....	59
IV – 4 – 2 – Cas du nickel	60
IV – 5 – Optimisation de l'excès de l'agent complexant dans le mélange initial	62
IV-6– Influence du pH sur la formation des espèces basiques.....	63
IV-6-1- Cas du cobalt.....	63
IV-6-2- Cas du nickel.....	63
IV-7- Influence de l'excès de l'agent complexant dans le mélange initial sur la concentration des cations (Cobalt, Nickel).....	64
IV-7-1- Cas du cobalt.....	64
IV-7-2- Cas du nickel.....	65

Chapitre : V

V – Étude expérimentale de la réaction de complexation et d’ultrafiltration	66
V – 1 – Introduction	66
V – 2 – Méthodes d’analyse (titrage volumétrique).....	66
V – 3 – Protocole expérimental	69
V – 4 – Résultats et discussions	69
V – 4 – 1 – Influence de la vitesse d’agitation	69
V – 4 – 2 – Temps de contact	71
V – 4 – 3 – Influence de la concentration initiale du ligand	73
V – 4 – 4 – Influence du pH	76
V – 4 – 5 – Influence de la température	78
V – 4 – 6 – Etude comparative	81
V-4-6-1- Comparaison des résultats expérimentaux et calculés.....	81
-Influence de la concentration initiale du ligand.....	81
V-4-6-2- Comparaison des résultats expérimentaux et calculés.....	83
-Influence de pH.....	83
V-4-7- Comparaison des réactivités du cobalt et du nickel.....	84
V-5- Ultrafiltration du complexe Co-EDTA	86
V-5-1- Procéduré expérimentale.....	86
V-5-2- Résultats de l’ultrafiltration.....	87
V-5-3- Influence de la pression transmembranaire sur le taux de rétention de la membrane.....	89
Conclusion Générale	91

Liste des tableaux

<i>Tableau I- 1: Normes françaises pour la qualité de l'eau potable.....</i>	<i>7</i>
<i>Tableau I- 2 : Normes algériennes (valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels).....</i>	<i>8</i>
<i>Tableau I- 3 : Classification de quelques métaux selon leur densité et leur toxicité.....</i>	<i>9</i>
<i>Tableau I- 4 : Valeurs de l'émission atmosphérique à ne pas dépasser.....</i>	<i>13</i>
<i>Tableau I- 5 : Valeurs limite de quelques métaux</i>	<i>14</i>
<i>Tableau III-1 : Logarithmes décimaux de constantes de stabilité métal-EDTA à 20 °C et à force ionique 0.1 mol.l⁻¹.....</i>	<i>37</i>
<i>Tableau III-2 : Constantes de stabilités de quelques complexes mononucléaires hydroxo.....</i>	<i>41</i>
<i>Tableau III -3 : Classification des cations.....</i>	<i>49</i>
<i>Tableau III -4 : Stabilité des complexes.....</i>	<i>49</i>

Liste des figures

<i>Figure I- 1 : Echelle de taille des particules (en μm) et quelques procédés de solvo-transfert.....</i>	<i>19</i>
<i>Figure I-2 : Différents composés rencontrés dans les eaux naturelles et les techniques permettant leur élimination</i>	<i>20</i>
<i>Figure I- 3 : Installation de dessalement d'eau de mer tangentielle</i>	<i>21</i>
<i>Figure I-4 : Membranes de microfiltration.....</i>	<i>24</i>
<i>Figure II-1 : Diagramme schématisant de la complexation en batch et l'ultrafiltration sans issus rassemblés dans le montage expérimental.</i>	<i>26</i>
<i>Figure II-2 : Effets de la pression appliqués sur (a) la rétention du cation Cd^{2+} et (b) la rétention du cation Zn^{2+} (pH=9).....</i>	<i>27</i>
<i>Figure III-1 : Structure octaédrique d'un chélate métal-EDTA (exemple d'un métal bivalent).....</i>	<i>36</i>
<i>Figure III-2: Constantes de stabilité conditionnelles, $K_{M'Y'(MY)'}$, de différents complexes métalliques de l'EDTA en fonction du pH</i>	<i>44</i>
<i>Figure III-3:: Complexe d'un ligand chélate.....</i>	<i>46</i>
<i>Figure III-4:: Complexe avec un ligand ponté (OH).....</i>	<i>47</i>
<i>Figure III-5:: Complexe avec ligand ambidenté.....</i>	<i>47</i>
<i>Figure IV- 1 : Domaines de prédominance des cinq espèces de l'EDTA.....</i>	<i>54</i>
<i>Figure IV-2 : Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisé dans la complexation du Cobalt (Co II) pour un mélange initial équimolaire</i>	<i>55</i>
<i>Figure IV-3: Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisé dans la complexation du Cobalt (Co II) pour un mélange initial ($[\text{Y}^{4-}]_0=8.10^{-4}\text{M}$, $[\text{Co}^{2+}]_0=5.10^{-4}\text{M}$)</i>	<i>55</i>
<i>Figure IV-4 : Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisé dans la complexation du Cobalt (Co II) pour un mélange initial ($[\text{Y}^{4-}]_0=15. 10^{-4}\text{M}$, $[\text{Co}^{2+}]_0=5.10^{-4}\text{M}$).....</i>	<i>56</i>
<i>Figure IV-5: Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisée dans complexation du Cobalt (Co II) pour un mélange initial ($[\text{Y}^{4-}]_0=30.10^{-4}\text{M}$, $[\text{Co}^{2+}]_0=5.10^{-4}\text{M}$).....</i>	<i>56</i>

Figure IV-6 : Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisée dans la complexation du Nickel (Ni II) pour un mélange initial équimolaire

$([Y^{4-}]_0 = 5.10^{-4} M, [Ni^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M)$57

Figure IV-7: Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisée dans la complexation du Nickel (Ni II) pour un mélange initial $([Y^{4-}]_0 = 8.10^{-4} M,$

$[Ni^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M)$57

Figure IV-8 : Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisée dans la complexation du Nickel (Ni II) pour un mélange initial $([Y^{4-}]_0 = 15.10^{-4} M,$

$[Ni^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M)$58

Figure IV-9: Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisée dans la complexation du Nickel (Ni II) pour un mélange initial $([Y^{4-}]_0 = 30.10^{-4} M,$

$[Ni^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M)$58

Figure IV- 10: Variation du logarithme décimal des concentrations du complexe (CoY^{2-}) et des hydroxydes de cobalt avec le pH du milieu de complexation pour un mélange équimolaire $([Y^{4-}]_0 = [Co^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M)$59

Figure IV -11: Diagramme de répartition du cobalt sur ces différents complexes avec l'EDTA en fonction du pH.....60

Figure IV-12: Variation du logarithme décimal des concentrations du complexe (NiY^{2-}) et des hydroxydes de nickel avec le pH pour un mélange équimolaire $([Y^{4-}]_0 = [Ni^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M)$60

Figure IV-13: Diagramme de répartition du nickel sur ses différents complexes avec l'EDTA en fonction du pH.....61

Figure IV-14: Variation du logarithme décimal des concentrations restantes en (Y^{4-}, Co^{2+}) et formées en $(CoY^{2-}, Co(OH)_2)$, avec la concentration initiale en EDTA $([Y^{4-}]_0)$ pour un $pH=6.5$62

Figure IV-15: Variation du logarithme décimal des concentrations restantes en (Y^{4-}, Ni^{2+}) et formées en $(NiY^{2-}, Ni(OH)_2)$, avec la concentration initiale en EDTA $([Y^{4-}]_0)$ pour un $pH=6.5$62

Figure IV-16: Diagramme de répartition du cobalt sur ces différentes espèces basiques en fonction du pH.....63

Figure IV-17: Diagramme de répartition du nickel sur ces différentes espèces basiques en fonction du pH.....64

Figure IV-18: : Variation des concentrations restantes en (Co^{2+}) avec la concentration initiale en EDTA $([Y^{4-}]_0)$ pour un $pH=6.5$64

<i>Figure IV-19: : Variation des concentrations restantes en (Ni²⁺) avec la concentration initiale en EDTA ([Y⁴⁻]₀) pour un pH=6.5</i>	<i>65</i>
<i>Figure V-1 : Structure du noir ériochrome T (NET).....</i>	<i>68</i>
<i>Figure V-2 Changement de couleur du noir ériochrome T</i>	<i>68</i>
<i>Figure V-3: Influence de la vitesse d'agitation sur la complexation des ions Co²⁺ avec l'EDTA</i>	<i>70</i>
<i>Figure V-4: Influence de la vitesse d'agitation sur la complexation des ions Ni²⁺ avec l'EDTA</i>	<i>71</i>
<i>Figure V-5 : Influence du temps de contact sur la complexation des ions Co²⁺ avec l'EDTA</i>	<i>72</i>
<i>Figure V-6 : Influence du temps d'agitation sur la complexation des ions Ni²⁺ avec L'EDTA</i>	<i>73</i>
<i>Figure V-7: Influence de la concentration initiale du ligand EDTA sur la complexation des ions Co²⁺ (Valeurs expérimentales).....</i>	<i>74</i>
<i>Figure V-8: Influence de la concentration initiale d'EDTA sur la complexation des ions Ni²⁺ (Valeurs expérimentales).....</i>	<i>75</i>
<i>Figure V-9 : Influence du pH sur la complexation des ions Co²⁺ avec l'EDTA.....</i>	<i>76</i>
<i>Figure V-10: Influence du pH sur la complexation des ions Ni²⁺ avec L'EDTA.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure V-11: Influence de la température sur la complexation des ions Co²⁺ avec l'EDTA</i>	<i>79</i>
<i>Figure V-12: Influence de la température sur la complexation des ions Ni²⁺ avec l'EDTA</i>	<i>80</i>
<i>Figure V-13 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des concentrations de cobalt restantes en fonction de la concentration initiale d'EDTA dans le mélange.....</i>	<i>81</i>
<i>Figure V-14: Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des concentrations de nickel restantes en fonction de la concentration initiale d'EDTA dans le mélange.....</i>	<i>82</i>
<i>Figure V-15 : Comparaison entre la variation des valeurs expérimentales et des valeurs calculées du cobalt restant en fonction du pH pour le ligand EDTA.....</i>	<i>83</i>

<i>Figure V-16: Comparaison entre la variation des valeurs expérimentales et des valeurs calculées du nickel restant en fonction du pH, pour le ligand EDTA.....</i>	<i>84</i>
<i>Figure V-17 : Comparaison entre les valeurs expérimentales de cobalt et de nickel en fonction du pH.....</i>	<i>85</i>
<i>Figure V-18 : Comparaison entre le cobalt et le nickel en fonction de leurs excès.....</i>	<i>85</i>
<i>Figure V-19 : Pilote d'ultrafiltration.....</i>	<i>87</i>
<i>Figure IV-20 : Variation du flux de perméat en fonction du temps (PTM = 2.5 bar).....</i>	<i>88</i>
<i>Figure V-21 : Variation des flux de perméat du complexe Co-EDTA en fonction de la pression transmembranaire</i>	<i>89</i>
<i>Figure V-22 : Taux de rétention de la membrane en fonction de la pression transmembranaire.....</i>	<i>90</i>

Nomenclature

a_i : activité de l'espèce i ,

a_M : activité du métal,

a_M^{n+} : activité de l'ion,

β_i : Constante d'équilibre de la réaction,

C_0 : Concentration de l'espèce à retenir dans la solution,

C_P : Concentration de la même espèce dans le perméat,

c_i : Concentration d'un ion individuel,

C_i : Concentration du perméat,

C_0 : Concentration initiale,

E : Potentiel de réduction,

E^0 : Potentiel de réduction standard,

$[i]$: Concentration molaire,

J : Flux du perméat (L/hm^2),

K_{ML} : Constante de stabilité,

K_s : Constante de produit de solubilité,

$K_{M'L'(ML)'}$: Constante conditionnelle,

K_1 : Constante de stabilité,

Ka_i : Constantes d'acidité,

K_c : Constante de complexation,

K_{MHL}^H , K_{m1} , K_{m2} et K_{m3} : Constantes de formation des complexes,

n : Nombre d'électrons,

$R\%$: Sélectivité d'une membrane,

R : Constante des gaz parfaits ($R=8.31$ J/mol. K),

R : Taux de rétention de la membrane(seléctivité de la membrane)(%),

T : Température (en K),

γ_i : Coefficient d'activité,

z_i : Charge,

μ : Force ionique,

ΔG_0 : L'enthalpie libre dans les conditions standards de température et pression (Joule),

ΔP : Pression transmembranaire (bar),

Introduction générale

Introduction Générale

L'eau douce est une ressource rare, car seulement 16% de l'eau sur terre est sous forme d'eau douce, dont 98% est à l'état solide (glace des pôles) et 2% est liquide ou gazeuse. L'eau est une ressource de plus en plus polluée. Selon l'organisation mondiale de la santé, trois à quatre millions de personnes meurent chaque année dans les pays pauvres de maladies liées à la mauvaise qualité de l'eau. De plus 20% des espèces aquatiques ont disparu ces dernières années ou sont en voie de disparition.

Les métaux lourds sont des micro-polluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles car les petites quantités (mesurées en microgrammes par litre) sont souvent compensées par bio-accumulation et concentration dans un faible volume.

Les éléments traces, appelés abusivement métaux lourds, comprennent non seulement les métaux présents à l'état de trace (cadmium, cuivre, mercure, plomb, etc.), mais aussi des éléments non-métalliques, comme l'arsenic, le fluor... La plupart d'entre eux, les oligo-éléments, sont nécessaires à la vie en faible dose. Ils peuvent cependant se révéler très nocifs en quantités trop importantes. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables dans tous les cas, comme le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb). Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et ont des effets toxiques à court et long terme. Certains, comme le cadmium, le chrome et le plomb, sont cancérigènes. Le développement des activités industrielles a entraîné d'importants rejets en métaux lourds et par conséquent l'augmentation de leurs concentrations dans les réserves d'eaux naturelles et potables. Les méthodes les plus développées, pour traiter ce type de pollution, au cours de ces dernières années sont les procédés membranaires mettant en jeu un transfert liquide-liquide au travers d'une membrane sélective qui assure à la fois la séparation physique de deux phases liquides et le transfert de matière sélectif entre elles.

Les procédés membranaires, ou filtrations par membrane, aussi appelés filtrations tangentiels diffèrent de la filtration classique essentiellement, par la présence d'une sortie de

perméat : seulement une partie de l'eau passe à travers le média filtrant ; une partie, appelée le concentrât, ne passe pas à travers le média filtrant, sert à évacuer les impuretés qui, en filtration classique, restent sur le média filtrant.

Dans ce domaine, l'ultrafiltration a vu son champ d'application s'accroître, car elle est considérée comme un filtre moléculaire bien adapté à la séparation des grosses molécules. Mais elle reste inefficace dans la séparation d'ions libres à cause de leurs faibles tailles (tailles inférieures aux pores des membranes). Pour cela la solution mise en considération pour surmonter cette difficulté était de mettre en œuvre une réaction de complexation avec des macroligands de nature organique afin de pouvoir piéger les ions et les faire retenir par la membrane. Cette méthode hybride d'ultrafiltration assistée par complexation a trouvé une large application pour le traitement et l'élimination des métaux lourds.

Plusieurs travaux ont été réalisés utilisant cette technique hybride durant ces derniers temps, on peut citer celui de Corneliu Cojocar ¹ qui a travaillé sur l'élimination des ions cobalt à partir des solutions aqueuses par l'ultrafiltration assistée par polymère en utilisant l'approche de la conception expérimentale (optimisation des conditions de complexation).

L'étude présentée dans ce mémoire, s'intéresse tout particulièrement à la complexation des cations métalliques de cobalt (Co^{2+}) et de nickel (Ni^{2+}) avec le ligand EDTA (Éthylène Diamine Tétra Acétique). Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) de l'Université Mentouri, dans le but est de récupérer le cobalt Co(II) et le nickel Ni(II) par le procédé d'ultrafiltration assistée par complexation.

Le but principal de l'étude expérimentale de la réaction de complexation de l'EDTA avec les cations métalliques étudiés est la détermination des conditions optimales de la réaction de complexation (pH, température, agitation ...etc.), en vue d'obtenir les meilleurs rendements d'ultrafiltration.

Notre mémoire se divise en cinq parties :

- La première partie est relative à l'étude bibliographique, qui consiste à situer le problème de pollution par les métaux lourds, et de décrire les principales méthodes de traitement en insistant en particulier sur les procédés membranaires et notamment sur l'ultrafiltration, qui est la base de notre travail.

- La deuxième partie consiste en une revue bibliographique rassemblant les résultats d'un certain nombre de travaux de recherche effectués en ultrafiltration assistée par complexation.
- La troisième partie concerne les généralités sur les réactions de complexation à savoir la stabilité des complexes, l'influence du pH sur les réactions de complexation, etc...
- La quatrième partie aborde la modélisation des équilibres de complexation, en établissant des bilans de matière sur les cations Co^{2+} , Ni^{2+} et de ligand EDTA et la résolution des équations non linéaires obtenues par un code de calcul écrit sur MATLAB. Le but de cette étude est de connaître la répartition du métal et ses différentes formes dans le milieu réactionnel, ainsi que l'influence du pH et de l'excès du ligand sur la stabilité du complexe et des quantités restantes ou non complexées du cobalt et de nickel.
- La cinquième partie est consacrée à l'étude expérimentale de la réaction de complexation de l'EDTA avec les cations Co^{2+} et Ni^{2+} , dans laquelle les conditions expérimentales optimales ont été déterminées ; l'ultrafiltration du complexe Co-EDTA a fait aussi l'objet d'étude dans cette partie, dans laquelle la variation du flux de perméat en fonction du temps et de la pression transmembranaire (PTM) a été présenté, ainsi que le taux de rétention de la membrane en fonction de la PTM.
- Enfin, notre étude se terminera par une conclusion générale, dans laquelle tous nos résultats seront résumés.

CHAPITRE : I

Généralités sur les métaux lourds et leurs traitements

CHAPITRE I

Généralités sur les métaux lourds et leurs traitements

I – 1 – Introduction

Les ions métalliques et les métalloïdes sont rencontrés dans les eaux destinées à la consommation, les eaux usées domestiques et industrielles ainsi que dans les eaux de ruissellement. Un grand nombre d'éléments est relargué dans le milieu aquatique du fait de la lixiviation des sols qui contiennent naturellement des métaux et métalloïdes divers. Dans ce cas, il convient de noter que ces composés inorganiques sont nécessaires à la vie comme oligo-éléments et que leur impact vis-à-vis de l'environnement peut être faible. Néanmoins, le poison étant dans la dose, il n'en est pas de même des rejets massifs à fortes concentrations d'ions métalliques ou de métalloïdes dans les eaux de surface. Leur élimination est nécessaire d'un point de vue de santé humaine ou de lutte contre leur impact direct sur le milieu récepteur. Les recommandations de l'organisation mondiale de la santé, la législation via les directives européennes ou les arrêtés français sont particulièrement abondants pour réglementer les concentrations dans les rejets d'eaux usées mais aussi dans les eaux destinées à l'alimentation humaine. Notons qu'il existe aussi des normes algériennes concernant les rejets des métaux lourds.

Ces arguments de santé, d'environnement et de réglementations ont amené à mettre en œuvre des traitements pour un meilleur contrôle des teneurs en métaux et métalloïdes dans les eaux. En s'appuyant sur les propriétés physico-chimiques de chaque espèce, les procédés de traitement sont multiples et allient à la fois l'utilisation d'adjuvants (coagulation, floculation), d'adsorbants ou d'échange d'ions, d'oxydants ou de réducteurs mais aussi de barrière membranaire, d'électrolyse et même l'utilisation de plantes en phytoremédiation [1].

I – 2 – Généralités sur les métaux lourds

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure [2].

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

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

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$).

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

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

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité...) au métal étudié [3].

En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple : Pb^{2+}), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences) mais aussi sous forme de complexes (exemple : le salicylate de plomb, provenant de la complexation du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélates (exemple :

complexe de plomb-EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minimale, et quelles que soient les transformations qu'elles subissent lors de leur cheminement dans l'environnement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité. L'étude de toutes ces formes de métaux lourds constitue une discipline à part entière, connue actuellement sous le terme d'étude de la spéciation des métaux lourds [3].

I – 2 – 1 – Sources d'émission des métaux lourds

Les métaux lourds sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ceux-ci sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas à proprement parler de danger en elles-mêmes. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants [2].

Outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement : les rejets physiques de plomb : l'industrie métallurgique et minière est la principale source d'émission humaine, le plomb étant présent dans les déchets d'exploitation. On peut citer également la présence de plomb dans les batteries automobiles (75 000 tonnes de plomb par an).

Les rejets atmosphériques : Ces rejets concernent la quasi-totalité des métaux mercure, cadmium, arsenic, chrome, plomb. Ceux-ci ont diminué de 50% entre 1990 et 1998 [2].

I – 2 – 2 – Rejets de métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de process, de transport) y ont rejeté leurs effluents. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de stations d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont

le plus souvent présents à l'état de trace, ils n'en restent pas moins très dangereux puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes [2].

I – 2 – 3 – Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité du mercure est par exemple connue depuis l'Antiquité. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérogènes [2]. (voir tableau I-1, I-2).

Tableau I-1: Normes françaises pour la qualité de l'eau potable [2].

Composé toxique	Concentrations élevées en métaux lourds (Concentration Maximum)
Mercure	1 µg/l
Argent	10 µg/l
Plomb	50 µg/l
Nickel	50 µg/l
Cuivre	50 µg/l
Zinc	5 mg/l
Chrome total	50 µg/l
Arsenic	50 µg/l

Tableau I-2 : Normes algériennes (valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels) [4].

Composé	UNITE	VALEURS LIMITES
-Aluminium	mg/l	3
-Cadmium	mg/l	0.2
-Cuivre total	mg/l	0.5
-Mercure total	mg/l	0.01
-Plomb total	mg/l	0.5
-Chrome total	mg/l	0.5
-Chrome(3+)	mg/l	3
-Chrome(6+)	mg/l	0.1
-Zinc total	mg/l	3
-Fer	mg/l	3
-Mercure	mg/l	0.01
-Nickel total	mg/l	0.5
-Arsenic total	mg/l	0.5

Tableau I-3 : Classification de quelques métaux selon leurs densités et leurs toxicités [5].

métal	plantes	animaux	Densité (en g/cm ³)
Pt	T ^(a)		21.4
Hg	T	T	13.59
Pb	T	T	11.34
Mo	E	E T	10.2
Cu	E T	E T	8.92
Ni	T	E	8.90
Co		E	8.9
Cd	T	T	8.65
Fe	E	E	7.86
Sn		E	7.28
Cr		E	7.20
Mn	E T	E	7.2
Zn	E T	E	7.14
V	E	E	5.96

^(a) T toxique, E essentiel

Durant ces vingt dernières années, de nombreuses études ont été consacrées à la toxicité des métaux ; sur la base de leurs résultats, plusieurs organisations internationales et nationales ainsi que les pouvoirs publics, ont réglementé les émissions en fixant des teneurs limite [6].

Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc.

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.).

Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité.

- Dans les sols acides et pauvres en humus, les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé.

- Les sols basiques riches en humus piègent les métaux lourds, il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont

susceptibles d'être libérés quand l'environnement est modifié (acidification du sol sous l'effet des changements de température, d'humidité, etc.) [7].

Le contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité. A défaut d'une étude toxicologique détaillée pour chaque métal, cette échelle est fixée par les législations nationales. Ceci constitue une des difficultés du problème car ces législations sont encore fort variables d'un pays à l'autre comme elles le sont aussi d'un secteur industriel à l'autre [8].

Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés [6].

La toxicité aiguë d'un métal dépend de plusieurs facteurs : de la forme dans laquelle cet élément se trouve (par exemple le nombre d'oxydation : en tant que composé organométallique), de la manière dont il est absorbé (par exemple par voie orale, par inhalation), du type d'organisme où il se trouve (par exemple plante, animal), de son âge et de son état de développement, de la concentration à un certain endroit de l'organisme ou dans un organe bien déterminé. Beaucoup de métaux lourds présentent une affinité pour des groupes thiols (groupe - SH) et une tendance à former des complexes métalliques. Cette dernière propriété est particulièrement utilisée en médecine où les empoisonnements par des métaux lourds sont traités par formation de complexes de type chélates [5].

Rappelons, enfin, brièvement les caractéristiques des métaux les plus toxiques ainsi que leurs concentrations maximales acceptables (CMA) dans l'eau potable :

a – Le cuivre

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse par des phénomènes naturels. L'homme utilise énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture.

La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté [7].

On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, en buvant et en respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol [7].

Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejeté lors de son application dans l'agriculture.

La concentration en cuivre dans l'air est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près de fonderies et transformant des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition. En effet, le cuivre peut se retrouver dans l'eau potable par la corrosion des tuyaux [7].

L'ingestion de sels de cuivre produit une inflammation sévère du tractus gastro-intestinal accompagnée de douleurs, vomissement et diarrhées. Des convulsions, une nécrose hépatique et rénale peuvent aussi survenir [9].

Dans l'environnement du lieu de travail, l'inhalation de fumées de cuivre peut provoquer un syndrome similaire à la fièvre des fondeurs de laiton. Cet état disparaît après deux jours.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées.

Le cuivre produit une coloration verdâtre des téguments, des phanères et des dents. Il peut aussi causer une dermatite ou «gale de cuivre» et des troubles trophiques de la muqueuse nasale.

Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort (CMA : 1 mg/l) [9].

b – Le Cadmium

On le trouve dans les pesticides et les engrais, la production de fertilisants non naturels à base de phosphate et dans les aliments. Il s'accumule dans les reins et cause des problèmes sérieux pour la santé (CMA : 0.05 mg /l) [7, 10].

c – Le Mercure

Le mercure se rencontre sous forme inorganique, organique et en tant qu'élément ; après son passage dans le sang, il attaque les reins, le cerveau et le système nerveux. Le milieu aquatique convertit une partie du mercure dissous, essentiellement en monométhylmercure HgCH_3 , Sous cette forme, le mercure est très neurotoxique et bioaccumulable (CMA : 0.001 mg/l) [10, 11].

d – Le Plomb

Il provient des restes de minerais traités dans les fonderies et de la corrosion des tuyauteries anciennes.

Les plus touchés par sa toxicité sont les enfants chez qui il peut provoquer, l'anémie des troubles du comportement, des problèmes de rein, et aussi le saturnisme. (CMA : 0.05 mg/l) [10, 11].

e- Le Chrome

Le chrome, est utilisé sous forme de chromite (FeOCrO_2) dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie chimique. On le trouve également sous la forme de ferrochrome, utilisé pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. Le chrome est également employé comme pigment pour la peinture, le caoutchouc, le papier, l'encre d'imprimerie, ou encore pour le tannage des peaux. Réalisé industriellement depuis 1920, le chromage est utilisé pour donner un aspect décoratif et assurer une bonne résistance à la corrosion atmosphérique [3].

f-L'Arsenic

L'arsenic a été largement utilisé en agriculture et dans l'industrie pour éliminer une multitude d'organismes ou en réduire le nombre. Les traitements fongicides pour les semences et l'application d'insecticides sur les cultures sont des exemples d'utilisations anciennes dont certaines ont été abandonnées.

Aujourd'hui, l'arsenic et ses dérivés sont employés dans les applications suivantes: traitement du bois sous pression, fabrication d'émail et de céramique en verrerie durcissement des alliages de cuivre et de plomb en métallurgie. Parmi les applications secondaires de l'arsenic, on peut citer les feux d'artifice, les micropuces et les

éléments « photoélectriques » dans l'industrie d'électronique où l'arséniure de gallium représente un nouveau semi-conducteur très prometteur [3].

I-3- Normes et réglementation

Après s'être intéressés à la mesure en continu des polluants majeurs tels que le dioxyde de soufre (SO₂), l'oxyde d'azote (NO) et les poussières, les nouvelles réglementations se sont penchées sur le problème des métaux lourds. 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 [3].

L'arrêté du premier mars 1993, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux rejets de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quant à l'émission de métaux lourds dans l'environnement.

Cet arrêté s'applique à toutes les installations classées pour la protection de l'environnement, dont font partie la plupart des activités très polluantes précédemment citées (usines de traitement de surface, incinérateurs...). Notons que cet arrêté a récemment été cassé par une décision de justice, notamment en raison de ses normes trop restrictives en matière de métaux lourds. Ceci nous conforte dans l'idée que la problématique des métaux lourds n'est pas suffisamment prise en compte.

Des nouvelles réglementations exigent un seuil d'émission et l'emploi des meilleures technologies disponibles à un coût économique acceptable, et des caractéristiques particulières de l'environnement (tableau I-4, I-5) [3].

- Pollution de l'air

Les valeurs de l'émission atmosphérique sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I-4 Valeurs de l'émission atmosphérique à ne pas dépasser [3].

Elément et leurs composés	Débit massique horaire total (g/h)	Valeur limite de rejet (mg/m ³) pour la somme des éléments
Cd+Hg+Tl	>1	0.2
As+Se+Te	>5	1
Sb+Cr+Co+Cu+Sn+Mn+Ni+Pb+V+Zn	>25	5

- Pollution des eaux superficielles

Les valeurs limites sont fixées (tableau I-5) pour :

- un débit relatif au cours d'eau concerné,
- une température qui doit être inférieure à 30°C,
- un pH qui doit être compris entre 5,5 et 8,5 ou 9,5 s'il y a neutralisation Chimique [3].

Tableau I-5 Valeurs limites de quelques métaux [3].

Eléments	Rejet (g/j)	Valeur limite (mg/l)
Cr(VI)	>1	0.1
As et ses composés	>1	0.1(en As)
Pb et ses composés	>5	0.5(en Pb)
Cr et ses composés	>5	0.5(en Cr)
Fe+Al et leurs composés	>20	5(en Fe+Al)

Pour le mercure et le cadmium, les concentrations maximales de rejet sont respectivement 0,05 mg/l et 0,2 mg/l. Elles sont données pour un flux spécifique, relatif à un secteur d'activité particulier [3].

I-4 Méthodes de traitement

I-4-1 Procédés de purification et de concentration

I-4-1-1 Précipitation

D'une façon générale, la précipitation consiste à la transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution) en composés très peu solubles qui peuvent être récupérés par des techniques classiques de séparation liquide-solide tel que la filtration ou la sédimentation.

Cette opération implique toujours l'ajout d'un réactif de précipitation réalisant la transformation chimique souhaitée [12].

La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux usées consiste à les précipiter sous forme d'hydroxydes, la procédure habituelle est l'ajout de produits chimiques tels que la chaux CaO ou Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, NaOH et NH₄OH, selon la réaction générale suivante :



Le traitement le plus utilisé est celui à la chaux, pour sa relative simplicité et un cout faible en produits. La plus part des métaux d'intérêt pratique (cobalt, cuivre, cadmium, nickel, manganèse, etc.) précipitent à un pH supérieur à six ou sept [13].

Certaines limitations existent cependant pour la précipitation des hydroxydes :

- les précipités d'hydroxydes tendent à se rompre si le pH de la solution change.
- l'élimination d'un mélange des métaux peut être difficile dans certains cas puisque la solubilité minimale des différents métaux se trouve à des différentes valeurs de pH.
- la présence de certains agents complexants (comme les cyanures) inhibe la précipitation des métaux [13].
- les volumes de boues générées sont cependant importants et ne se prêtent pas facilement à un recyclage continu dans le procédé.

Les procédés de précipitation aux hydroxydes sont des procédés de récupération ou des procédés dégrossisseurs qui doivent être suivis par un traitement de finition [12].

I-4-1-2 Adsorption et biosorption

L'adsorption peut être définie comme l'opération qui exploite l'aptitude de certains solides (adsorbants) à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution, permettant ainsi leur séparation.

Les processus d'adsorption comportent dans un premier temps, une concentration sélective d'un ou plusieurs constituants d'un gaz ou d'un liquide sur la surface d'un adsorbant. Les composés adsorbés sont ensuite désorbés dans une deuxième étape, couramment appelée étape de régénération [14].

L'adsorption des métaux à partir de solutions aqueuses diluées peut être une option intéressante particulièrement lorsque l'adsorbant employé est peu couteux.

De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'élimination des métaux en solution. La nature des adsorbants testés est particulièrement variée, du point de vue des adsorbants organiques ou inorganiques. Les adsorbants industriels les plus utilisés sont : les charbons actifs les oxydes d'aluminium (alumine $Al_2O_3 \cdot nH_2O$), les silices (silicagel $SiO_2 \cdot nH_2O$), les tamis moléculaires [14].

La biosorption implique l'utilisation de biomasse vivante ou morte et/ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques avec les ligands ou les groupes fonctionnels

situés sur la surface externe des cellules macrobiennes. Divers biosorbants commerciaux très performants ont été proposés, tels que le BIO-FIX, le AMT-BIOCLAIM, et tropicalise utilisé surtout pour le cuivre [13].

I-4-1-3 La cémentation

La cémentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (exp. l'oxydation du fer métallique (Fe^0) en Fe^{2+}) en remplacement d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (exp. réduction du Cu^{2+} en Cu^0). Les conditions thermodynamiques nécessaires à la cémentation peuvent être établies en considérant les potentiels de réduction des espèces impliquées dans la réaction. Ainsi pour chaque réaction :



Le potentiel de réduction est donné par la relation :

$$E = E^0 - (RT/nF) \times \ln(a_M/a_M^{n+}) \quad (\text{I-1})$$

Ou (E^0) est le potentiel de réduction standard du métal (M) et (a_M) et (a_M^{n+}) représentent respectivement les activités du métal et de l'ion métallique. Par convention l'activité du métal pur équivaut à 1 ainsi :

$$E = E^0 + 2.303 \times (RT/nF) \times \log(a_M^{n+}) \quad (\text{I-2})$$

Le cuivre constitue le métal le plus fréquemment séparé par cémentation. Toute fois les métaux précieux (Ag, Au et Pd), aussi bien que As, Cd, Ga, Pb, Sb et Sn, peuvent également être récupéré de cette manière. Les métaux utilisés pour la cémentation (Al, Fe, Mg et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou de poudres. Les rendements de séparation se situent normalement entre 70% à plus de 99% selon les systèmes de traitement des effluents considérés [13].

I-4-1-4 L'extraction liquide-liquide

L'extraction par solvant inclus la distribution du soluté entre deux phases liquides immiscibles. Cette technique est extrêmement utilisée pour la séparation rapide des substances organiques ou inorganiques [15]. Dans le cas, où la substance chimique à séparer est un sel ou un acide minéral, l'une des phases est en général une solution aqueuse, l'autre une solution organique non soluble ou peu soluble dans l'eau, le

principe de l'extraction, consiste alors à rendre soluble, le sel ou l'acide minérale, dans un solvant organique en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes. Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexants dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse. Il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anions) des sels ou d'acides [16].

I-4-1-5 L'échange d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles possédant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modification de leur structure physique, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements [13].

Les premiers échangeurs d'ions utilisés à base de silico-aluminates des substances naturelles (zéolites, argiles, etc.) ; de nos jours, les échangeurs d'ion les plus utilisés appelés aussi résines, sont principalement de nature organique. Pour l'extraction des métaux, le transfert de cations de la solution se fait habituellement avec le groupement sulfonique ($-\text{SO}_3^-\text{H}^+$) d'une résine en polystyrène, ou encore, par une résine chélatante avec un groupement iminodiacétique. La régénération de la résine s'effectue avec un traitement à l'acide.

L'échange d'ions a récemment reçu une attention considérable pour la séparation et la concentration d'une variété de métaux des eaux usées. Les développements touchent surtout l'enlèvement du chrome, du cobalt, du cuivre, du cadmium, du nickel, du fer et du zinc. Il existe toute une gamme de résines échangeuses d'ions sur le marché (Amberlite, Diolite, Dowex, etc.) présentant des caractéristiques distinctes et pouvant être utilisées pour le traitement de différents types d'effluents contaminés en métaux [13].

I-4-1-6 Historique des techniques à membrane et présentation du principe général

La permselectivité des membranes a été découverte dès le XVIII^e siècle [17]. Cependant le développement industriel des techniques à membrane ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts. On désigne par dialyse, l'opération consistant à faire traverser des membranes par un liquide, par diffusion afin d'en séparer les constituants. L'opération de solvo-transfert consiste, en revanche à faire traverser des membranes semi-perméables par un liquide, par convection forcée, afin d'épurer le solvant [17].

Les techniques de dialyse sont les premières utilisées pour effectuer des séparations de composés dissous. Il était alors plus judicieux de laisser passer à travers la membrane une faible quantité de solutés plutôt que la grosse masse du solvant. Cette approche a donné lieu au développement de :

- l'hémodialyse qui désigne l'élimination des substances toxiques du sang à l'aide d'une membrane.
- l'électrodialyse qui consiste, elle, en une séparation par membrane à l'aide d'une succession de membranes alternativement échangeuse d'anions et de cations, souvent utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres.

Après l'apparition et le développement des membranes asymétriques, les techniques de solvo-transfert (osmose inverse, microfiltration, ultrafiltration et nano filtration – voir figure II-1 ci-dessous) ont pu se développer de manière plus rapide que les techniques de dialyse. Une membrane asymétrique est une succession de couches de matériaux (de même nature ou différents) associés, possédant une structure asymétrique : une couche fine (d'épaisseur environ 50 μ m) supportée par une couche plus épaisse (>100 μ m) [17].

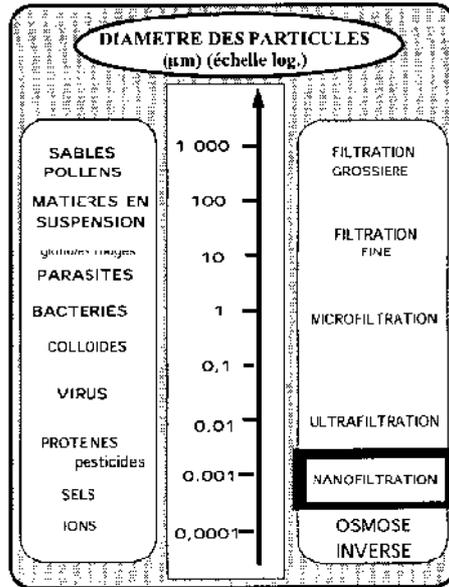


Figure I-1 : Echelle de taille des particules (en µm) et quelques procédés de solvo-transfert [17].

La principale caractéristique des techniques de séparation membranaire est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués par :

- le fluide à traiter (une solution à dépolluer, une eau à dessaler...)
- la membrane.

Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre de manière Spontanée vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution implique obligatoirement un transfert de matière et d'énergie au niveau de la surface de contact entre les deux phases, c'est à dire au niveau de l'interface (voir figure I-2), sous l'effet des contraintes imposées au système [17].

I-4-1-7 Procédés à membranes

a) Les différentes filières

La figure I-2 représente le champ d'application des différentes techniques de filtration classique et des différentes techniques de séparation par membrane [17].

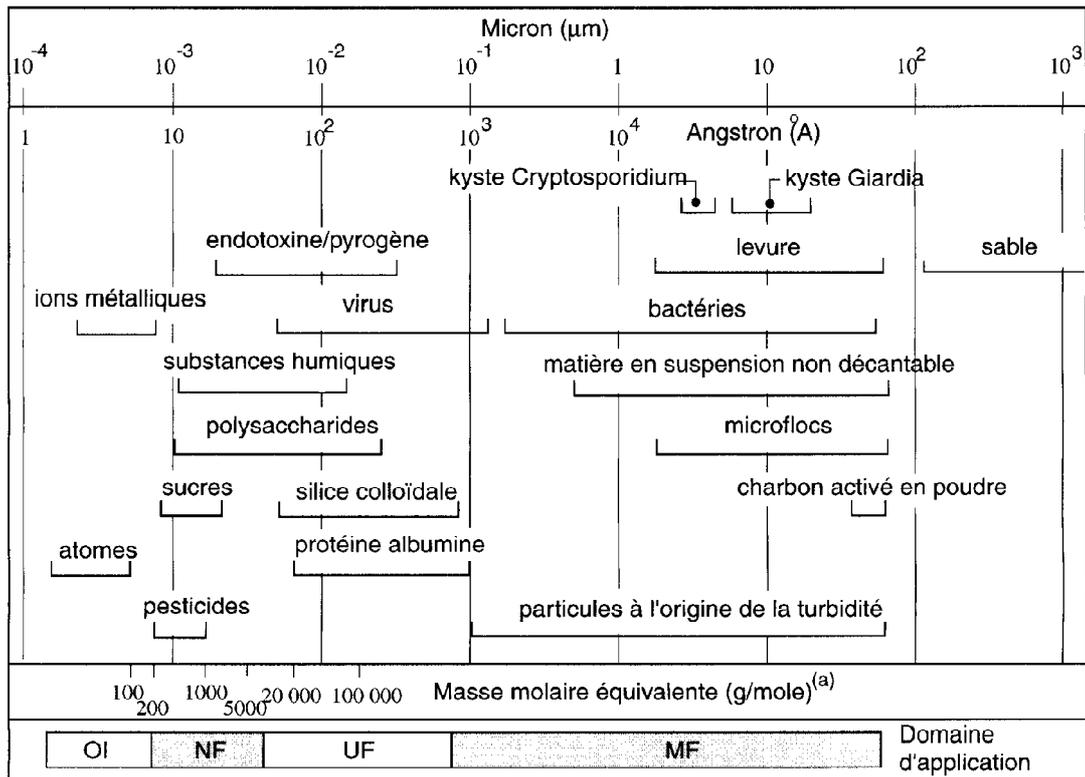


Figure I-2 : Différents composés rencontrés dans les eaux naturelles et les techniques permettant leur élimination [17].

b) Osmose inverse

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels. Cette technique est utilisée pour :

- Le dessalement des eaux de mer ;
- Le dessalement des eaux saumâtres ;
- La production d'eau ultra pure ;
- La production d'eau de process...

Le phénomène d'osmose est un phénomène qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable. Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires.

La membrane semi-perméable laissera passer le solvant (le soluté ne passe pas) pour équilibrer la concentration. La différence de concentration crée une pression, appelée pression osmotique. Pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique [17].

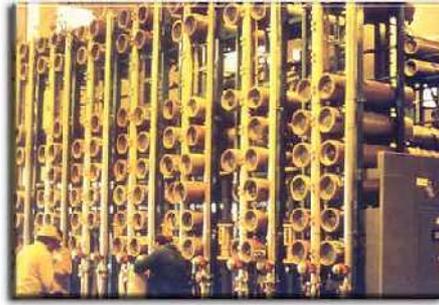


Figure I-3 : Installation tangentielle de dessalement d'eau de mer [17].

c) Nanofiltration

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de l'ordre du nanomètre (soit 10 \AA) d'où son nom. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à $200 - 250 \text{ g/mol}$ ne sont pas retenus par ce type de membrane [17].

Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à 250 g/mol sont, par contre, fortement retenus [17].

Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration. Cette technique est souvent utilisée pour l'adoucissement des eaux [17].

d) Ultrafiltration

L'ultrafiltration permet un transfert de matière, à travers une membrane microporeuse, sous l'effet d'un gradient de pression. Elle se différencie de la filtration et de la microfiltration par la taille des particules retenues de 0.001 à $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ (de 1 à 100nm)

L'ultrafiltration est une méthode qui nécessite un gradient de pression pour vaincre les pressions capillaires. La pression appliquée est comprise entre $0,5$ et 5 bars . Les espèces susceptibles d'être séparées par ultrafiltration sont en général des macrosolutés de tailles comprises entre 1 et 100 nm [18].

Les membranes d'ultrafiltration sont des parois semi-perméables destinées à effectuer une séparation moléculaire par filtration en phase liquide; succinctement, elle doit laisser passer les petites molécules du solvant et de solutés (eau, sels minéraux, glucose) et arrêter les grosses particules en solution ou en suspension (protéines,

macromolécules, colloïdes, émulsion, etc. ...). La taille des molécules arrêtées par une membrane d'ultrafiltration peut varier entre 10 et 1000 Å; au delà de ces limites, on entre soit dans le domaine de l'osmose inverse, soit dans celui de la microfiltration. Le modèle le plus généralement utilisé pour expliquer les mécanismes membranaires en ultrafiltration est le modèle de la paroi poreuse ou, plus exactement, microporeuse.

L'ultrafiltration industrielle permet d'atteindre trois objectifs:

- La concentration de solutions macromoléculaires, (protéine, polymères,) où le retentât est l'objectif principal.
- La rétention de macro solutés nocifs (virus, bactéries, colloïdes...) présents dans les effluents industriels. Le filtrat est dans ce cas l'objectif principal.
- Le fractionnement d'un mélange pour l'élimination des solutés de faible taille. Le filtrat et le retentât, sont dans ce cas tous les deux valorisables [18].

Les grandeurs physiques les plus couramment utilisées en ultrafiltration sont :

1-Perméabilité hydraulique

C'est le flux transmembranaire qui est un indicateur important de la fonctionnalité d'une membrane d'ultrafiltration [19, 20].

2-La sélectivité

La sélectivité d'une membrane est, en général, définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir [17]:

$$R (\%) = \left[1 - \frac{C_p}{C_0} \right] \times 100 \quad (I-3)$$

Avec : C_0 : concentration de l'espèce à retenir dans la solution.

C_p : Concentration de la même espèce dans le perméat.

3-Seuil de coupure

C'est la masse de la plus petite molécule ou du plus petit ion arrêté par une membrane d'ultrafiltration, dans les conditions normalisées. On trouve ainsi des membranes industrielles à point ou seuil de coupure allant de 2.10^3 à 10^5 daltons [17,20].

4-Pression osmotique ($\Delta\pi$)

C'est la différence de hauteur (en mètre) entre les niveaux du solvant en amont et en aval de la membrane, cette différence est due à un mouvement du solvant suite à la différence de concentration des solutés entre ces deux cotés [21].

5-Pression transmembranaire (ΔP)

Afin de générer le mouvement du perméat à travers la membrane on applique une différence de pression (pression transmembranaire) entre les deux cotés de la membrane. Le flux du perméat est proportionnel à cette pression selon la loi de Darcy. Pour l'ultrafiltration ces pressions sont comprises entre 3 et 10 bars environ [21,22].

6-Durée de vie des membranes

Les performances d'une membrane peuvent se dégrader avec le temps à cause du phénomène de colmatage qui se traduit, à concentration constante, par une baisse du flux au cours du temps, pouvant aller jusqu'au blocage complet de la membrane [20].

e) Microfiltration tangentielle

Ce procédé de séparation solide-liquide met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm . Il permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des plus grosses particules obtenues par complexation, précipitation ou floculation.

Théoriquement, la différence entre ultrafiltration et microfiltration est très nette.

- l'ultrafiltration fonctionne en phase liquide homogène alors que la microfiltration a pour objectif une séparation solide-liquide ;
- la pression de travail est généralement plus faible dans le cas de la microfiltration;
- les flux de filtration sont souvent plus importants dans le cas de la microfiltration.

Cependant, du point de vue technologique, les deux techniques peuvent se recouper ; ainsi, pour minimiser les phénomènes de colmatage et éviter que des particules solides pénètrent dans les pores des membranes, on a souvent intérêt à utiliser des membranes d'ultrafiltration pour effectuer une opération de microfiltration. Inversement, une membrane de microfiltration peut devenir une membrane d'ultrafiltration (1 à 100 nm) ou même d'osmose inverse (< 1 nm) par suite de la formation en cours de fonctionnement d'une couche de gel à porosité très fine (membrane dynamique) [17].



Figure I-4 : Membranes de microfiltration [17].

I- 4-1-8 Les procédés biologiques

Les micro-organismes tels que les bactéries, les levures, les moisissures et les algues développent divers mécanismes d'interaction avec les métaux. A de faibles concentrations, certains de ces métaux sont indispensables, en tant qu'oligoéléments à la croissance et au métabolisme microbien (cuivre, zinc, fer et manganèse). D'autres métaux n'ont aucune fonction biologique connue (plomb et cadmium) [23].

A des concentrations plus élevées tous ces métaux ont un effet toxique, inhibant le métabolisme microbien. Des mécanismes de protection sont développés pour s'opposer à cette toxicité. Il s'agit de mécanismes de piégeage, d'adsorption ou de complexation qui éliminent les cations métalliques de la phase liquide [23].

CHAPITRE II :

Revue Bibliographique

CHAPITRE II

Revue Bibliographique

II – 1 – Introduction

Un grand nombre de travaux de recherche a été effectué ces dernières années dans le domaine d'ultrafiltration assistée par complexation afin d'améliorer l'efficacité et la sélectivité de cette méthode dans la séparation et la récupération des métaux lourds. Ce chapitre donne un aperçu sur quelques travaux récents dans ce domaine.

II – 2 – Élimination des ions cobalt à partir des solutions aqueuses par l'ultrafiltration assistée par polymère en utilisant l'approche de la conception expérimentale 1^{ère} partie Optimisation des conditions de complexation

Les procédés d'ultrafiltration assistés par des polymères, combinent la sélectivité de l'agent chélatant avec la capacité de filtration de la membrane agissant en synergie. Ces procédés hybrides (complexation-ultrafiltration) sont influencés par plusieurs facteurs, et donc l'application de la conception expérimentale pour l'optimisation des processus en utilisant un nombre réduit d'expériences est d'une grande importance.

L'optimisation de l'élimination des ions cobalt (Co^{2+}) dans les solutions aqueuses par l'ultrafiltration assistée par polymère en utilisant une conception expérimentale et une approche méthodologique de la surface de réponse consiste en une équation de régression empirique donnant une prévision de l'efficacité de rejet du métal [24].

Le Polyéthylèneimine a été utilisé comme agent chélatant pour la complexation du cobalt et les expériences d'ultrafiltration ont été réalisées en batch, (*Figure II-1*), en utilisant une membrane plane de feuilles fabriquées à partir de cellulose régénérée. Le but de ces expériences a été de trouver les conditions optimales pour la complexation du cobalt, à savoir l'influence de la concentration initiale de cobalt en solution d'alimentation, le taux polymère/métal et le pH de solution d'alimentation, sur l'efficacité de rejet et la capacité de fixation du polymère. Dans cet égard, le motif principal de la composition est son utilisation pour la planification des expériences et

pour la construction des modèles de surface de réponse du second ordre applicables aux prédictions. L'analyse de variance a été utilisée pour la validation statistique des modèles de régression. Les conditions optimales donnant un rejet maximum de 96,65% ont été trouvées expérimentalement comme suit: $[Co^{2+}]_0 = 65 \text{ mg / L}$, le taux polymère / métal = 5,88 et un pH de 6,84 [24].

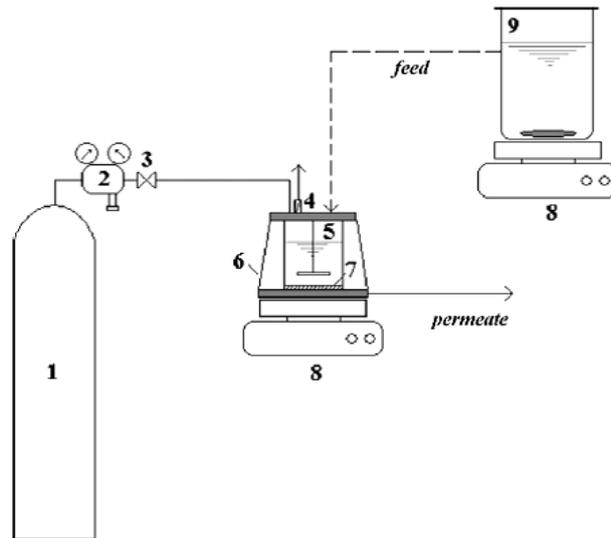


Figure II-1 : diagramme schématisant la complexation en batch et l'ultrafiltration rassemblés dans le montage expérimental.

1-cylindre à air comprimé. 2-Réducteur avec soupape à diaphragme et manomètre.3- vanne ouverture-fermeture.4-clapet.5-cellule d'ultrafiltration agitée.6-enroulement.7-membrane.8-agitateur magnétique.9-cuve agitée pour la réaction de complexation (préparation de la solution) [24].

II – 3 – Élimination des ions de métaux lourds des eaux par ultrafiltration assistée par Complexation

L'auteur [18] a décrit dans ce travail le problème des métaux lourds qui sont toxiques dans l'air, dans les sols, ou dans l'eau ; ils constituent un problème global dont la menace environnementale est de plus en plus importante. Par conséquent, l'élimination et la séparation de ces métaux toxiques constituent un défi technologique à la demande industrielle et environnementale. Tout procédé prometteur et efficace pour l'élimination des métaux lourds, implique automatiquement une complexation de ces derniers par un agent complexant ou fixant (espèces macromoléculaires), et une

séparation des complexes formés par le biais d'une opération de séparation membranaire comme l'ultrafiltration.

Le choix des macroligands solubles dans l'eau reste essentiel pour le développement de cette technologie. L'effet du type d'agent complexant, de la valeur du pH et de la pression appliquée sur les coefficients de rétention des complexes de Zn(II) et du Cd(II) ont été étudiés. ont les meilleures conditions opératoires (pH=9.0, P=300kPa) et en utilisant la Diéthylaminoethyl cellulose, l'élimination des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} a atteint plus de 99% et 95% respectivement (*Figure II -2*) [25].

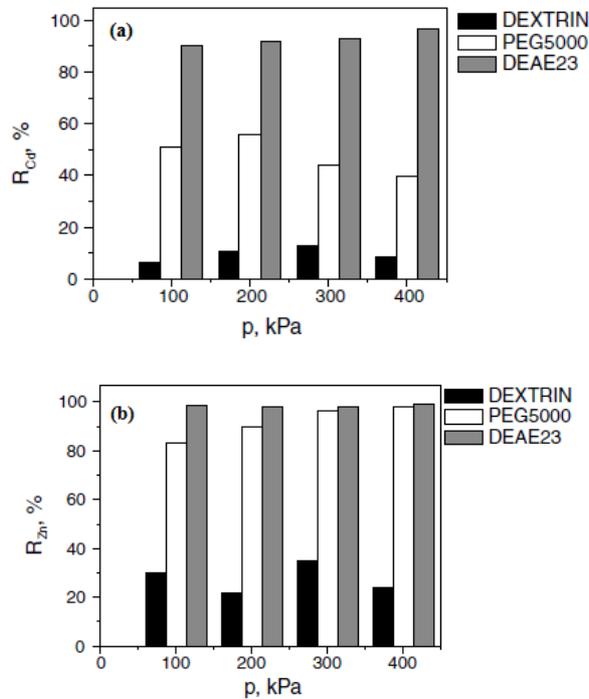


Figure II-2 : Effets de la pression appliquées sur (a) la rétention du cation Cd^{2+} et (b) la rétention du cation Zn^{2+} (pH=9) [25].

II-4- Séparation sélective de cuivre (II) et nickel (II) dans une solution aqueuse par complexation-ultrafiltration

Dans cette étude, le polyéthylène imine (PEI) a été utilisé comme agent complexant pour une élimination sélective de Cu (II) et Ni (II) dans une solution aqueuse par complexation-ultrafiltration. Les essais préliminaires ont montré que les conditions optimales de complexation de Cu (II) et Ni (II) par le PEI sont : pH = 6.0 et 8.0 respectivement, et que le rapport poids de polymère/métal est de 3.0 et 6.0 respectivement.

L'effet de certains paramètres de fonctionnement de l'ultrafiltration tels que l'influence de la pression transmembranaire sur le taux de rétention de la membrane, et le seuil de coupure de cette dernière a été étudié pour l'obtention d'un meilleur rendement d'ultrafiltration sélective.

Les résultats expérimentaux confirment que pour obtenir une séparation sélective, il faut que le pH de la solution soit égal à 6, et que le rapport polymère/métal soit de 3 pour récupérer uniquement le cuivre.

La séparation sélective par des essais d'ultrafiltration a été réalisée en utilisant une solution synthétique au début, et par la suite un effluent réel.

Parmi les membranes qui ont été testées, 'IRIS 30' a donné les meilleurs résultats pour une pression transmembranaire de 2 bar ; la récupération du cuivre était la plus élevée 94%. Lors de l'étude de l'effluent réel, la membrane a été encrassée à cause de la présence de la matière organique dissoute dans cet effluent [26].

II-5- Séparation de Co / Ni par l'ultrafiltration-micellaire en utilisant un surfactant non ionique

L'ultrafiltration (UF) du cobalt(II) et du nickel(II) en présence d'une micelle solubilisée et un ligand hydrophobe a été étudiée par l'auteur [19], à l'aide de polyoxyéthylène nonylphényl et de 2-éthylhexyle d'acides phosphorique mono-2-éthylhexyle (EHPNA) en tant que tensioactif non ionique et un agent d'extraction, respectivement.

Dans les milieux aqueux, les métaux sont piégés à l'intérieur des micelles du tensioactif contenant l'agent d'extraction, et sont effectivement rejetés par des membranes d'ultrafiltration. Le retentât sélectif de Co(II) sur Ni(II) peut être atteint, la séparation est améliorée grâce au pH de la solution. D'autre part, il a été constaté

que le sulfate de dodécyl de sodium (SDS) comme un agent tensioactif et l'acide phosphorique éthylhexyle (D₂EHPA) comme agent d'extraction ne donnent aucune sélectivité entre les métaux lourds. Les effets de la concentration du tensioactif et la pression appliquée, outre le sel et la géométrie de la membrane sur le taux de rejet ont également été examinés dans le système EHPNA/PONPE10 [27].

II-6- Séparation par ultrafiltration : influence des conditions opérationnelles

L'ultrafiltration (UF) est largement utilisée comme technique pour l'élimination de la pollution dangereuse des eaux usées. Comme l'ultrafiltration est un processus dynamique non stationnaire, des modèles ont été présentés dans la littérature pour décrire le phénomène de dépôt de gel sur la surface de la membrane.

Les principales équations de la plupart des modèles dynamiques trouvées dans la littérature peuvent être réorganisés et simplifiés en une seule équation.

Dans ce travail, les résultats expérimentaux des essais d'UF ont été exprimés en termes de TMP^2/J_p^2 en fonction de temps pour vérifier la linéarité. la pression transmembranaire (TMP), la concentration d'alimentation (FC), la température et la vitesse tangentielle (CFV) ont été modifiés pendant les expériences. L'alimentation a consisté en une solution de polyéthylène glycol (aqueux) de 35 kg/mol de poids moléculaire.

Les résultats expérimentaux ont confirmé la relation linéaire de TMP^2/J_p^2 en fonction du temps. La corrélation linéaire entre la résistance d'encrassement de la membrane initiale et la température a été aussi constatée pour les conditions expérimentales, mais il a été constaté qu'au dessus de 25 °C, la température inscrite n'a pas abouti à une réduction notable de la résistance de la couche de gel [28].

II-7- Etudes expérimentales de l'élimination des ions métalliques à partir de solutions aqueuses par complexation-ultrafiltration

Une membrane d'ultrafiltration organique, de polyéther sulfone, a été utilisée pour l'élimination du cuivre, complexé au préalable avec le poly alcool vinylique. Les ions métalliques complexés sont mis en évidence au moyen d'une analyse spectroscopique, viscosimétrique et UV-visible des solutions d'alimentation et des ultra filtrats. Les paramètres pris en compte sont, en particulier : (a) La pression : les résultats obtenus montrent que la variation de la pression agit sur l'écoulement sans affecter le rendement d'ultrafiltration (taux de rejet) ; en effet, quelle que soit la valeur de la pression appliquée, le macro complexe est complètement rejeté lorsque les conditions de formation de macro complexe sont réunies ; (b) Le pH : le taux de rejet devient plus important pour un pH supérieure à 7.0 ; (c) la concentration relative de l'espèce réagissant : le maximum de rejet est atteint pour une concentration en poly alcool vinylique de 1.5g/l et pour une concentration du métal à traiter de 5.10^{-4} M [29].

II-8- Optimisation de l'élimination des ions Co^{2+} dans les solutions aqueuses par ultrafiltration utilisant le PVA et le PVA sulfoné comme agents complexant

Cette étude présente les résultats de la complexation-ultrafiltration du Co^{2+} dans une solution aqueuse. Comme agents de liaison pour les ions cobalt, le polymère PVA et le PVA sulfoné, synthétisé au laboratoire, ont été utilisés. La méthode expérimentale détermine les conditions opératoires optimales (concentration initiale du cobalt, pH de la solution, ainsi que la quantité et la qualité du polymère utilisé).

Les résultats obtenus ont montré que la sulfonation du polymère a nettement amélioré la capacité de liaison avec le cation que le PVA.

Les conditions optimales obtenues pour la réaction de complexation de Co^{2+} avec le PVA non sulfoné ont montré que :

La concentration initiale de $Co^{2+} = 5.70$ mg/l.

Le rapport entre polymère et cation est $r = 8.58$ et un $pH = 5.93$. L'efficacité d'élimination de Co^{2+} pour le PVA non sulfoné est de 31.81%.

Par contre, pour le PVA sulfoné les conditions optimales sont : $[Co^{2+}]_0 = 10$ mg/l, $r=1.2$ et le pH = 6.5 pour ces conditions, l'efficacité d'élimination dans ce cas peut atteindre 99.98% [30].

II-9- Application du procédé hybride complexation-ultrafiltration pour la récupération d'ions métalliques à partir de solutions aqueuses

Le procédé hybride de complexation-ultrafiltration a été étudié pour l'élimination de mercure et de cadmium en solution aqueuse en utilisant le poly acide acrylique sel de sodium (PAASS) comme agent de complexation avec les ions métalliques en utilisant un excès de ligand à pH = 5.5 [31].

Les temps de 25 et 50 min sont suffisants pour obtenir l'équilibre de complexation pour le mercure et le cadmium respectivement ; la cinétique de réaction est du pseudo-premier ordre. Le mercure-PAASS complexé est à environ 30%, alors que de cadmium-PAASS complexé atteint 93.5%. Le pH de la solution aqueuse est égal à 5

II-10- Elimination de l'argent d'une solution aqueuse par complexation-ultrafiltration en utilisant le polyacrylamide anionique

La récupération d'ions d'argent présent dans les solutions aqueuses par complexation-UF, en utilisant un nouveau agent de complexation, a été réalisée, ce ligand est la polyacrylamide anionique et la membrane utilisée est en polyéther sulfone.

Les concentrations initiales étudiées du cation sont : 5, 10, 15, 20 et 50 ppm ; pH de 4, 5, 6, 7, 8 et 9 ; le rapport polymère/métal variant de 0.5, 1 et 1.5 ; le débit d'alimentation reste constant de 15 L/min. Les résultats montrent qu'un taux de rejet peut atteindre 100% [32].

CHAPITRE : III

Généralités sur les complexes métalliques

CHAPTRE III

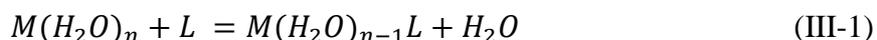
Généralités sur les complexes métalliques

III-Introduction

On oppose généralement un ion complexe à un ion simple, une réaction de formation de complexe correspondra donc à un processus au cours duquel un ion simple est transformé en ion complexe.

Il n'existe réellement d'ions libres qu'en phase gazeuse à haute température. Dans les solutions de sels métalliques, les ions sont toujours solvatés, les molécules de solvant pouvant être toutefois plus ou moins solidement liées à l'ion central. La gaine de solvant constitue une partie très importante de l'ion métallique en solution et il convient de noter que l'énergie de solvation de nombreux cations est de l'ordre de plusieurs centaines de kilocalories.

La formation d'un complexe correspond donc au remplacement d'une ou de plusieurs molécules de solvant par d'autres groupes d'atomes, et la complexation d'un ion métallique en solution aqueuse s'exprime par l'équation suivante :



L pouvant être une molécule ou un ion chargé. D'autres groupes L peuvent remplacer progressivement les groupes aqua restants, jusqu'à la formation du complexe ML_n [36].

D'une importance considérable dans un grand nombre de phénomènes biologiques, les réactions de complexation sont largement utilisées en chimie pour titrer certaines solutions, extraire les constituants d'un mélange, modifier ou masquer les propriétés physique ou chimique d'un corps [33].

III – 1 – Equilibres de complexation et stabilité des complexes

III – 1 – 1 – Lois générales de l'équilibre

a – Loi d'action de masse

En chimie, tous les calculs des concentrations à l'équilibre sont basés sur la loi d'action de masse. Sous sa forme la plus élémentaire cette loi implique que, pour une réaction de complexation :



Les concentrations des constituants en solution à l'équilibre sont reliées par l'équation suivante:

$$K_{M_m L_n} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n} \quad (\text{III-3})$$

Où les termes entre crochets désignent les concentrations en moles par litre de solution et $K_{M_m L_n}$ est une constante appelée constante de stabilité [34]. $[M_m L_n]$ = concentration du complexe, $[M]$ = concentration du cation, $[L]$ = concentration du ligand.

Cette expression n'est cependant pas satisfaisante du point de vue thermodynamique. D'après les mêmes principes qui ont permis de l'établir, cette loi n'est valable que si les constituants individuels ont des potentiels chimiques définis, c'est-à-dire des structures définies. Pour des molécules non chargées, cette hypothèse correspond à la réalité, approximativement au moins puisque l'état des molécules dissoutes n'est pas très sensible aux légères modifications de la nature du milieu. Par contre, l'état d'un ion chargé en dépend assez largement. Comme les ions nus n'existent pas en solution, il y aura interaction des ions avec le solvant, et avec les autres ions présents. Il se forme des gaines de solvant, des nuages d'ions et des paires d'ions, processus dépendant des concentrations des ions et des dipôles en solution. Un ion dissous dans l'eau à dilution «infinie» n'est entouré que de molécules d'eau ; une telle solution constitue un état idéal impossible à atteindre, mais il représente l'état standard auquel se réfère la thermodynamique lorsqu'elle établit la loi d'action de masse.

A dilution «finie», la constante s'exprimant en fonction des concentrations n'est plus véritablement une constante et il faut multiplier toutes les concentrations par des «coefficients d'activités» pour obtenir la constante thermodynamique. Cette correction est fonction des concentrations de tous les ions chargés en solution et l'on utilise couramment la notion de *force ionique* pour tenir compte de cet effet [34].

La force ionique μ est définie par l'équation :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (\text{III-4})$$

Où c_i représente la concentration d'un ion individuel et z_i sa charge.

Pour décrire quantitativement la concentration effective des ions qui participent à un équilibre à force ionique donnée, on utilise le terme a , appelé activité, qui pour l'espèce i est défini par :

$$a_i = \gamma_i [i] \quad (\text{III-5})$$

Où a_i est l'activité de l'espèce i , $[i]$ sa concentration molaire et γ_i son coefficient d'activité (quantité sans dimension). Le coefficient d'activité et l'activité de i , varient avec la force ionique. Ce qui nous amène à distinguer deux cas :

- À force ionique modérée, $\gamma_i < 1$ et $a_i < [i]$ et les ions agissent comme si leur concentration était faible.
- Dans les solutions très diluées ou la force ionique est minimale ($\mu \rightarrow 0$), $\gamma_i \rightarrow 1$ et $a_i \rightarrow [i]$ [35,36].

En résumé, trois espèces de constantes d'équilibre peuvent être distinguées :

- a) *Constante d'activité* : tous les termes des équations d'équilibre sont exprimés en activité : elles sont donc relatives à une force ionique nulle. Si l'on désire connaître les concentrations, il faut faire intervenir les coefficients d'activité ; les corrections seront assez importantes et, en règle générale, elles ne pourront pas être négligées.
- b) *Constantes de concentration* : (appelées aussi « constantes apparentes » ou « constantes stœchiométriques » ou « quotients de concentration »). Tous les termes des équations d'équilibre sont exprimés en concentrations, c'est-à-dire en moles par litre. Une constante de concentration est valable seulement pour une force ionique donnée (très souvent $\mu = 0.1$).
- c) *Constantes mixtes* : (des acides et des bases). Tous les termes des équations d'équilibre sont exprimés en concentration exceptés ceux qui concernent les ions hydrogènes et les ions hydroxydes qui sont exprimés, en activité. Une constante mixte n'est valable qu'à une force ionique donnée, par exemple $\mu = 0.1$ [34].

b- Complexes mixtes

Nous envisagerons la notion de complexe mixte dans un sens très large en considérant comme mixte tout complexe contenant deux ou plusieurs cations ou coordinats différents (en plus de groupement aqua).

Sous cet angle, nous pouvons considérer comme complexes mixtes les complexes hydrogénés ou hydroxydes, et la résolution mathématique des équilibres, faisant intervenir ces espèces, peut être appliquée à toute réaction secondaire analogue [35].

III – 1 – 2– Facteurs influençant stabilité des complexes

a – Aptitude des métaux à se complexer

Il est difficile de formuler des règles générales, ou des échelles de force pour la stabilité des complexes puisque beaucoup d'exceptions aux règles existent. Toutefois, certaines classifications peuvent être faites afin de nous aider à prédire ce qui pourrait avoir lieu en solution aqueuse [37].

Les cations métalliques de classe A, ayant la configuration des gaz nobles et incluant les métaux alcalins, Na^+ et K^+ ; les métaux alcalino-terreux, Mg^{2+} et Ca^{2+} ; et d'autres ions comme Al^{3+} et Si^{4+} coordonnent préférentiellement avec les ligands contenant l'oxygène comme donneur d'électrons, comme les carbonates, les hydroxydes et les borates [34,37].

Les cations métalliques de classe B, ayant leurs sous-couches d complètement remplies et incluant principalement les cations Cu(I) , Ag(I) et Au(I) forment des complexes d'autant plus stables que le métal est plus noble et que l'atome donneur est moins électronégatif [38]. Par exemple Cd^{2+} et Hg^{2+} forment des complexes très stables avec les ions iodures et cyanures

Les cations métalliques de transition avec des sous couches d incomplètes forment la classe C, et possèdent les deux tendances caractéristiques des classes A et B. La série la plus étudiée dans cette classe est celle des métaux divalents Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn et les résultats ont montré que la stabilité des complexes pour cette série augmente progressivement et atteint un maximum pour le cuivre. La tendance des métaux divalents de cette classe à se complexer est particulièrement marquée avec l'azote, le carbone ou le soufre comme atome donneur, mais elle est moins forte avec l'oxygène. Co(II) par exemple, qui ressemble beaucoup plus dans sa tendance à former des complexes aux métaux de la classe B [34].

b – Aptitude des coordinats à former des complexes

Les ligands diffèrent aussi dans leur capacité à former des complexes stables. Les ligands phosphates, hydroxydes et carbonates sont des exemples des agents complexants puissants, tandis que les ions perchlorates, ClO_4^- , et nitrates, NO_3^- , considérés comme des bases faibles montrent une très faible tendance à former des complexes [37].

L'analyste s'intéresse tout particulièrement aux réactifs à très fort pouvoir complexant. Cette propriété est très importante si le réactif doit servir à un dosage ou à un masquage. Les agents complexants les plus forts sont ceux qui sont multidentés et qui forment des cycles à cinq et à six chaînons particulièrement stables. Par exemple les complexes d'EDTA (Y^{4-}) et de la phénantroline, avec des cycles à cinq chaînons, sont plus stables que ceux formés par les carbonates et les sulfates avec des cycles à quatre chaînons [34,37].

Les bons agents chélatants multidentés de ce type sont des molécules contenant à la fois de l'oxygène et de l'azote, comme atomes donneurs ; en se basant surtout sur des considérations de structure, Schwarzenbach a montré pourquoi l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) conduisait à des complexes extraordinairement stables [34].

L'EDTA chélate de très nombreux ions métalliques (environ cinquante). Il donne des chélates octaédriques présentant six sites de coordination par molécule d'ion et par molécule d'EDTA (*Figure III-1*). La *Figure III-1* montre bien que l'ion métallique se trouve enserré comme dans de multiples pinces [38].

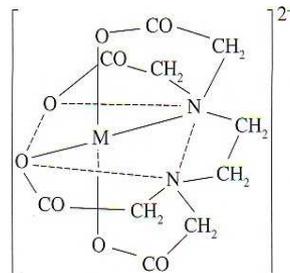


Figure III-1 : Structure octaédrique d'un chélate métal-EDTA (exemple d'un métal bivalent) [38].

Le *tableau III-1* donne quelques valeurs de logarithmes décimaux de constantes de stabilité à force ionique 0.1 mol.l^{-1} :

Tableau III-1 : Logarithmes décimaux des constantes de stabilité (pK)métal-EDTA à 20 °C et à force ionique 0.1 mol.l⁻¹[38].

Cation	pK	Cation	pK	Cation	pK
Mg ²⁺	8.7	Zn ²⁺	16.7	Ag ⁺	7.3
Ca ²⁺	10.7	Cd ²⁺	16.6	Li ⁺	2.8
Mn ²⁺	13.8	Hg ²⁺	21.9	Na ⁺	1.7
Fe ²⁺	14.3	Pb ²⁺	18		
Co ²⁺	16.3	Al ³⁺	16.3		
Ni ²⁺	18.6	Fe ³⁺	25.1		
Cu ²⁺	18.8	Th ⁴⁺	23.2		

Ces constantes sont pour la plupart très élevés. Ceci n'est pas étonnant. On retrouve dans ces complexes tous les facteurs de stabilité des chélates, énoncés par Schwarzenbach, il a également montré qu'il n'est guère possible d'espérer synthétiser des agents complexants beaucoup plus puissants. Il est vrai que nombre de complexes métalliques de l'acide diamino-1,2 cyclohexanetetraacétique (DTCA) ont des constantes de stabilité un peu plus élevées que les complexes de l'EDTA mais ce fait ne suggère pas de voie vraiment nouvelle dans la recherche d'agents chélatants. L'introduction d'atome d'oxygène dans la chaîne, sous forme de fonction éther, entre les atomes d'azote de l'EDTA, peut produire de nouveaux centres de coordination, mais un tel oxygène n'est que faiblement basique et on ne peut donc s'attendre qu'à une faible augmentation du pouvoir complexant [34].

III – 1– 3 – Constantes conditionnelles

a – Définitions

L'effet des variations de la force ionique sur un équilibre est cependant souvent faible comparativement à celui des différentes réactions secondaires. Ces dernières produisent des composés dont on ne tient pas compte dans les schémas de base des procédés analytiques et la considération de toutes ces réactions perturbatrices peut conduire à des expressions compliquées. Les réactions parasites habituelles proviennent des ions hydrogène, des ions hydroxyde, des substances tampon, des agents masquants et des ions métalliques perturbateurs.

Dans le domaine de traitement des eaux où on a pour but de récupérer le maximum de métaux lourds, on cherche à connaître la répartition de ces derniers dans toutes les espèces existantes en solution à l'équilibre. Par exemple en dosant du cobalt avec de l'EDTA, on désire savoir dans quelles proportions les deux constituants ont réagi, mais aussi les quantités des

différentes formes sous lesquelles le cobalt et l'EDTA se trouvent à l'équilibre (sous forme d'ions libres, ou de complexes, ou de complexes hydroxydes). De même, en précipitant un métal sous forme d'un sel peu soluble, on cherche à connaître la quantité totale de métal restant en solution.

Pour simplifier les calculs, Schwarzenbach a introduit une constante apparente en complexométrie. cette notion est utilisée pour calculer l'influence de toute une série de réactions secondaires : réaction de formation des complexes acides de l'agent complexant et les réactions secondaires de l'ion métallique présent avec les hydroxydes, le terme de « constante conditionnelle » a été introduit pour rappeler que cette grandeur n'est pas constante mais elle dépend des *conditions* expérimentales [34].

Pour préciser la nature de la constante conditionnelle, nous considérons la réaction de complexation :



Il faut noter, que les constantes conditionnelles peuvent être utilisées non seulement pour les équilibres de formation de complexes, mais aussi pour les équilibres de neutralisation, de précipitation et de réactions redox.

L'équilibre précédent est défini par l'expression :

$$[ML]/[M][L] = K_{ML} \quad (\text{III-7})$$

Où K_{ML} est la constante de stabilité.

Pour conserver à l'équation d'équilibre sa forme simple, tout en considérant l'influence de toutes les réactions secondaires auxquelles prennent part M et L, nous définirons une nouvelle constante :

$$K' = K_{M'L'} = [ML]/[M'][L'] \quad (\text{III-8})$$

Dans cette expression, $[M']$ désigne non seulement la concentration de l'ion métallique libre mais aussi celle de tout le métal en solution n'ayant pas réagi avec l'agent complexant.

$$[M'] = [M] + [M(OH)] + [M(OH)_2] + \dots \quad (\text{III-9})$$

De même, $[L']$ désigne non seulement la concentration du ligand libre mais encore les concentrations de toutes les formes d'agent complexant non liée au métal.

$$[L'] = [L] + [LH] + [LH_2] + \dots \quad (\text{III-10})$$

K' est la *constante conditionnelle*. Il est souvent préférable de ne pas affecter de l'exposant «prime» à la constante elle-même, mais à ses indices. Ainsi, $K_{M'L'}$ indique que l'on tient compte des réactions parasites de l'ion métallique et du coordinaat [34].

Si, par exemple le zinc est dosé par l'EDTA (H_4Y) en solution tamponnée par l'ammoniaque, NH_3 et OH^- entreront en réaction secondaire avec Zn, et H avec Y ; $[Zn']$ et $[Y']$ symbolisent alors :

$$[Zn'] = [Zn] + [Zn(NH_3)] + \dots + [Zn(NH_3)_4] + [ZnOH^+] + \dots + [Zn(OH)_4^{2-}] \quad (\text{III-11})$$

$$[Y'] = [Y] + [HY] + [H_2Y] + [H_3Y] + [H_4Y] \quad (\text{III-12})$$

La constante conditionnelle donne alors la relation entre les quantités qui intéressent effectivement l'analyste : la concentration du produit formé $[ML]$, la concentration totale du métal non complexé $[M']$ (en considérant la réaction principale), et la concentration totale du coordinaat non complexé $[L']$. Cette définition montre qu'une constante conditionnelle n'est pas une constante véritable mais qu'elle dépend des conditions expérimentales, et tout particulièrement des concentrations des autres espèces présentes en solution [34].

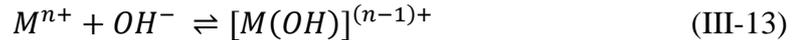
L'influence des réactions secondaires se traduit donc seulement par un changement de la valeur numérique de la «constante conditionnelle ($\alpha_{L(H)}$) ». Dans l'exemple donné plus haut la valeur de $K_{Zn'Y'}$ sera fixée (à température constante) par le pH et la concentration de l'ammoniac en solution [34].

b – Complexes acides et basiques

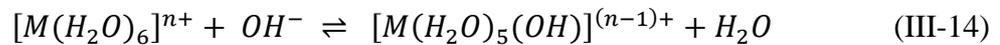
L'influence des ions hydrogènes sur la formation des complexes peut être étudiée en raisonnant sur $\alpha_{L(H)}$. Les ions hydroxydes réagissent avec les ions métalliques de façon analogue et il faut tenir compte de ces réactions secondaires très fortement perturbatrices. Dans son travail journalier, l'analyste utilise des solutions contenant des ions métalliques et des ions hydroxydes et il est important de connaître la nature et les effets des réactions entre ces espèces ioniques [34].

Les complexes hydroxydes résultent de l'hydrolyse des ions métalliques, inéluctables en milieu aqueux. L'hydrolyse des ions métalliques peut être définie de deux façons différentes d'ailleurs équivalentes [38].

Selon un premier point de vue, elle peut être considérée, comme résultant de la réaction de l'anion hydroxyde OH^- avec un ion métallique pour donner le complexe hydroxo correspondant selon :

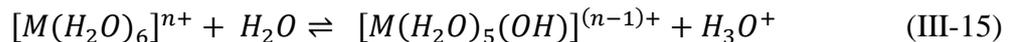


En réalité, c'est le complexe 'aqua' qui subit cette réaction. Dans le cas d'un complexe octaédrique, elle s'écrit :



Il peut se produire plusieurs substitutions successives par l'anion hydroxyde. Cette façon de définir l'hydrolyse permet de la considérer comme résultant d'un phénomène de complexation. Il s'agit bien là, en effet, de la substitution d'une molécule d'eau du complexe 'aqua' par le ligand 'hydroxo'.

Selon un deuxième point de vue, l'hydrolyse d'un cation métallique résulte de l'acidité de son complexe 'aqua'. Par exemple, la formation du complexe ci-dessus $[M(H_2O)_5(OH)]^{(n-1)+}$ résulte de l'équilibre [38] :



Quelle que soit la définition adoptée, il apparaît que le phénomène d'hydrolyse de l'ion métallique s'accompagne d'une acidification du milieu [42]. Le *tableau III-2* mentionne des valeurs de constantes de stabilité successives ' β ' ainsi et de produits de solubilité ' K_s ' de quelques complexes 'hydroxo' :

Tableau III-2 : Constantes de stabilité de quelques complexes mononucléaires ‘hydroxo’ et produits de solubilité [34,38,39].

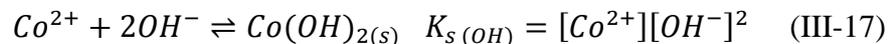
	$\log \beta_1^a$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log K_{s(OH)}^b$
Fe^{3+}	11.0	21.7	--	--	$(Fe(OH)_3)$ -37.9
Al^{3+}	--	--	--	33.3	$(Al(OH)_3)$ -31.6
Cu^{2+}	6.0	14.3	--	--	$(Cu(OH)_2)$ -18.2
Fe^{2+}	4.5	--	--	--	$(Fe(OH)_2)$ -14.7
Mn^{2+}	3.4	--	--	--	$(Mn(OH)_2)$ -12.3
Zn^{2+}	4.5	--	14.4	15.5	$(Zn(OH)_2)$ -15.3
Cd^{2+}	4.3	7.7	10.3	12.0	$(Cd(OH)_2)$ -13.2

^a β_i est la constante d'équilibre de la réaction, $M^{n+} + OH^- \rightleftharpoons M(OH)]^{(n-1)+}$

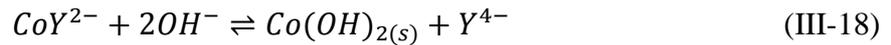
^b K_s est la constante de produit de solubilité, $M(OH)_{n(s)} \rightleftharpoons M^{n+} + n OH^-$

Le phénomène d'hydrolyse peut jouer un rôle considérable lors de la formation de complexes, pour deux raisons. La première se résume en disant qu'il induit une compétition entre le ligand L et les ions ‘hydroxo’ OH^- pour l'ion métallique. La deuxième raison provient du fait que les complexes ‘hydroxo’ peuvent donner lieu à la formation d'hydroxydes et d'oxydes insolubles. Il intervient alors le phénomène supplémentaire de précipitation. On peut parler d'interaction complexation-précipitation. Naturellement, tous ces processus sont sous la dépendance du pH puisqu'ils font intervenir l'existence des complexes ‘hydroxo’ [38].

Si on prend l'exemple de la compétition entre les ions ‘hydroxo’ OH^- et l'EDTA pour la complexation du Cobalt $Co(II)$ en milieu aqueux, on trouve les deux réactions principales dans le milieu [38] :



Et la somme de ces deux réactions nous donne la réaction suivante :



Dont la constante globale est :

$$K = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{CoY}^{2-}][\text{OH}^-]^2} = \frac{[\text{Y}^{4-}][\text{Co}^{2+}]}{[\text{CoY}^{2-}][\text{OH}^-]^2[\text{Co}^{2+}]} = \frac{1}{K_1 K_{s(\text{OH})}} = \frac{10^{-16.3}}{10^{-16.88}} = 10^{-0.58}$$

Donc la constante $K = 0.263$.

Il est vrai que cette constante est inférieure à 1, ce qui conduit à dire que la réaction de complexation est prédominante mais pas suffisamment pour négliger les quantités d'hydroxydes insolubles formés principalement dans des milieux alcalins. Lorsqu'on travaille dans le domaine de traitement des eaux il serait nécessaire de prendre en considération ces quantités formés de complexes hydroxydes ($\text{Co}(\text{OH})_{2(aq)}$) [38].

La réaction d'hydrolyse entre les ions métalliques et les ions hydroxydes peut conduire à des ions basiques mononucléaires ou polynucléaires, ou bien à des hydroxydes métalliques qui peuvent précipiter. Les produits d'hydrolyse de beaucoup de métaux sont polynucléaires, le taux de formation de complexes est fonction non seulement de la concentration du coordinaat et du pH, mais aussi de la concentration totale du métal. Ainsi par exemple pour le Co(II). Les constantes de stabilités sont données dans le *tableau III -1*.

D'autres difficultés surgissent lorsqu'on désire calculer les constantes conditionnelles d'un complexe en fonction du pH. Considérons à nouveau comme exemple le complexe de l'EDTA avec le Cobalt. L'ion Co(II) forme avec l'EDTA (H_4Y) non seulement le complexe CoY^{2-} , mais aussi un complexe acide CoHY^- dont toutes les constantes de stabilité sont connues. Comment ces réactions modifient-elles la valeur de la constante conditionnelle ? Cette question représente un problème général d'un intérêt considérable car de très nombreux métaux et agents complexants donnent des composés analogues. C'est pourquoi nous allons examiner en détail le cas général.

Si l'on doit étudier une propriété particulière d'un complexe ML, la formation simultanée d'un autre complexe, possédant d'autres caractéristiques, modifiera les résultats. Par exemple, une méthode photométrique basée sur la couleur de ML suppose que tout le métal se présente sous cette forme. La formation du complexe MHL est donc une réaction parasite et il faut utiliser un coefficient $\alpha_{ML(H)}$ pour corriger cette interférence. Des considérations analogues s'appliquent si, pour une analyse gravimétrique, on précipite le composé complexe ML. Mais si la réaction entre M et L est utilisée pour un dosage

complexométrique, peu importe si c'est ML, ou MHL ou MOHL qui se forme ; le seul point essentiel est que M et L se combinent dans le rapport 1 : 1. Néanmoins, l'équilibre sera modifié, et il faudra remplacer [ML], dans l'équation de la constante conditionnelle, par :

$$[ML] + [MHL] + \dots \text{ (Ou bien } [ML] + [MOHL] + \dots \text{)}$$

D'après nos précédentes notations, nous écrivons :

$$[(ML)'] = [ML] + [MHL] \quad \text{(III-19)}$$

Où $[(ML)']$ est la somme des concentrations de toutes les espèces contenant M et L dans le rapport molaire 1 : 1. Il en résulte que

$$\alpha_{ML(H)} = [(ML)']/[ML] = 1 + [H^+]K_{MHL}^H \quad \text{(III-20)}$$

Où K_{MHL}^H est la constante de protolyse de MHL définie par :

$$K_{MHL}^H = [MHL]/[ML][H^+] \quad \text{(III-21)}$$

En considérant toutes les réactions secondaires où interviennent ML, M et L, la constante conditionnelle est égale à :

$$K_{M'L'(ML)'} = (\alpha_{ML}/\alpha_M \alpha_L) K_{ML} \quad \text{(III-22)}$$

En d'autres termes, on peut calculer la constante conditionnelle d'une manière analogue à celle indiquée plus haut. On doit seulement faire intervenir un troisième coefficient, en plus des deux précédents. α_{ML} augmente la valeur de la constante conditionnelle tandis que α_M et α_L la diminuent.

On peut traiter de la même façon la formation d'un complexe basique. La constante K_{ML} est multipliée par $\alpha_{ML(OH)}$ défini par :

$$\begin{aligned} \alpha_{ML(OH)} &= [(ML)']/[ML] = ([ML] + [MOHL])/[ML] \\ &= 1 + [OH^-] K_{MOHL}^{OH} \end{aligned} \quad \text{(III-23)}$$

Où :

$$K_{MOHL}^{OH} = [MOHL]/[ML][OH^-] \quad \text{(III-24)}$$

Les complexes renfermant plus d'un ion hydroxyde nécessitent l'introduction de termes supplémentaires dans l'équation (III-23).

On peut calculer la constante conditionnelle de NiY^{2-} dans différentes conditions, grâce au raisonnement précédent. C'est ainsi que l'on obtient les courbes représentées sur la *Figure III.2*

On constate que la constante conditionnelle pour le nickel atteint sa valeur maximale pour une solution à $pH = 9$ et ceci en négligeant la formation du complexe $Ni(OH)_2_{aq}$ [34].

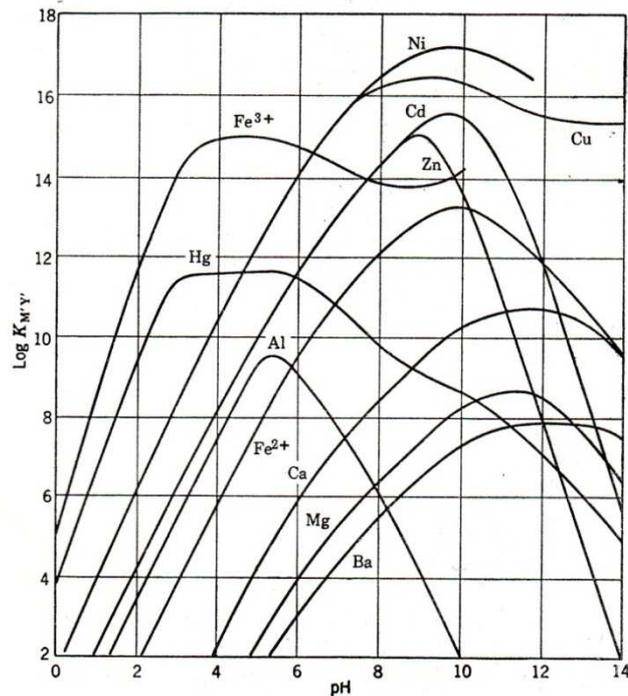


Figure III-2: Constantes de stabilité conditionnelles, $K_{M'Y'(MY)'}'$, de différents complexes métalliques de l'EDTA en fonction du pH (en négligeant la formation du $Ni(OH)_{2aq}$ pour Ni) [34].

III – 1-4- Rétentions des cations métalliques par complexation-ultrafiltration

La masse atomique des cations métalliques étant faible, ils ne peuvent être retenus par une membrane d'ultrafiltration. Cependant, Michaels a proposé pour la première fois en 1968 de les complexer par des polymères hydrosolubles que l'on peut séparer par la suite par ultrafiltration. Ce procédé est maintenant connu sous le nom d'ultrafiltration assistée. Pour réaliser au mieux cette opération, il est nécessaire de respecter un certain nombre de critères :

- le poids moléculaire de la macromolécule doit être supérieur au seuil de coupure de la membrane,
- la macromolécule doit être un bon complexant de l'ion métallique à traiter,

- les conditions opératoires (pH, concentration, température, force ionique) doivent être favorables à la complexation [40].

III-1-4-1- Choix du ligand

Outre les paramètres que nous venons de citer, d'autres considérations guident le choix du ligand [40].

III-1-4-2- Solubilité

Pour que la complexation puisse être réalisée dans de bonnes conditions, le macroligand doit être soluble dans l'eau. Ce paramètre peut être favorisé en réalisant des greffages de groupements hydrophiles (acides carboxyliques, groupements amines) [40].

III-1-4-3- Stabilité

La mise en œuvre du procédé nécessite par ailleurs une bonne reproductibilité des expériences, conditionnées en partie par la stabilité de la molécule organique [40].

III-1-4-4- Capacité de complexation – pouvoir complexant

La capacité de complexation, définie comme le nombre de groupement complexants par gramme de polymère, doit être aussi élevée que possible pour éviter les fortes concentrations massiques. De même, le choix du macroligand est influencé par le pouvoir complexant, c'est-à-dire la capacité des groupements fonctionnels à former de fortes liaisons métal-ligand [40].

III-1-4-5- Aspect économique

Le développement du procédé à l'échelle industrielle exige d'autre part un prix de revient acceptable. Les polymères d'origine naturelle, et notamment ceux qui proviennent des sous produits de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la pêche sont donc particulièrement intéressants [40].

III – 1-5- Les ligands

III – 1-5- 1-Classification des ligands

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes telles que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec le centre métallique. On distingue les ligands unidentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac (NH_3))

et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le cation métallique. Ils sont classés en plusieurs catégories :

- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique),
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique),
- les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique),
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique),
- les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique),
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont moins communs [41].

III – 1-5- 2-Les ligands chélatants

Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Dans l'exemple ci-dessous, les deux azotes du ligand 1,2-diaminoéthane (= éthylènediamine, en abréviation) se lient au métal. Le ligand forme donc un anneau chélatant à cinq membres.

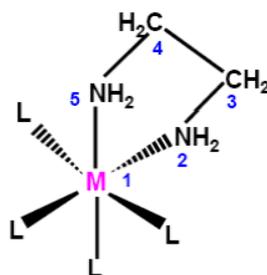


Figure III-3: Complexe d'un ligand chélate [35].

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants [41].

III – 1-5- 3-Les ligands pontants

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Dans le di-hydroxo bis (tétraaquofer(III)), aussi appelé octoaquo-di-hydroxo-difer(III), (figure III-4), deux ligands hydroxyles font le pont entre deux cations métalliques [41].

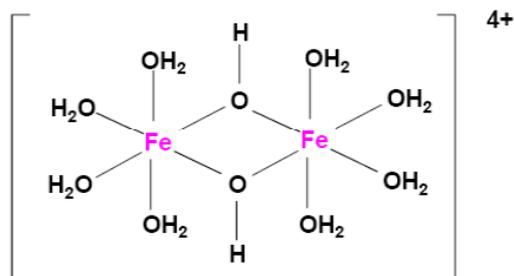


Figure III-4: Complexe avec un ligand ponté (OH) [41].

Les ligands ponts les plus courants sont : OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NH_2^- [41].

III – 1-5- 4-Les ligands ambidentés

Un ligand ambidenté a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères de structure, citons comme exemple les ligands : CN^- , CO , SCN^- , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (diméthylsulfoxyde = DMSO), $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (diméthylformamide = DMF).

Ces ligands prennent un nom différent suivant l'atome par lequel ils sont liés [41].

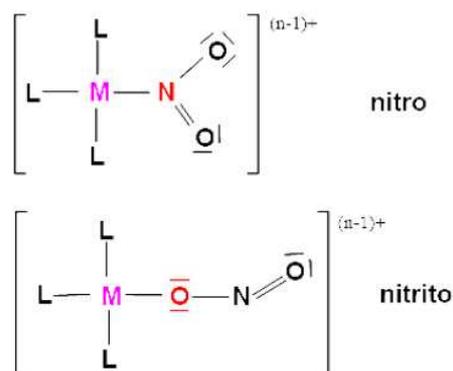


Figure III-5 : Complexe avec ligand ambidenté [41].

Aussi il y a des ligands qui peuvent se lier au métal par un atome d'oxygène ou par l'atome d'azote. Ce ligand se nomme « nitro » s'il est lié par l'atome d'azote et « nitrito » s'il est lié par un atome d'oxygène [41].

III – 1-6- Influence de la nature des cations et des ligands sur la stabilité des complexes

A la fin des années 1950, a été proposé une classification empirique des ions métalliques selon trois groupes : classes A, B et « frontière » (en anglais : «borderline»). Cette classification est basée sur l'affinité de ces ions pour des ligands possédant des atomes donneurs des groupes V (N, P), VI (O, S) et VII (halogènes) [42].

Les classes A et B correspondent à la notion d'acides respectivement durs (A) et mous (B) de Pearson. Les métaux de la classe A forment des complexes plus stables avec les atomes donneurs localisés au sommet des colonnes V, VI et VII, le contraire étant observé pour les métaux de la classe B.

D'une manière générale, les métaux A sont fortement électropositifs et forment des liaisons à forte composante électrostatique avec des ligands possédant des atomes donneurs fortement électronégatifs, d'où l'émergence de la tendance de stabilité : $F > Cl > Br > I$.

En revanche, les cations de la classe B sont moins électropositifs et forment plutôt des liaisons covalentes avec des atomes donneurs peu électronégatifs, d'où la tendance de stabilité inverse: $I > Br > Cl > F$.

La classification de quelques cations métalliques est donnée dans le tableau (III-3)

Lorsque qu'il y a interaction entre deux partenaires dont l'un est dur et l'autre mou, celle-ci est faible et les complexes résultants sont peu stables.

Une interaction entre un métal mou peu électropositif et un ligand mou peu électronégatif maximise la contribution covalente et produit des complexes stables. Un exemple intéressant est la protection des cellules contre certains ions métalliques toxiques comme Cd(II), Hg(II), Pb(II) et Tl(I), tous des ions mous, par des protéines contenant plusieurs groupes sulfurés, les Métallothionéines (voire tableau (III-3)) [42].

Tableau III-3 : Classification des cations métalliques [43].

La classe	Les cations	Tendance de stabilité des ligands
A(durs)	H^+, Li^+, Na^+, K^+ $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}$ $Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}$ Ln^{3+} Ti^{4+}, Sn^{4+}	$I < Br < Cl < F$ $Te < Se < S < O$ $Sb < As < P < N$
Frontière	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}$	
B(mous)	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^{2+}, Tl^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, Tl^{3+}$	$N < < P < As < Sb$ $O < < S = Se = Te$ $F < Cl < Br < I$

Les cations durs forment des complexes stables avec des ligands durs. Souvent, la stabilité des complexes augmente avec la basicité de Bronsted des ligands. Alors que les cations mous forment des complexes stables avec des ligands mous.

On peut résumer la relation entre stabilité des complexes, la nature des cations et ligands dans le tableau (III-4) suivant :

Tableau - III -4 : Stabilité des complexes [42].

	Ligands durs	Ligands mous
Cation durs (A)	Complexes stables	Complexes peu stables
Cation mous (B)	Complexes peu stables	Complexes stables

CHAPITRE : IV

Modélisation des équilibres de complexation

CHAPITRE IV

Modélisation des équilibres de complexation

IV – 1 – Introduction

Le travail effectué dans cette partie consiste à établir les bilans de matière des différents constituants, à savoir les cations métalliques considérés et le ligand dans le milieu réactionnel; la résolution des équations obtenues permet d'optimiser les conditions des réactions principales du cobalt et du nickel avec l'EDTA (pH, composition du mélange initial). Le but principal est donc de connaître les différentes proportions des cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+}) et du ligand existant à l'équilibre, ainsi que les quantités des autres formes surtout de cobalt et de nickel qui peuvent exister (sous forme d'ions libres, de complexes, ou d'hydroxydes), afin d'augmenter le rendement de la réaction principale de complexation, L'outil numérique utilisé est le langage MATLAB. Les paramètres d'entrée du programme sont le pH et la composition des mélanges initiaux (Cobalt, EDTA), (Nickel, EDTA).

En résumé, l'étude menée dans ce chapitre se divise en trois étapes principales :

- l'influence de la composition du mélange initial sur les équilibres acido-basiques de l'EDTA,
- l'étude de l'influence du pH sur la formation des différents complexes.
- l'optimisation de l'excès de l'agent complexant, afin de minimiser l'influence des réactions secondaires.

IV –2 – Equilibres de complexation

Les réactions de complexation sont utiles dans un grand nombre d'applications industrielles, telles que la production à grande échelle de métaux réducteurs, le traitement des surfaces par voie humide ou encore le traitement des minerais en vue d'en extraire les métaux. Ces mêmes réactions sont aussi très utiles en chimie analytique, soit pour réaliser des séparations, soit encore pour masquer les espèces qui

interfèrent au cours des déterminations quantitatives. La maîtrise des réactions de complexation s'appuie sur une bonne compréhension de la nature des liaisons complexes et des équilibres associés aux réactions correspondantes. Une méthode systématique de calcul permet d'accéder à la répartition des espèces dans un milieu donné. En l'absence de complications dues par exemple à des réactions parasites dont le déroulement est mal connu, cette approche permet d'une part de mieux comprendre les phénomènes et d'autre part de prévoir le comportement des systèmes[44].

L'étude de l'équilibre de complexation consiste à estimer les concentrations à l'équilibre, des différentes espèces présentes dans le milieu de cette réaction et leurs influences sur la formation et la stabilité des complexes. Des espèces autres que le métal et l'agent complexant entrent dans des réactions secondaires qui consomment des quantités soit du métal soit de l'agent complexant (comme les équilibres acido-basiques de l'EDTA ou encore les hydroxydes de Cobalt et de Nickel qui se forment surtout à des pH élevés). Dans notre présente étude nous ne considérons que les protons (H^+) et les ions Hydroxydes OH^- , donc le principal facteur qui va influencer l'équilibre de notre réaction de complexation sera le pH du milieu.

IV – 2 – 1 – Cas du cobalt

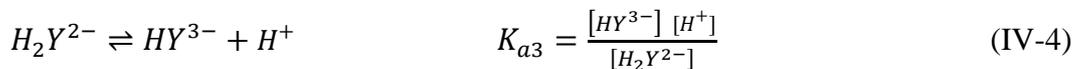
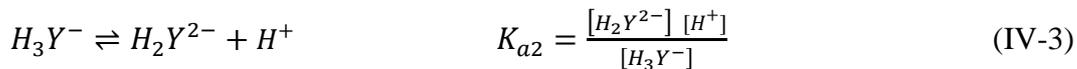
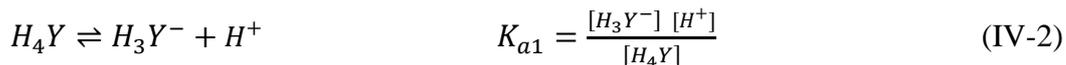
La réaction de complexation du cobalt avec l'EDTA s'écrit par :

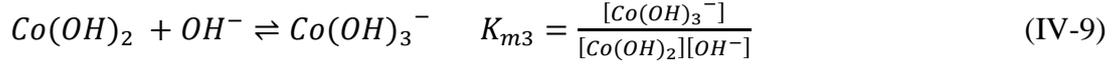
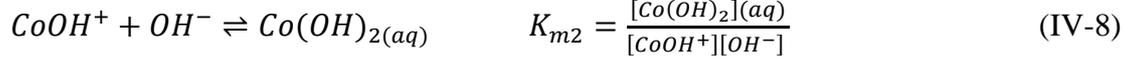
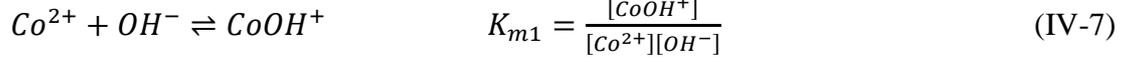
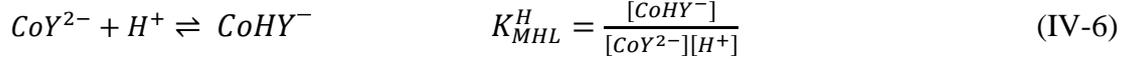
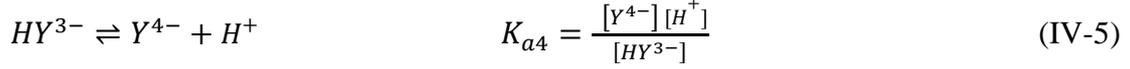


Avec une constante de stabilité :

$$K_1 = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][Y^{4-}]} \quad (IV-1)$$

Les réactions acido-basiques de l'EDTA et du cation peuvent être présentées par les équations suivantes [36] :





K_{a_i} : Constantes d'acidité,

K_{MHL}^H , K_{m1} , K_{m2} et K_{m3} : Constantes de formation des complexes $CoHY^-$, $CoOH^+$, $Co(OH)_2(aq)$ et $Co(OH)_3^-$ respectivement.

L'estimation des concentrations des différentes espèces dans le milieu de complexation revient à résoudre le système non linéaire composé des équations suivantes :

1- Les bilans de masse :

$$[Y^{4-}] + [CoY^{2-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] + [CoHY^-] = [Y^{4-}]_0$$

$$[Co^{2+}] + [CoY^{2-}] + [Co(OH)^+] + [Co(OH)_2(aq)] + [CoHY^-] + [Co(OH)_3^-] = [Co^{2+}]_0$$

2- Les constantes de formation des complexes et de dissociation de l'EDTA :

$$K_1 = \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][Y^{4-}]} ; K_{MHL}^H = \frac{[CoHY^-]}{[CoY^{2-}][H^+]} ; K_{m1} = \frac{[CoOH^+]}{[Co^{2+}][OH^-]}$$

$$K_{m2} = \frac{[Co(OH)_2(aq)]}{[CoOH^+][OH^-]} ; K_{m3} = \frac{[Co(OH)_3^-]}{[Co(OH)_2][OH^-]} ; K_{a1} = \frac{[H_3Y^-][H^+]}{[H_4Y]} ; K_{a2} = \frac{[H_2Y^{2-}][H^+]}{[H_3Y^-]} ;$$

$$K_{a3} = \frac{[HY^{3-}][H^+]}{[H_2Y^{2-}]} ; K_{a4} = \frac{[Y^{4-}][H^+]}{[HY^{3-}]} .$$

IV – 2 – 2 – Cas du nickel

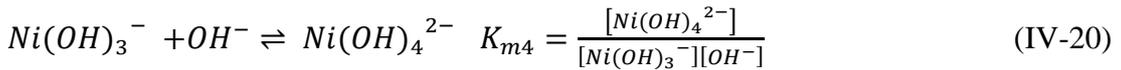
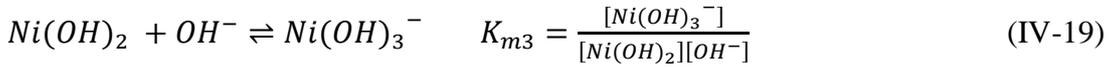
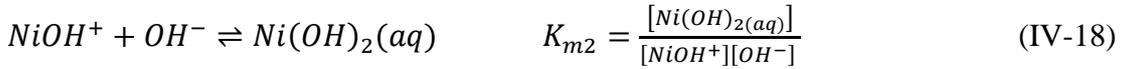
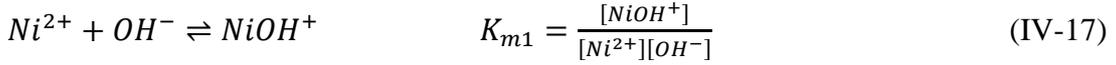
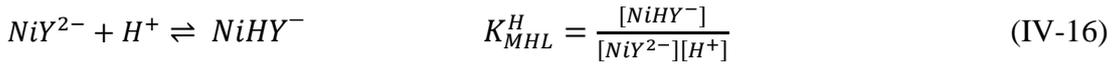
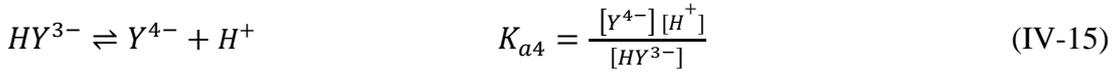
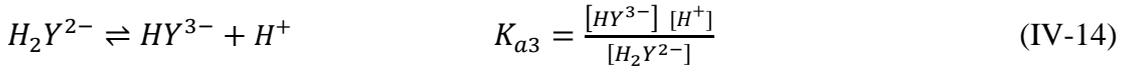
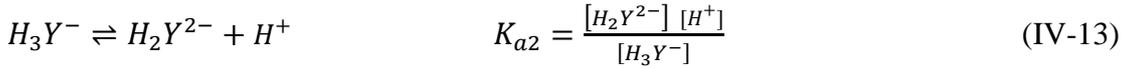
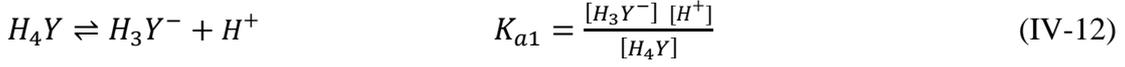
On procède de la même manière que dans le cas du cobalt, la réaction de complexation du nickel avec l'EDTA est donnée par :



Avec une constante de stabilité :

$$K_1 = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} \quad (IV-11)$$

Les réactions acido-basiques de l'EDTA et du cation peuvent être présentées par les équations suivantes [36] :



K_{MHL}^H , K_{m1} , K_{m2} , K_{m3} et K_{m4} : Constantes de formation des complexes $NiHY^-$, $NiOH^+$, $Ni(OH)_2(aq)$, $Ni(OH)_3^-$ et $Ni(OH)_4^{2-}$ respectivement.

- Bilans de masse :

$$[Y^{4-}] + [NiY^{2-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] + [CoHY^-] = [Y^{4-}]_0$$

$$\begin{aligned} [Ni^{2+}] + [NiY^{2-}] + [Ni(OH)^+] + [Ni(OH)_2(aq)] + [NiHY^-] + [Ni(OH)_3^-] + [Ni(OH)_4^{2-}] \\ = [Ni^{2+}]_0 \end{aligned}$$

La résolution des équations non-linéaires ainsi obtenues a été faite à l'aide du logiciel MATLAB 7.7, en réduisant par substitution le système aux équations

polynomiales et en calculant les valeurs propres des matrices compagnons de ces polynômes.

IV- 3 – Influence de la concentration initiale du ligand EDTA sur ses équilibres acido-basiques dans le milieu de complexation

IV – 3 – 1 – Cas du ligand EDTA, Cobalt

l'EDTA est un tétra acide, il donnera naissance à quatre couples ou équilibres acido-basiques (H_4Y/H_3Y^- , H_3Y^-/H_2Y^{2-} , H_2Y^{2-}/HY^{3-} , HY^{3-}/Y^{4-}) avec quatre constantes de dissociation ($K_{a1}=10^{-2.07}$, $K_{a2}=10^{-2.75}$, $K_{a3}=10^{-6.24}$, $K_{a4}=10^{-10.34}$) et cinq domaines de prédominance délimités par quatre valeurs de pKa ($pK_{a1}=2.07$, $pK_{a2}=2.75$, $pK_{a3}=6.24$, $pK_{a4}=10.34$) [34].

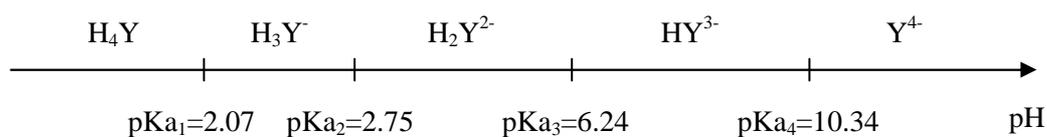


Figure IV- 1 : Domaines de prédominance des cinq espèces de l'EDTA [34].

Les équilibres acido-basiques du tétra acide EDTA sont fortement influencés par la présence des autres équilibres existants dans le milieu de complexation du cobalt (formation des complexes Co-EDTA, formation des Hydroxydes de cobalt...). Ces équilibres consomment une partie de l'EDTA et déplacent les équilibres acido-basiques.

La variation de la concentration initiale en EDTA utilisée pour la complexation du cobalt (Co II) reste aussi à l'origine de la variation importante des concentrations de ses cinq formes à l'équilibre puisque ces dernières sont liées par les constantes d'acidité (K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} , K_{a4}) Comme le montrent les figures suivantes de la répartition de l'EDTA en fonction du pH pour différents mélanges initiaux (Cobalt, EDTA).

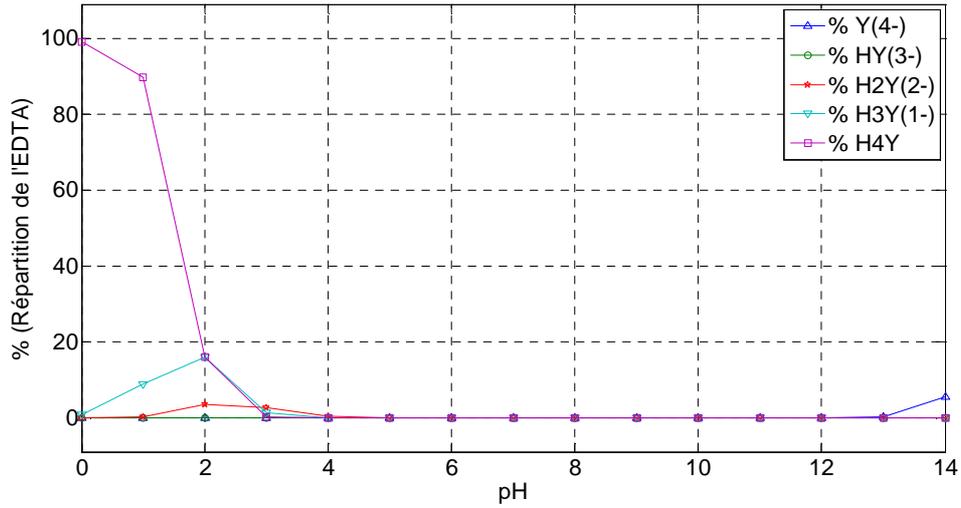


Figure IV-2 : Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisé dans la complexation du Cobalt (Co II) pour un mélange initial équimolaire

$$([Y^{4-}]_0 = 5.10^{-4}M, [Co^{2+}]_0 = 5.10^{-4}M).$$

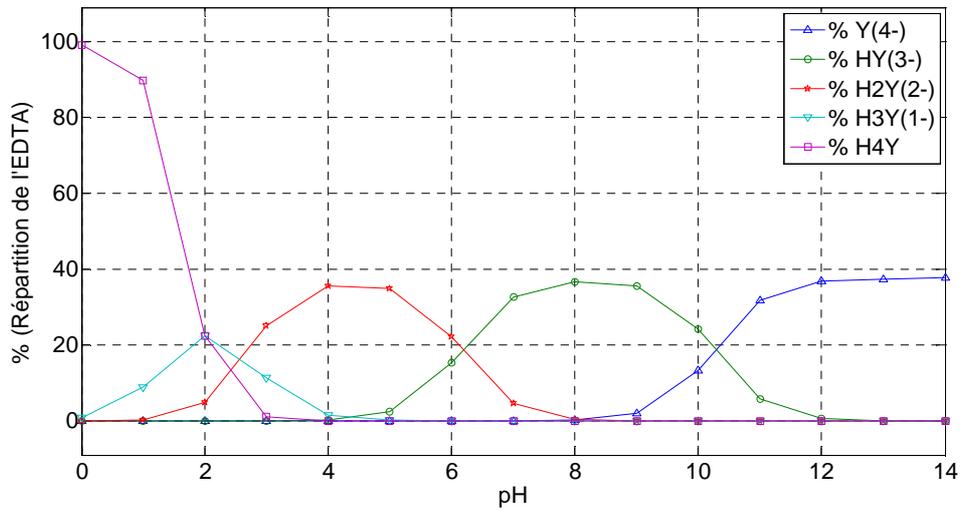


Figure IV-3: Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisé dans la complexation du Cobalt (Co II) pour un mélange initial $[Y^{4-}]_0 = 8.10^{-4}M,$

$$[Co^{2+}]_0 = 5.10^{-4}M).$$

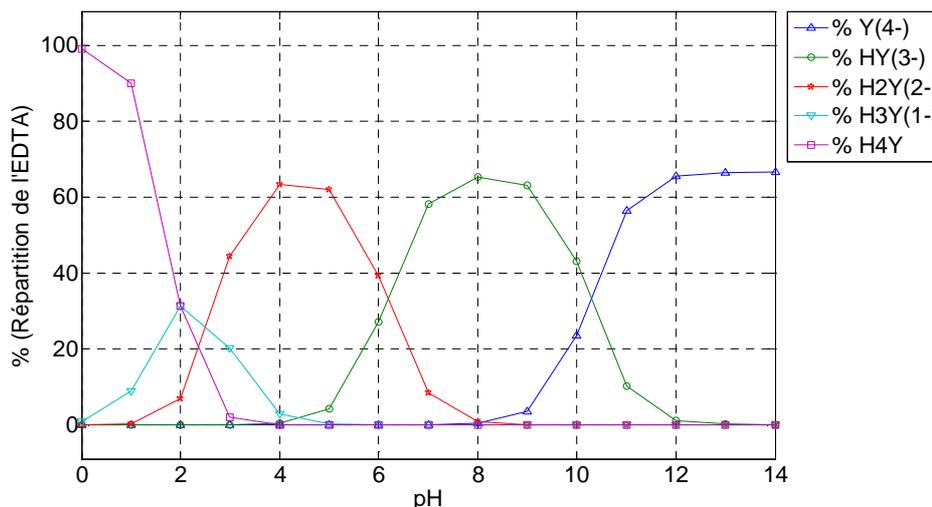


Figure IV-4 : Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisé dans la complexation du Cobalt (Co II) pour un mélange initial ($[Y^{4-}]_0 = 15 \cdot 10^{-4} M$ $[Co^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} M$).

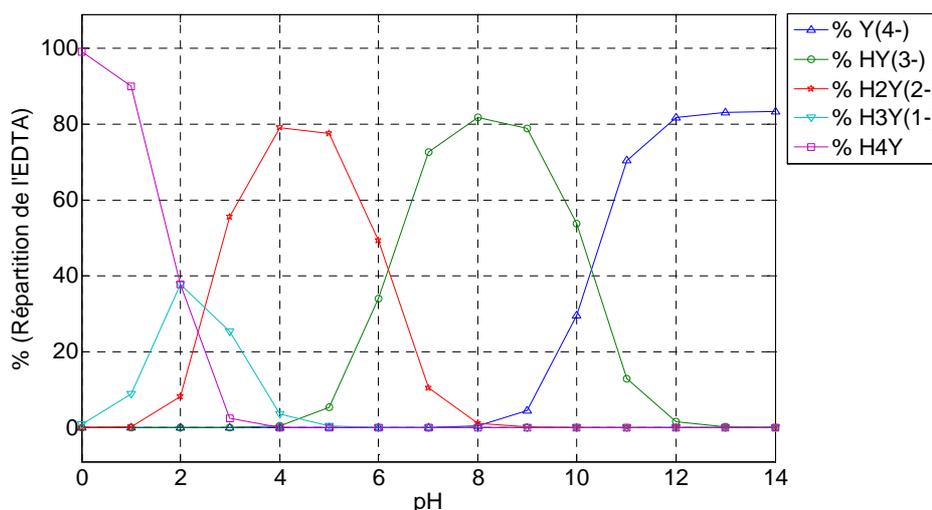


Figure IV-5: Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisé dans la complexation du Cobalt (Co II) pour un mélange initial ($[Y^{4-}]_0 = 30 \cdot 10^{-4} M$ $[Co^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} M$).

La comparaison entre les quatre courbes montre que : Dans le diagramme de répartition de l'EDTA avec un mélange équimolaire $[Co^{2+}] = [Y^{4-}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ on remarque que toutes les espèces de l'EDTA sont presque consommées dans leur totalité et cela dans le domaine du pH entre 4 et 13 ; ceci montre que tout l'EDTA a réagi avec le cobalt.

IV – 3 – 2 – Cas du ligand EDTA, Nickel

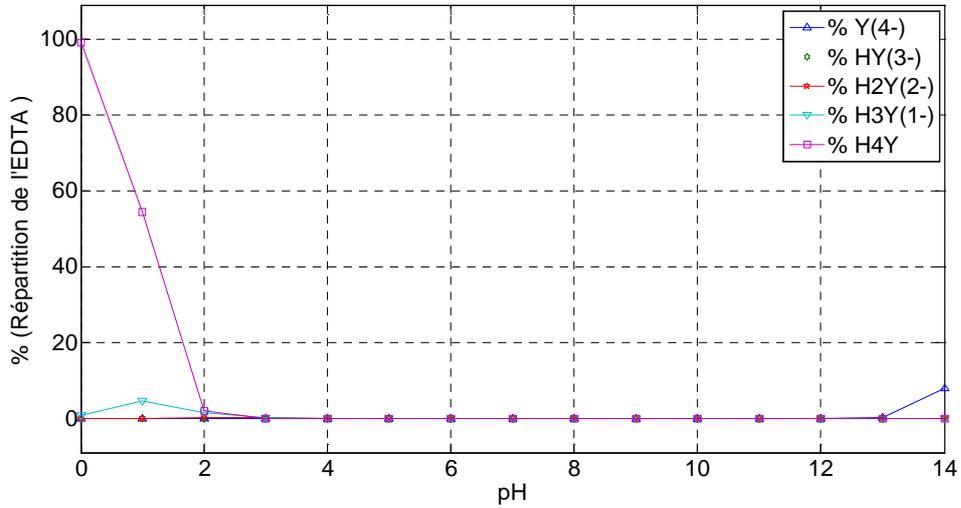


Figure IV-6 : Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisé dans la complexation du Nickel (Ni II) pour un mélange initial équimolaire ($[Y^{4-}]_0 = 5.10^{-4} M$, $[Ni^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M$).

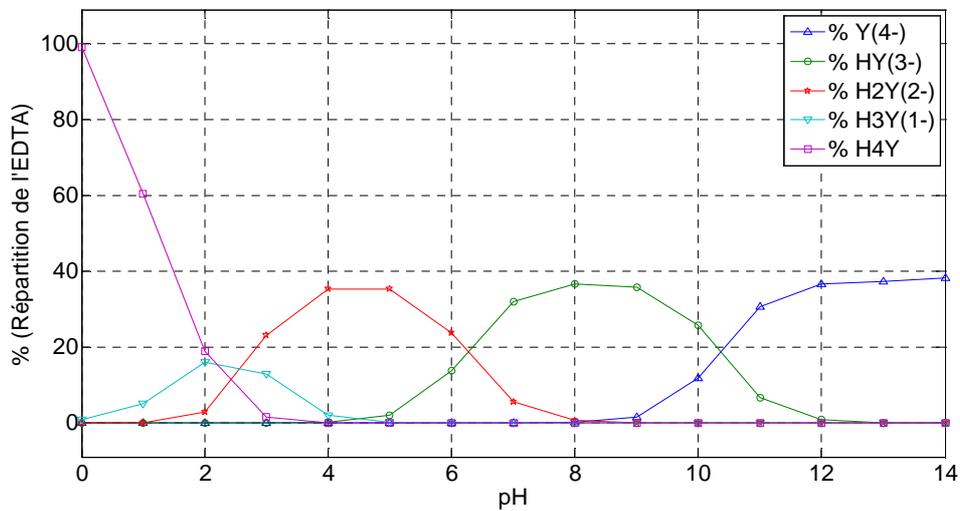


Figure IV-7: Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisé dans la complexation du Nickel (Ni II) pour un mélange initial ($[Y^{4-}]_0 = 8.10^{-4} M$, $[Ni^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M$).

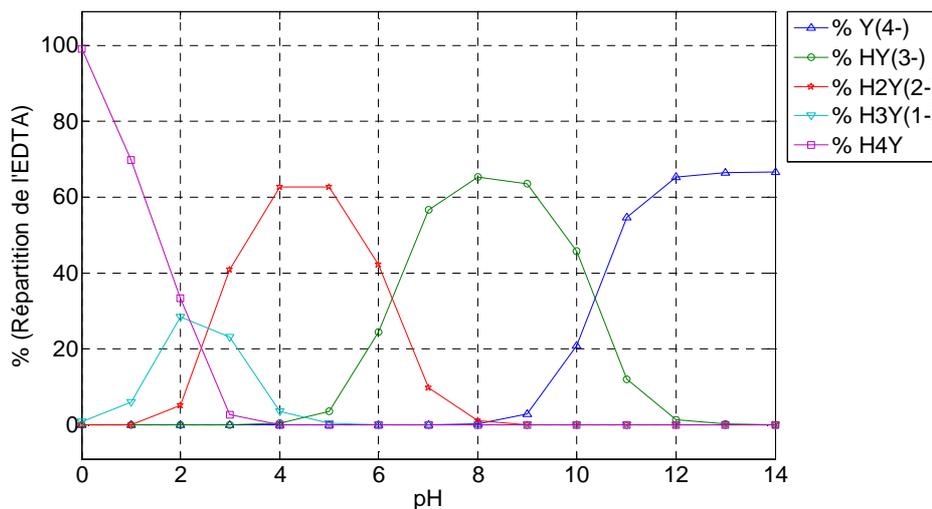


Figure IV-8 : Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisé dans la complexation du Nickel (Ni II) pour un mélange initial ($[Y^{4-}]_0 = 15 \cdot 10^{-4} M$

$[Ni^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} M$).

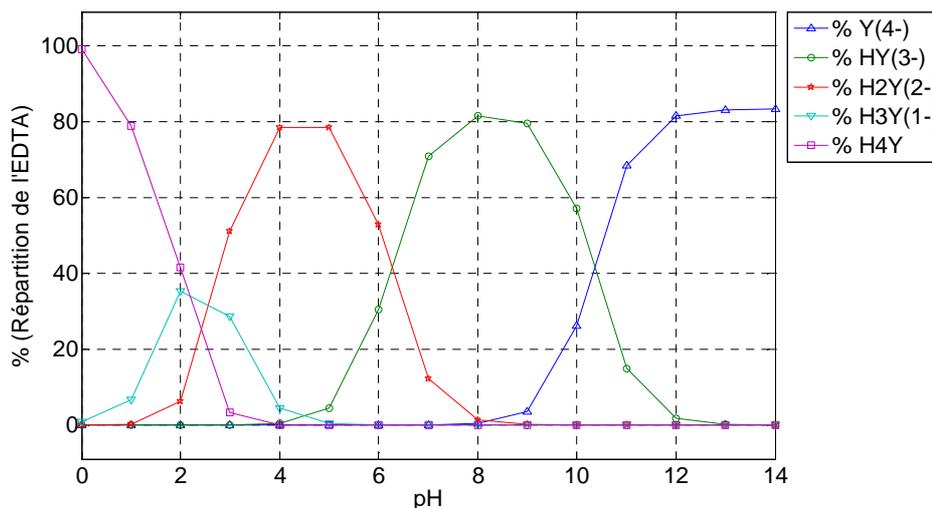


Figure IV-9: Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisée dans la complexation du Nickel (Ni II) pour un mélange initial ($[Y^{4-}]_0 = 30 \cdot 10^{-4} M$

$[Ni^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-4} M$).

Les Figures IV-6, IV-7, IV-8 et IV-9 montrent aussi comme dans le cas du Cobalt que : Dans le diagramme de répartition de l'EDTA avec un mélange équimolaire $[Ni^{2+}] = [Y^{4-}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ on remarque que toutes les espèces de l'EDTA sont presque consommées dans leur totalité et cela dans le domaine du pH entre 3 et 13. Ceci montre aussi que tout l'EDTA a réagi avec le nickel.

IV – 4 – Influence du pH sur la formation des complexes ; Co-EDTA, Ni-EDTA et des Hydroxydes de cobalt et du nickel dans le milieu de complexation

IV – 4 – 1 – Cas du cobalt

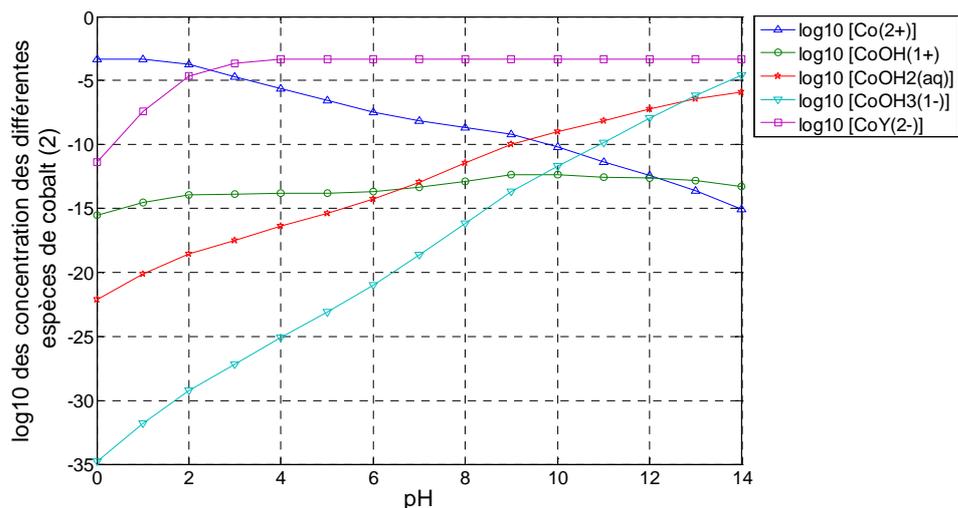


Figure IV- 10: Variation du logarithme décimal des concentrations du complexe (CoY^{2-}) et des hydroxydes de cobalt avec le pH du milieu de complexation pour un mélange équimolaire ($[Y^{4-}]_0 = [Co^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M$).

D’après la figure représentant l’influence du pH sur les concentrations du complexe (CoY^{2-}) et des hydroxydes du cobalt (Figure IV-10), on remarque que la courbe du complexe formé représente un palier maximal dans la plage du pH allant de 4 à 14, tandis que la concentration du cobalt restant diminue avec le pH, et ceci est probablement dû à la formation d’une part du complexe et d’autre part à l’augmentation des quantités d’hydroxydes ($Co(OH)_{2(aq)}$, $Co(OH)_3^-$) formés qui réagissent avec le cobalt en plus de la réaction de complexation. On peut dire aussi, toujours d’après cette figure, que les espèces $Co(OH)_{2(aq)}$, $Co(OH)_3^-$ se forment d’avantage par rapport à $CoOH^+$.

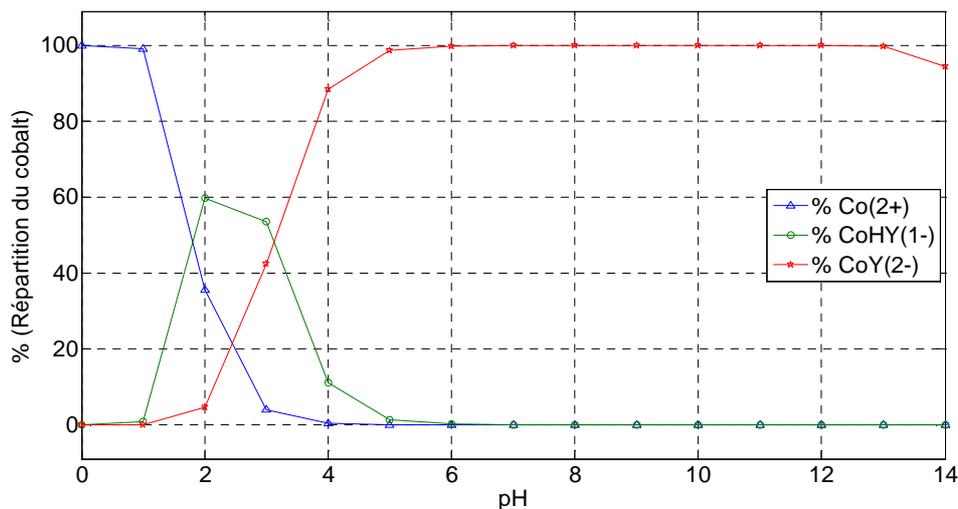


Figure IV -11: Diagramme de répartition du cobalt sur ces différents complexes avec l'EDTA en fonction du pH.

D'après la figure IV-11 représentant le diagramme de répartition du cobalt en fonction du pH, il a été constaté que la forme la plus stable du complexe de cobalt est le CoY^{2-} puisqu'elle donne un palier maximal sur le domaine [6-13] alors que l'espèce CoHY^- ne donne qu'un pic au $\text{pH} = 2$. Ceci nous donne le domaine du pH (6 - 13) dans lequel le complexe est stable.

IV - 4 - 2 - Cas du Nickel

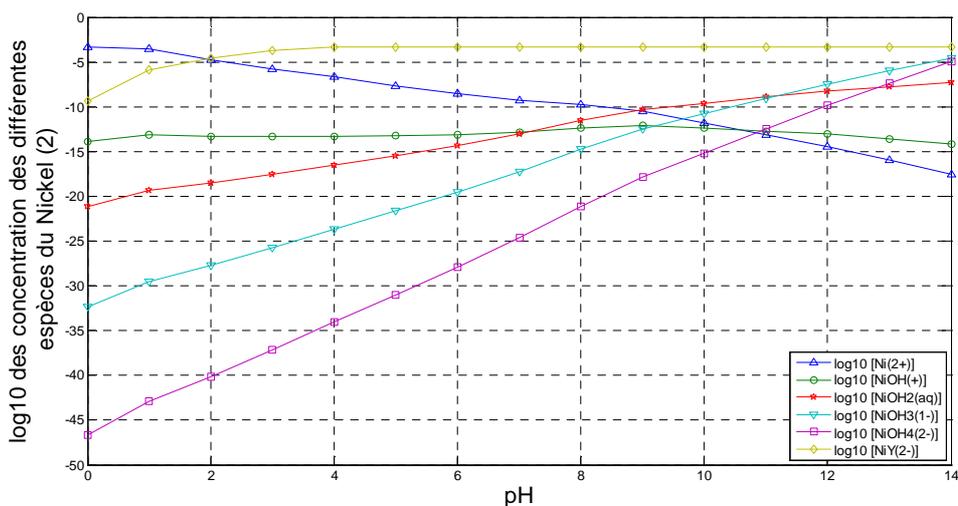


Figure IV-12: Variation du logarithme décimal des concentrations du complexe (NiY^{2-}) et des hydroxydes de nickel avec le pH pour un mélange équimolaire ($[\text{Y}^{4-}]_0 = [\text{Ni}^{2+}]_0 = 5.10^{-4} \text{ M}$).

On remarque d'après la *Figure IV-12*, que le complexe NiY^{2-} atteint sa quantité maximale représentée par un palier dans la plage de pH allant de 4 à 14, tandis que la concentration du nickel restant diminue avec le pH, et ceci est dû à la formation du complexe NiY^{2-} et l'augmentation des quantités des complexes hydroxydes.

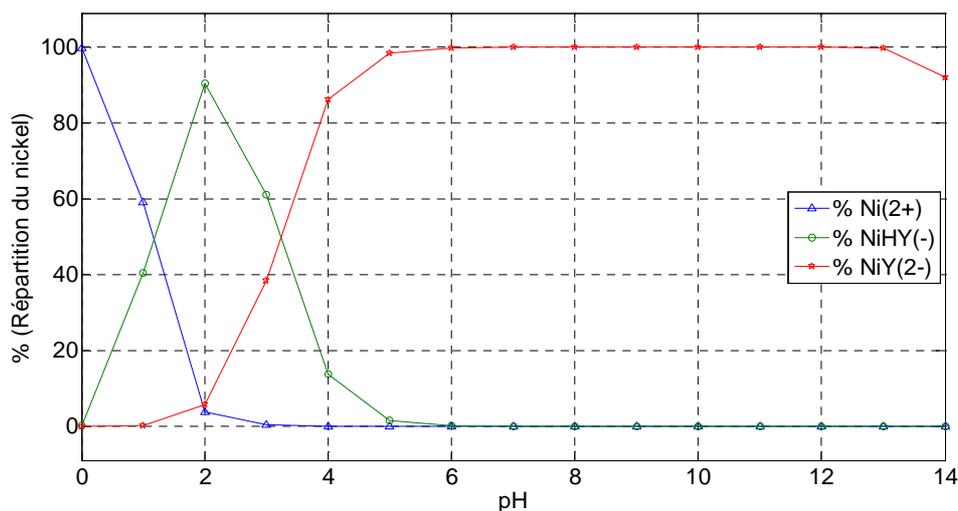


Figure IV-13: Diagramme de répartition du nickel sur ses différents complexes avec l'EDTA en fonction du pH.

La *Figure IV-13* représentant la répartition du cation métallique Ni^{2+} sur les différents complexes formés avec l'EDTA nous montre l'existence de deux types de complexes Ni-EDTA, et ceci suivant le domaine de pH du milieu réactionnel : le complexe acide NiHY^- formé dans le domaine acide et dont le maximum est atteint pour $\text{pH}=2$, le complexe le plus stable NiY^{2-} (avec une constante de stabilité de $K_1 = 10^{18.6}$) existant dans les deux domaines acide et basique, et dont le palier maximal s'étend de $\text{pH} = 6$ jusqu'à $\text{pH}=13$, Le complexe acide est considéré comme peu stable puisqu'ils ne donnent pas de paliers maximums mais seulement un pic.

IV – 5 – Optimisation de l'excès de l'agent complexant dans le mélange initial

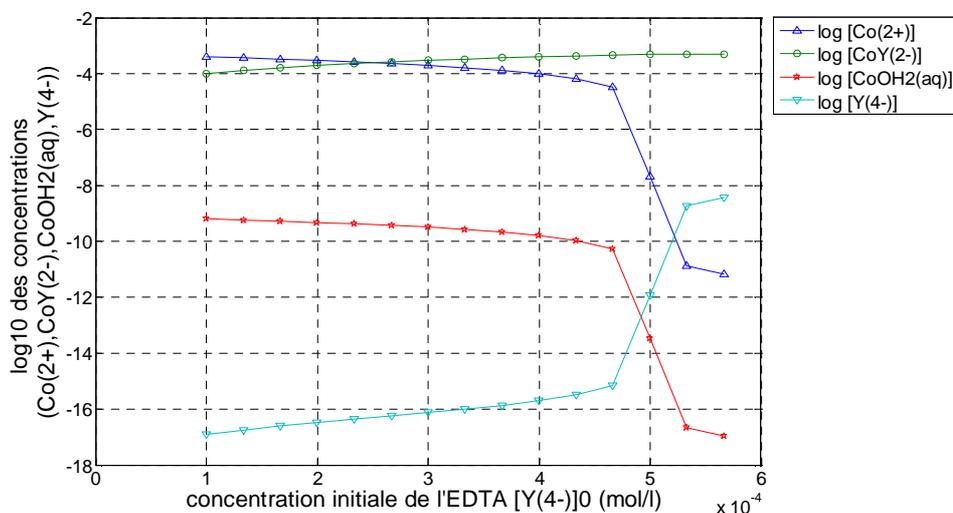


Figure IV-14: Variation du logarithme décimal des concentrations en EDTA, Co^{2+} , CoY^{2-} et $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ avec la concentration initiale en EDTA pour un $\text{pH}=6.5$

Selon la figure IV-14 l'ajout de l'EDTA fait diminuer la concentration du cobalt Co^{2+} . Pour une valeur d'EDTA de $5.333 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ la concentration en cobalt devient égale à $10^{-10.87} \text{ mol/l}$. le palier maximum représente le complexe CoY^{2-} .

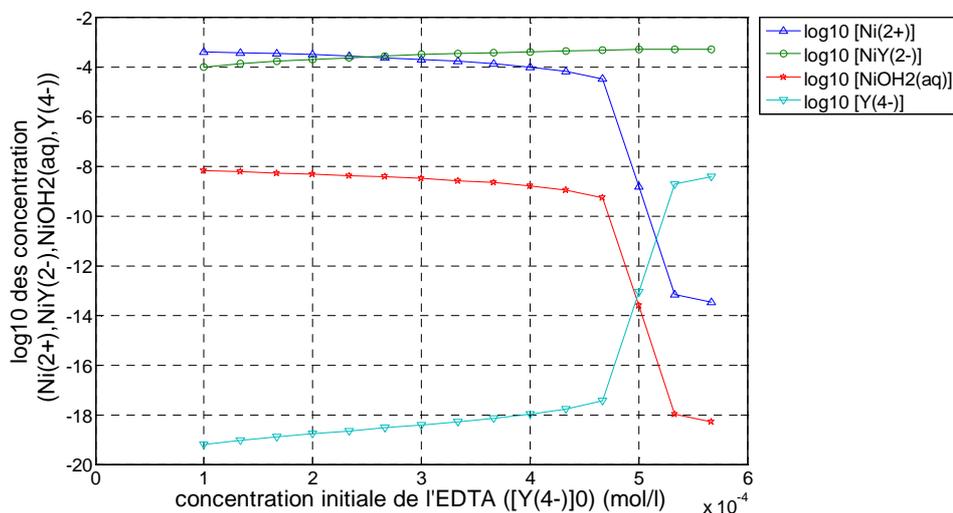


Figure IV-15: Variation du logarithme décimal des concentrations en EDTA, Ni^{2+} , NiY^{2-} et $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ avec la concentration initiale en EDTA ($[\text{Y}^{4-}]_0$) pour un $\text{pH}=6.5$

La Figure IV-15 montre aussi comme dans le cas du cobalt que l'addition de l'EDTA fait diminuer la concentration du nickel Ni^{2+} jusqu'à $10^{-13.17} \text{ mol/l}$ pour une concentration d'EDTA correspondant à $5.333 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Les courbes des *Figures IV-14* et *IV-15* donnent une information complémentaire à celles des premières figures (*IV-2*, ..., *IV-9*), puisque ces dernières montrent que l'EDTA réagit bien avec les cations étudiés en mélange équimolaire, mais les courbes *IV-14* et *IV-15*, nous montrent qu'il y'a des minimums d'excès d'EDTA qu'on doit prendre en considération à cause des réactions secondaires pouvant former des complexes avec ces agents.

IV – 6 – Influence du pH sur la formation des espèces basiques

IV – 6 – 1 – Cas du cobalt

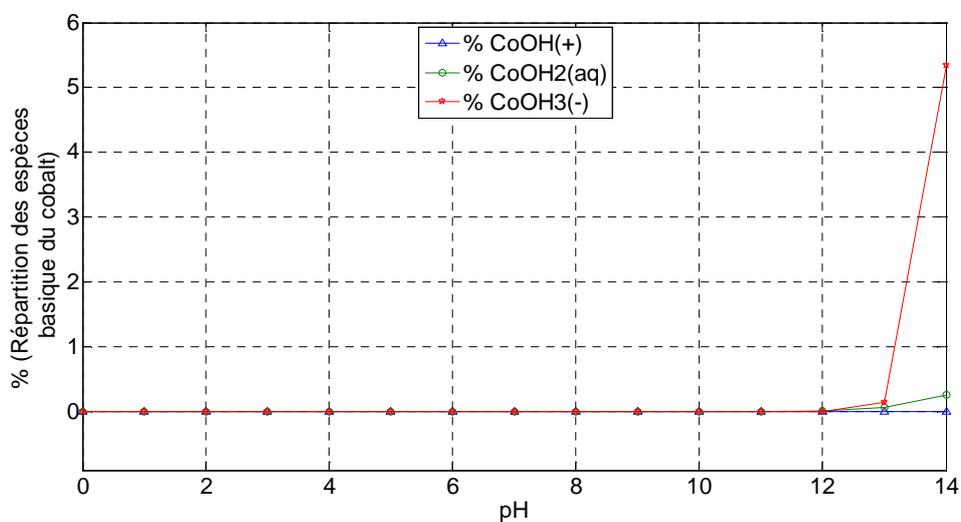


Figure IV-16: Diagramme de répartition du cobalt sur ces différentes espèces basiques en fonction du pH.

IV – 6 – 2 – Cas du nickel

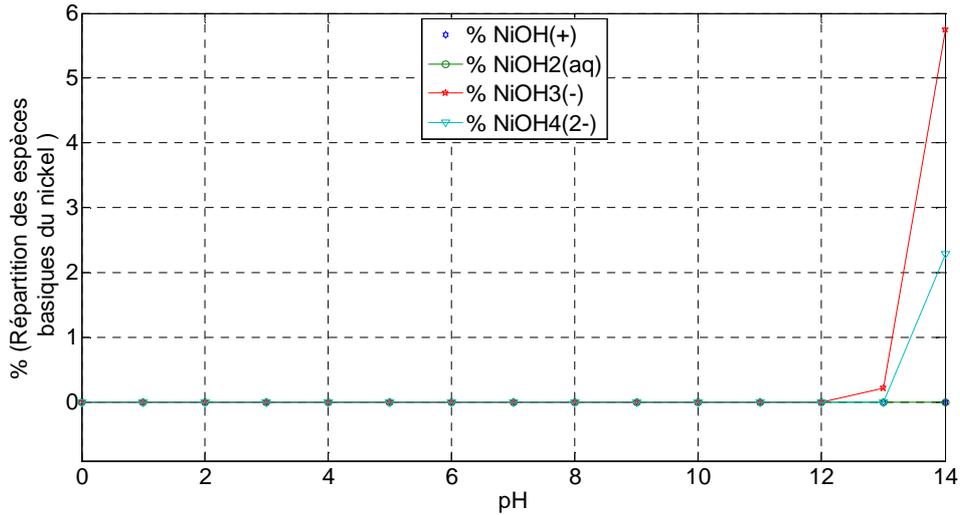


Figure IV-17: Diagramme de répartition du nickel sur ces différentes espèces basiques en fonction du pH.

Les courbes des Figures IV-16 et IV-17 montrent que les espèces basiques du nickel et du cobalt sont en très faibles quantités qui apparaissent dans le domaine extrêmement basique(12,14).

IV – 7 – Influence de l'excès de l'agent complexant dans le mélange initial sur la concentration des cations (cobalt et nickel)

IV – 7 -1-Cas du Cobalt

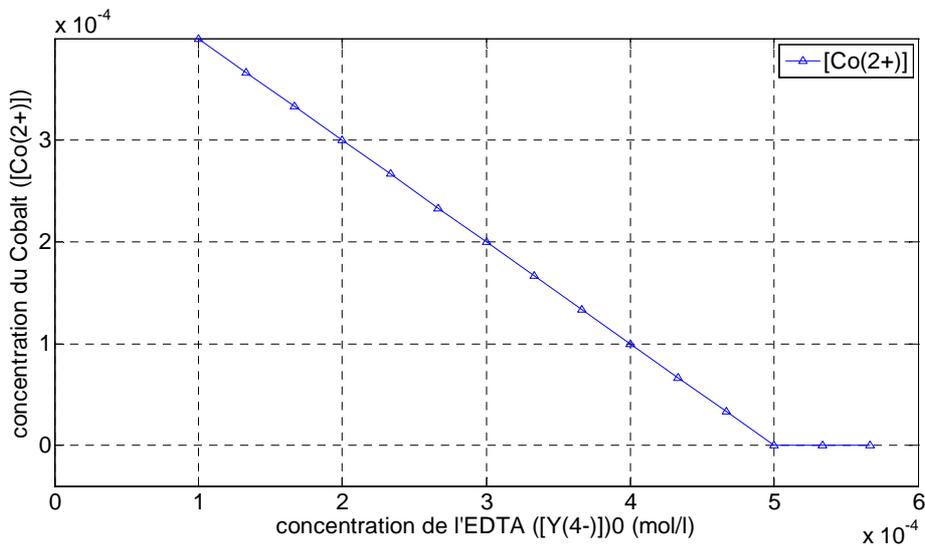


Figure IV-18: Variation des concentrations restantes du Co^{2+} avec la concentration initiale d'EDTA pour pH=6.5

La figure IV-18 montre qu'en ajoutant l'EDTA, la concentration du cobalt peut atteindre 6.68×10^{-12} mol/l correspondant à une concentration d'EDTA ajoutée de $5.66 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

IV – 7 -2-Cas du Nickel

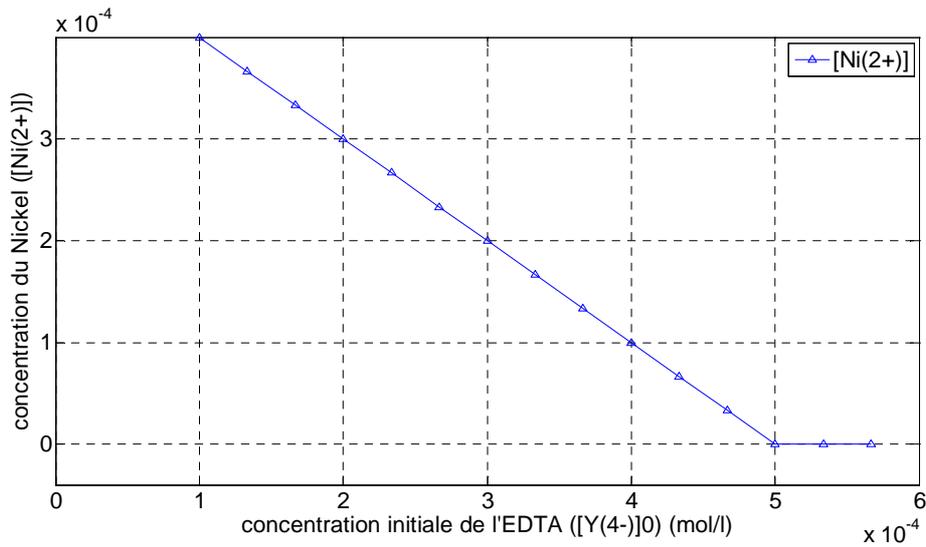


Figure IV-19 : Variation des concentrations restantes de Ni^{2+} avec la concentration initiale d'EDTA pour pH=6.5

De la même manière, la figure IV-19 montre que lorsqu'on ajoute des quantités excessives d'EDTA, la concentration du nickel diminue jusqu'à une valeur de $3.35 \cdot 10^{-14}$ mol/l correspondant à une concentration d'EDTA de $5.66 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

CHAPITRE : V

Étude expérimentale de la réaction
de complexation et d'ultrafiltration

Chapitre V

Étude expérimentale de la réaction de complexation et d'ultrafiltration

V – 1 – Introduction

Ce chapitre est consacré, en première partie, à l'étude expérimentale de la réaction de complexation des cations Co^{2+} et Ni^{2+} avec l'éthylène diamine tétra acétate : EDTA, la comparaison des valeurs expérimentales et calculées sera présentée aussi dans cette partie. L'ultrafiltration du complexe Co-EDTA a fait l'objet d'étude de la deuxième partie, dans laquelle les variations des flux de perméat en fonction du temps et de la pression transmembranaire ont été présentées, ainsi que le taux de rétention de la membrane. La détermination de la quantité des cations métalliques libres en solution est assurée par la méthode volumétrique (dosage complexométrique) ou son principe sera présenté avant d'aborder la partie expérimentale de la réaction de complexation.

V – 2 – Méthodes d'analyse (titrage volumétrique)

En dehors des méthodes instrumentales, on distingue les méthodes volumétriques qui possèdent un grand avantage par rapport aux autres méthodes (surtout à l'analyse gravimétrique) en ce qui concerne la rapidité d'exécution.

L'accélération du dosage est obtenue dans ce cas parce qu'au lieu de peser le produit de la réaction, on mesure directement le volume de la solution de réactif utilisé, dont la concentration nous est exactement connue [45].

a – principe de la méthode volumétrique

Outre la préparation et la normalisation des réactifs, les principales étapes d'un dosage volumétrique sont :

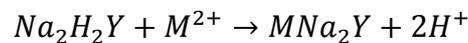
- La mesure expérimentale de volumes d'échantillon et de réactif.
- La détermination du point équivalent, qui nécessite souvent le choix d'un indicateur.

- Les calculs de l'expression des résultats (dans les diverses unités de concentration) reflétant la précision [45].

b – Le dosage complexométrique par l'EDTA

Le dosage complexométrique est l'application classique d'une réaction de formation de complexe. On fait réagir deux réactifs formant un complexe et l'on détermine le point d'équivalence par une méthode appropriée. Dans ce type de dosage on emploie largement des réactifs organiques qui ont reçu la dénomination générale de *complexons*. Les complexons employés sont généralement des acides aminopolycarboxyliques ou les sels de ces acides. Parmi eux, on utilise particulièrement souvent le complexon III (trilon B). Sel sodique à double substitution de l'acide éthylène-diamine-tétra acétique (EDTA). Le complexon III, comme les autres complexons, forme avec beaucoup de métaux des complexes internes qui sont très stables et solubles.

Dans ce cas, le métal se substitue aux atomes d'hydrogène des groupes carboxyles – COOH et se lie par une liaison de coordinence avec les atomes d'azote [45] :



c – Principe du dosage complexométrique

- Les dosages par complexation sont basés sur la formation de complexes très stables entre un ion central et un ligand.
- Le ligand utilisé est l'éthylènediaminetétraacétate ou EDTA. Il s'agit d'un ligand hexadentate.
- En présence d'ions calcium et magnésium, ce ligand forme un complexe dont la géométrie est la suivante :
- L'EDTA est un tétraacide noté H_4Y ($pK_{a1}=2/ pK_{a2}=2,7/ pK_{a3}=6,2/ pK_{a4}=10,2$).
- L'ion Y^{4-} réagit avec les ions Co^{2+} et Ni^{2+} selon :



- Les complexes formés sont incolores : il y a donc nécessité d'un indicateur de fin de réaction. On utilise un agent complexant : le noir ériochrome.
- Le dosage se déroule ainsi :

- introduction du NET en présence des ions à doser, donc formation des complexes Co-NET^{2+} , Ni-NET^{2+}
- on verse l'EDTA qui complexe les ions cobalt et les ions nickel sous forme CoY^{2-} et NiY^{2-} .
- lorsque tous les ions cobalt et nickel libres ont réagi, il reste à doser les ions cobalt du complexe Co-NET^{2+} et les ions nickel du complexe Ni-NET^{2+} .

Le NET se retrouve donc sous forme libre, bleue [46].

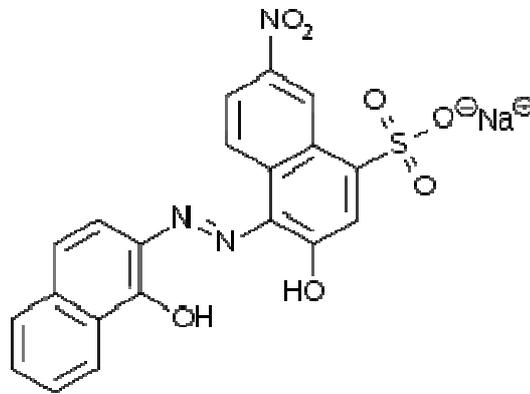


Figure V-1 : Structure du noir ériochrome T (NET) [47].



Figure V-2 Changement de couleur du noir ériochrome T [45].

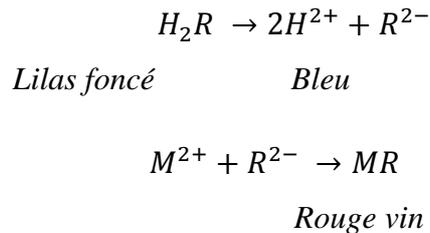
Le noir ériochrome T est bleu et devient rouge en présence d'ions métalliques [47].

Le Noir ériochrome T (NET) est un indicateur coloré utilisé lors des titrages d'ions métalliques en solution par complexation, par exemple pour déterminer la dureté de l'eau [47].

Dans sa forme protonée, cet indicateur est bleu. Il passe au rouge quand il forme un complexe avec le calcium, le magnésium ou d'autres ions métalliques. Sa formule chimique est la suivante: $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{Na}$ [47].

Il peut servir d'indicateur lors d'un dosage par l'EDTA. Le passage à la forme bleue se fait lorsque l'EDTA est ajouté et que les ions forment des complexes avec l'EDTA plutôt qu'avec le Noir ériochrome T [47].

Si l'on représente schématiquement ce dernier sous forme de H_2R , tous les phénomènes qui se produisent au cours de la réaction correspondront aux équations suivantes [45] :



La méthode de dosage complexométrique par l'EDTA a été appliquée pour la détermination des quantités du cobalt et du nickel après réaction avec l'EDTA.

V – 3 – Protocole expérimental

Dans nos expériences, on met en contact deux solutions aqueuses, la première contenant le sulfate de cobalt ($CoSO_4$) (ou sulfate de nickel ($NiSO_4$)) et la seconde renfermant l'agent complexant (EDTA). Les deux solutions ont un même volume de 100 ml et le pH du mélange mesuré sans correction est de 7.5 dans le cas du cobalt avec l'EDTA, et de 7.2 pour le nickel avec l'EDTA. Le but de cette étude est de déterminer les conditions optimales des paramètres étudiés: temps de contact, concentration initiale de l'agent complexant (EDTA), pH, température et vitesse d'agitation. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique.

V – 4 – Résultats et discussions

V – 4 – 1 – Influence de la vitesse d'agitation

L'agitation du milieu réactionnel a pour but d'homogénéiser les concentrations des différentes espèces dans le milieu réactionnel et d'augmenter la surface de contact entre les réactifs (ligand-cations) [35]. Dans cette expérience on fait varier la vitesse d'agitation de 200 à 700 tours/min tout en utilisant les valeurs des paramètres déterminés précédemment.

a – Cas du Cobalt

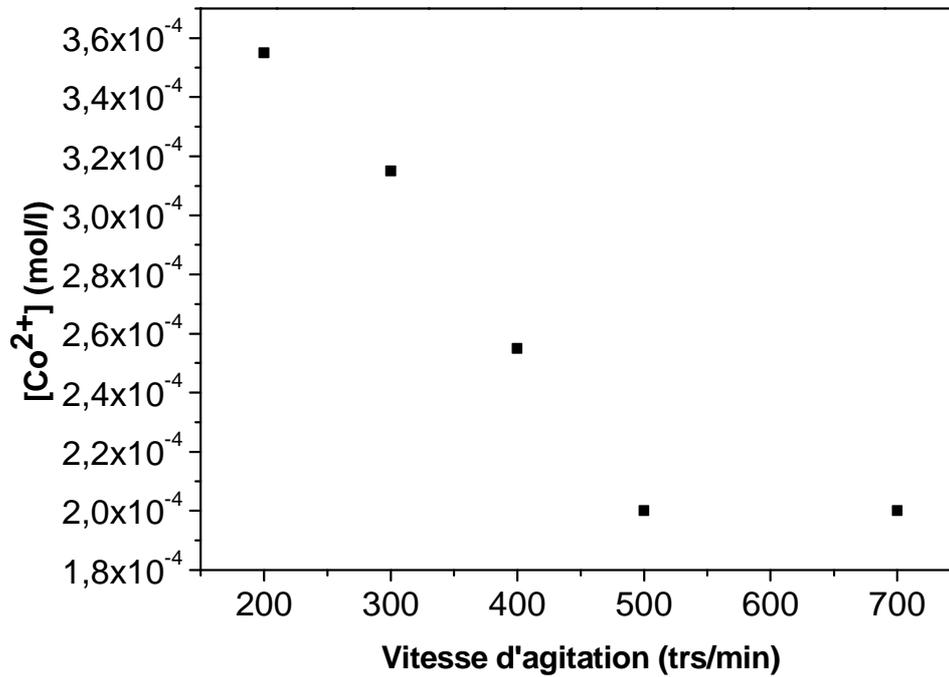


Figure V-3: Influence de la vitesse d'agitation sur la complexation des ions Co^{2+} avec l'EDTA.

Conditions expérimentales : ($[Co^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M$, $[Y^{4-}]_0 = 5.10^{-4} M$, $pH = 7.5$, $T = 23^{\circ}C$, temps d'agitation = 30 min).

La *Figure V-3* montre une diminution de la concentration du cobalt non complexé avec l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à atteindre une concentration de $[Co^{2+}] = 2 \times 10^{-4} M$ et cela pour une vitesse d'agitation de 500 tours/min.

b – Cas du Nickel

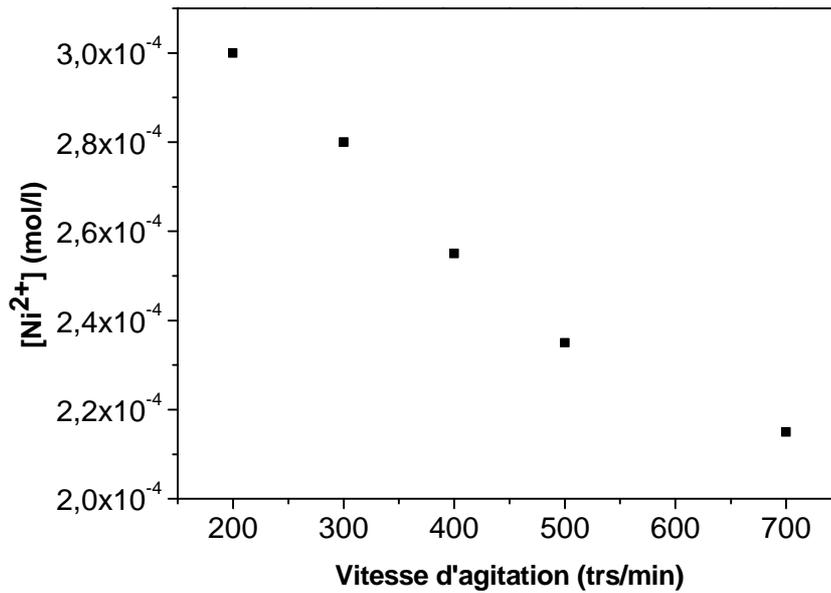


Figure V-4: Influence de la vitesse d'agitation sur la complexation des ions Ni²⁺ avec l'EDTA.

Conditions expérimentales : ([Ni²⁺]₀=5.10⁻⁴ M, [Y⁴⁻]₀=5.10⁻⁴ M, pH=7.2, T=23°C, temps d'agitation =30 min).

D'après la *Figure V-4*, on observe aussi une diminution de la concentration résiduelle en nickel avec l'augmentation de la vitesse d'agitation du milieu réactionnel. Cette concentration atteint la valeur de $[Ni^{2+}] = 2.15 \times 10^{-4}$ M pour une agitation de 700 tours/min. Il est clair d'après ces résultats que l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise le contact entre les réactifs (ligand-cation).

On utilisera donc une vitesse d'agitation de 700 trs/min pour le reste des expériences et cela pour les deux cations métalliques (Co²⁺ et Ni²⁺).

V – 4 – 2 – Temps de contact

Pour l'étude de la réaction de complexation du Cobalt ou du Nickel par un agent complexant (EDTA), il est nécessaire de connaître le temps de contact entre les deux réactifs pour que la réaction soit complète. Dans ce cas la procédure expérimentale suivie consiste à mettre plusieurs mélanges de solutions contenant le cation métallique (Co²⁺ ou Ni²⁺) et l'agent complexant sous agitation pour des durées différentes allant

de 15 à 60 minutes et doser directement chaque solution à la fin pour déterminer la quantité restante du cobalt (ou du nickel).

a – Cas du cobalt

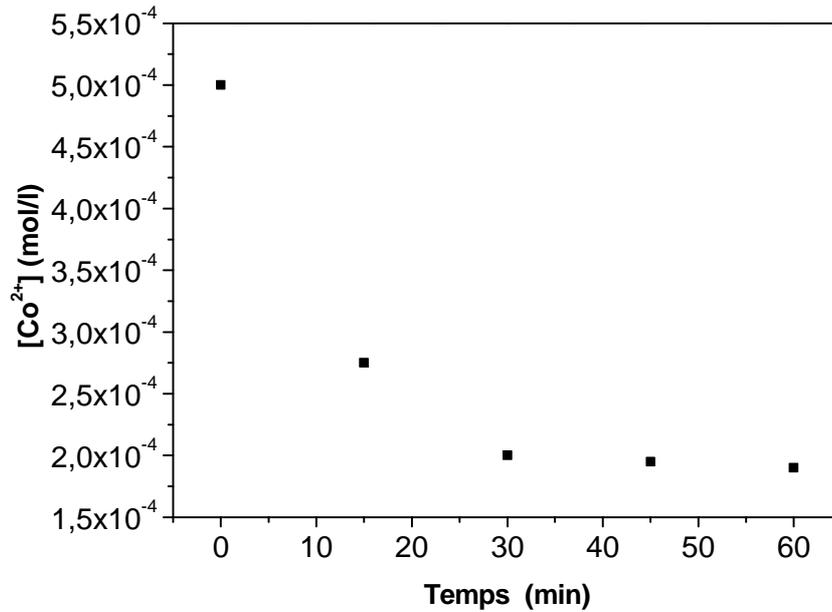


Figure V-5 : Influence du temps de contact sur la complexation des ions Co^{2+} avec l'EDTA.

Conditions expérimentales : ($[Co^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M$, $[Y^4]_0 = 5.10^{-4} M$, $pH = 7.5$,

$T = 23 \text{ }^\circ C$ et vitesse d'agitation = 700 tours/min).

On peut constater d'après la *Figure V-5* que le temps de contact ou d'agitation est un facteur déterminant et essentiel pour l'équilibre de complexation, car cet équilibre ne sera atteint qu'après une certaine durée. Nous notons qu'après un certain temps une diminution progressive de la quantité de cobalt restante, mais au-delà de 30 minutes on obtient un palier montrant que la concentration résiduelle de Co^{2+} devient constante, la concentration du cobalt non complexé atteinte après cette durée est de $2 \times 10^{-4} M$ et ceci pour un mélange initial équimolaire de $5.0 \times 10^{-4} M$

b – Cas du nickel

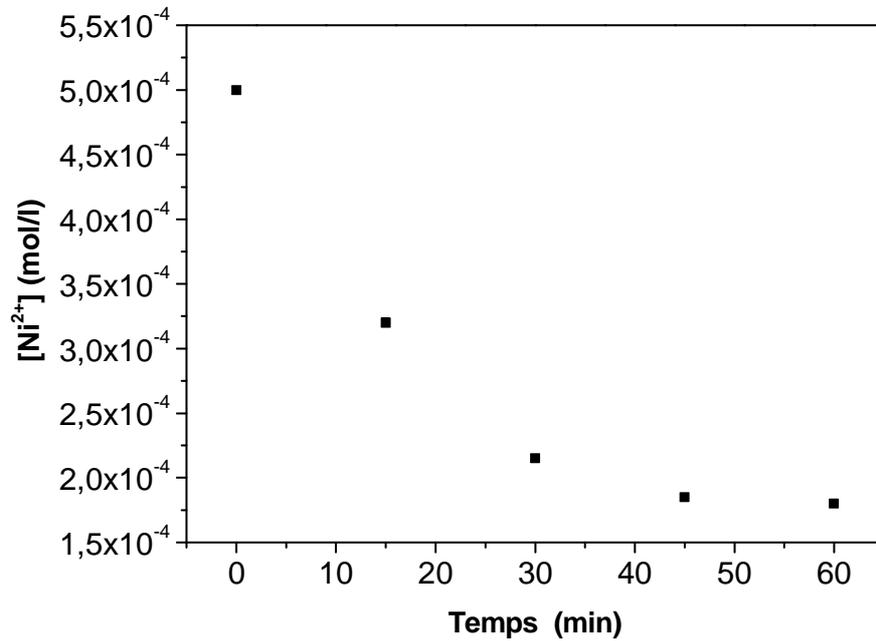


Figure IV-6 : Influence du temps d'agitation sur la complexation des ions Ni²⁺ avec L'EDTA.

Conditions expérimentales : $([Ni^{2+}]_0 = 5.10^{-4}M$ $[Y^{4-}]_0 = 5.10^{-4}M$, $pH=7.2$,
 $T = 23$ °C et vitesse d'agitation = 700 tours/min).

D'après la *Figure IV-6* correspondant au nickel, on remarque aussi une diminution progressive de la concentration du nickel avec le temps d'agitation, mais au-delà de 45 minutes on obtient un palier montrant que la concentration résiduelle de Ni²⁺ devient constante, la concentration du nickel non complexé atteinte après cette durée est de $1.85 \times 10^{-4} M$ et ceci pour un mélange initial équimolaire de $5.0 \times 10^{-4} M$.

V – 4 – 3 – Influence de la concentration initiale du ligand

L'élimination du cobalt ou du nickel dépend de La concentration de l'agent complexant. En ce sens il est évident qu'une étude expérimentale de la réaction de complexation du cobalt ou du nickel faisant varier les quantités initiales de l'EDTA s'impose afin de déterminer la concentration optimale de cet agent pour l'élimination

du maximum de cation (cobalt ou nickel). La procédure expérimentale à suivre dans cette étude consiste à mettre plusieurs mélanges de solutions qui contiennent le cation métallique (Co^{2+} ou Ni^{2+}) à une concentration de 5.10^{-4} M et l'agent complexant (EDTA) à des concentrations variables allant de 10^{-4} à $6.4.10^{-4}$ M sous agitation pour les temps de contact déterminés précédemment (30 minutes pour le cobalt et 45 minutes pour le nickel), puis doser toutes les solutions afin de déterminer la concentration restante du cobalt ou du nickel. Le pH de la solution a été mesuré sans aucune correction (sa valeur est de 7.5 pour le cobalt et 7.2 pour le nickel).

a – Cas du cobalt

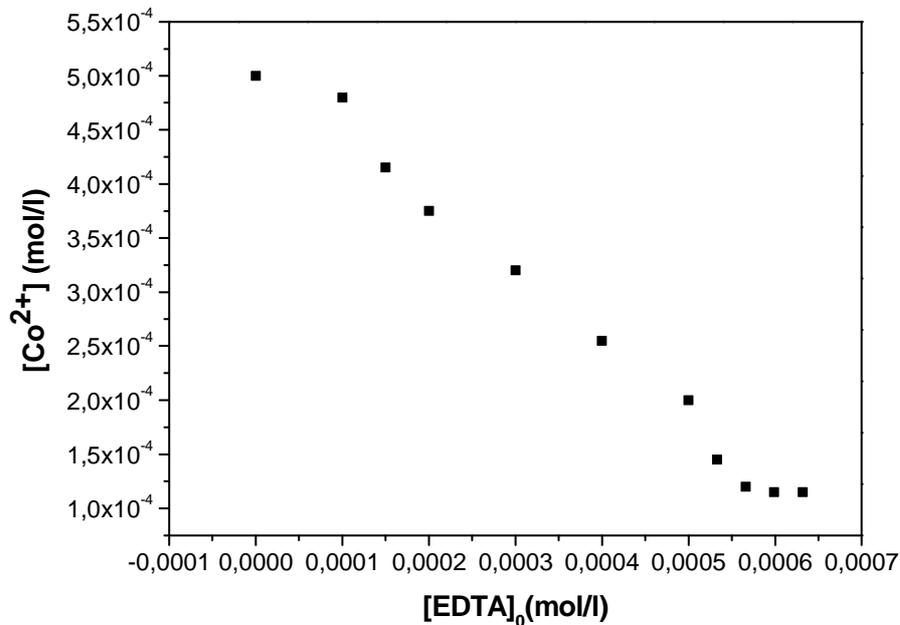


Figure. V-7 : Influence de la concentration initiale du ligand EDTA sur la complexation des ions Co^{2+} (Valeurs expérimentales).

Conditions expérimentales : ($[\text{Co}^{2+}]_0 = 5.10^{-4}$ M, $\text{pH} = 7.5$, $T = 23$ °C et vitesse d'agitation = 700 tours/min, temps d'agitation = 30 min).

On remarque d'après la *Figure V-7* que la concentration de cobalt restant ou non complexé diminue considérablement en augmentant la quantité d'EDTA initialement ajoutée au mélange, puis la diminution commence à ralentir après avoir dépassé une

concentration initiale d'EDTA de $[EDTA]_0 = 5.33 \times 10^{-4}$ M, jusqu'à atteindre un palier et une concentration de cobalt presque constante au voisinage de $[Co^{2+}]_{rest} = 1.2 \times 10^{-4}$ M, correspondant à une concentration excessive d'EDTA de 5.66×10^{-4} M ($[EDTA]_0 = 5.66 \times 10^{-4}$ M).

b – Cas du Nickel

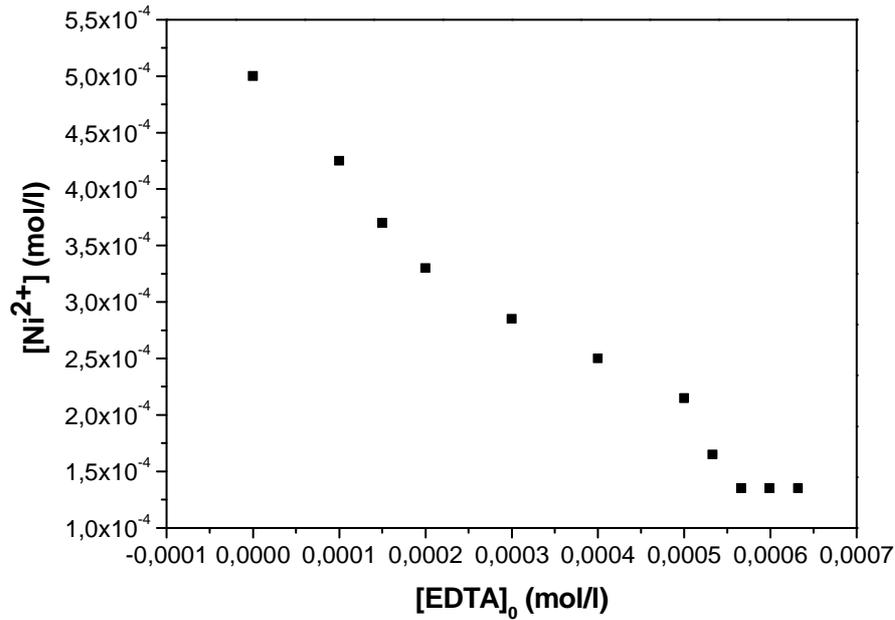


Figure V-8: Influence de la concentration initiale d'EDTA sur la complexation des ions Ni^{2+} (Valeurs expérimentales).

Conditions expérimentales : ($[Ni^{2+}]_0 = 5.10^{-4}$ M, $pH=7,2$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ et vitesse d'agitation = 700 tours/min, temps d'agitation = 45 min).

De la même manière que dans le cas du Co^{2+} , on remarque d'après la *Figure V-8* que la concentration de nickel restant ou non complexé diminue considérablement en augmentant la quantité d'EDTA initialement ajoutée au mélange, jusqu'à atteindre un palier relatif à une concentration de nickel presque constante au voisinage de $[Ni^{2+}]_{rest} = 1.35 \times 10^{-4}$ M, correspondant à une concentration excessive d'EDTA de 5.66×10^{-4} M ($[Y^{4-}]_0 = 5.66 \times 10^{-4}$ M).

V – 4 – 4 – Influence du pH

Le pH est un paramètre très important dans les réactions de complexation, le complexe peut être détruit en milieu acide d'où les réactions de protonation de l'EDTA surgissent, et il est bien stable dans les milieux alcalins mais les réactions de précipitation des cations métalliques, sous formes d'hydroxydes, déplacent les équilibres de complexation. Il est donc essentiel d'étudier l'influence de ce paramètre en suivant les mêmes procédures expérimentales précédentes tout en utilisant les valeurs optimales des paramètres déterminés dans les deux expériences précédentes (temps de contact et concentration initiale du ligand). L'ajustement du pH est assuré par addition soit d'un acide (HCl) soit d'une base (NaOH).

a – Cas du Cobalt

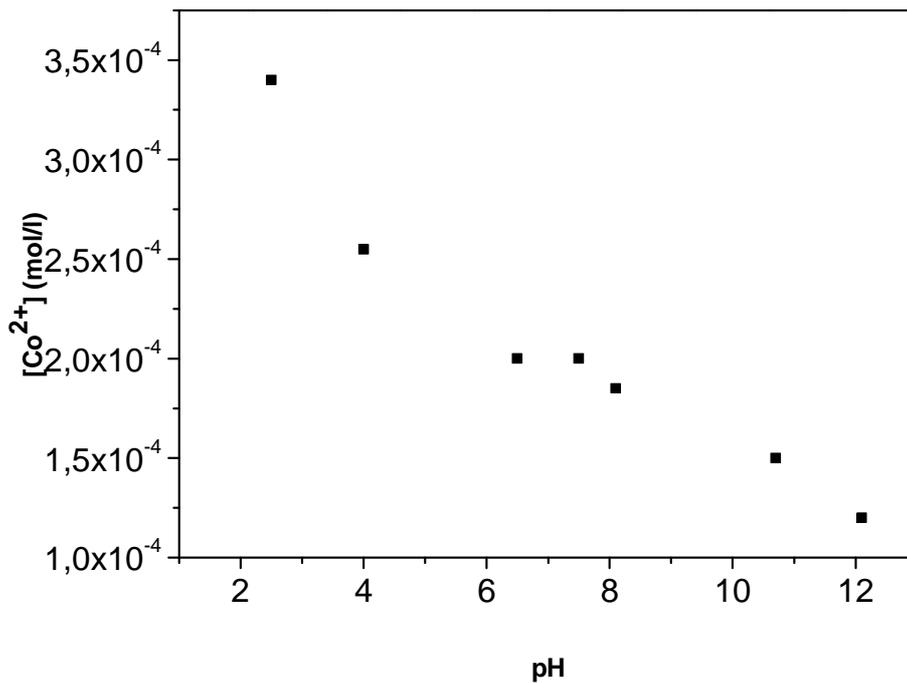


Figure V-9 : Influence du pH sur la complexation des ions Co^{2+} avec l'EDTA.

Conditions expérimentales : ($[Co^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M$, $[Y^4]_0 = 5.10^{-4} M$, $T = 23^\circ C$ et vitesse d'agitation = 700 tours/min, temps d'agitation = 30 min).

D'après la Figure V-9 on remarque que la concentration du cobalt diminue considérablement avec l'augmentation du pH dans le domaine acide (entre pH=2.5 et pH=6.5) jusqu'à atteindre une concentration de $[Co^{2+}] = 2 \times 10^{-4} M$ à pH=6.5, et ceci

est probablement dû à la déprotonation progressive des groupements carboxyles de l'EDTA (H_4Y) favorisant l'augmentation de la quantité du complexe Co-EDTA qui atteint peut être son maximum dans le domaine légèrement acide. Puis la concentration du cobalt devient constante entre $pH=6.5$ et $pH=7.5$, pour diminuer légèrement à nouveau à $pH=8.1$ et $pH=12.1$, probablement à cause de l'apparition des complexes hydroxydes du cobalt ($Co(OH)^+$, $Co(OH)_{2(aq)}$ et $Co(OH)_{2(sol)}$). Ces résultats confirment que la meilleure élimination du cobalt est obtenue aux pH légèrement acides et que notre pH optimal est de 6.5.

b – Cas du Nickel

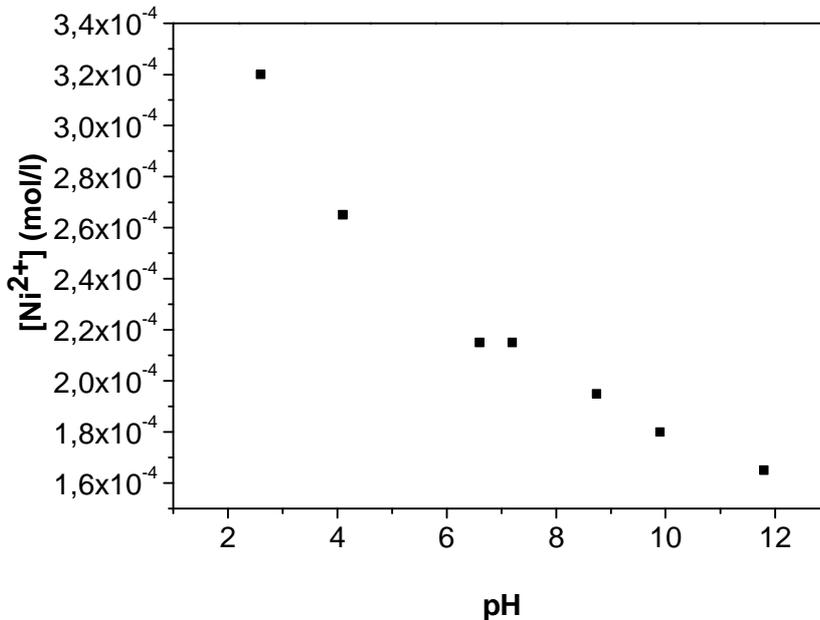


Figure V-10: Influence du pH sur la complexation des ions Ni^{2+} avec L'EDTA.

Conditions expérimentales : ($[Ni^{2+}]_0=5.10^{-4} M$, $[Y^{4-}]_0=5.10^{-4} M$, $T = 23^{\circ}C$ et vitesse d'agitation = 700 tours/min, temps d'agitation = 45 min).

D'après la *Figure V-10* de Nickel, on remarque aussi une importante diminution de la concentration du nickel restant avec l'augmentation du pH dans le domaine acide (entre $pH=2.6$ et $pH=6.6$) jusqu'à atteindre une concentration minimale de nickel $[Ni^{2+}] = 2.15 \times 10^{-4} M$ à $pH=6.6$; et comme ce qui a été constaté dans le cas de Cobalt, cette variation est essentiellement dû à la déprotonation progressive des groupements carboxyles de cet acide, favorisant ainsi l'augmentation de la quantité du

complexe Ni-EDTA. La concentration du nickel devient ensuite constante entre pH=6.6 et pH=7.2, elle est diminuée à nouveau à pH=8.74 et pH=11.8, à cause de la formation des complexes hydroxydes de nickel et de précipité dans le domaine basique. Donc notre pH choisi pour le reste des expériences est situé dans le domaine légèrement acide à pH= 6.6.

V – 4 – 5 – Influence de la température

L'élimination du cobalt ou du nickel dépend de La température. La constante d'équilibre de toute réaction est liée à la température d'après la loi de Van't Hoff: [48] .

$$K_c = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}} \quad (V-1)$$

Tel que :

K_c : constante d'équilibre.

ΔG_0 : est l'enthalpie libre dans les conditions standards de température et de pression (Joule).

- T : la température à laquelle se déroule la réaction (en K).
- R : la constante des gaz parfaits (R=8.31 J/mol. K) [48] .

Il a été montré à partir de cette loi que la constante de formation du complexe augmente avec la température. Ce qui montre l'importance de la température comme paramètre dans le rendement de la réaction de complexation. Pour cette étude on fait varier la température moyenne de la solution entre 20°C et 45 °C à l'aide des plaques chauffantes d'agitation tout en utilisant les valeurs des trois paramètres déterminés précédemment (temps de contact, pH et concentration excessive de l'agent complexant) .

a – Cas du Cobalt

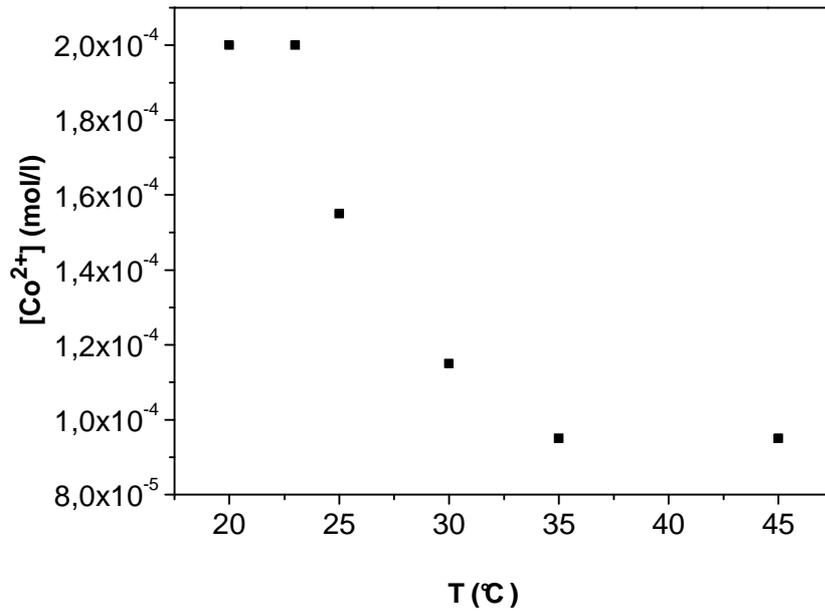


Figure V-11: Influence de la température sur la complexation des ions Co^{2+} avec l'EDTA.

Conditions expérimentales : ($[Co^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M$, $[Y^{4-}]_0 = 5.10^{-4} M$, $pH = 7.5$ et vitesse d'agitation = 700 tours /min, temps d'agitation = 30 min).

On constate d'après la *Figure V-11* qu'il y'a une diminution de la concentration résiduelle du cobalt avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une concentration $[Co^{2+}] = 9.5 \times 10^{-5} M$ à partir d'une température de $T = 35$ °C. Donc la température fait augmenter l'efficacité de la réaction de complexation pour une importante élimination du cobalt.

b – Cas du Nickel

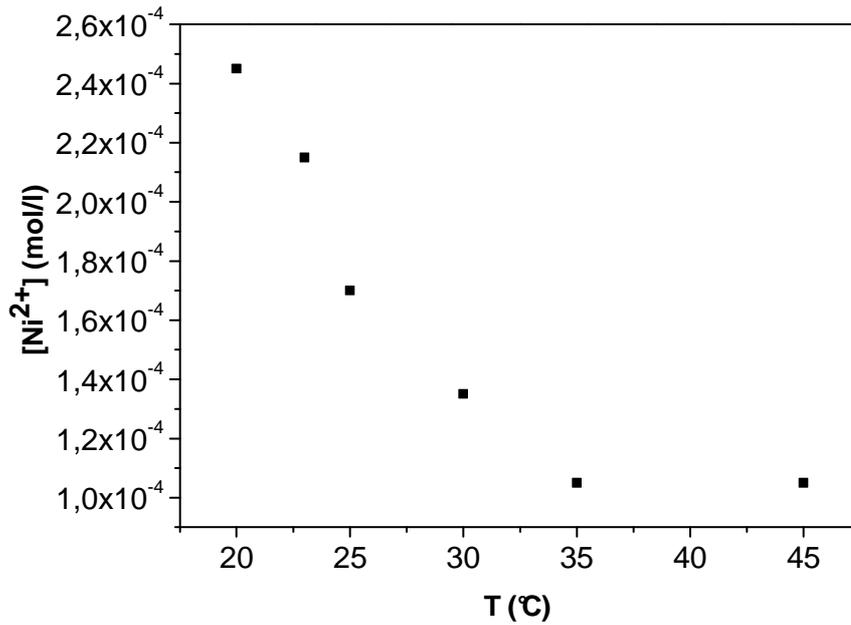


Figure V-12: Influence de la température sur la complexation des ions Ni²⁺ avec l'EDTA.

Conditions expérimentales : ($[Ni^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M$, $[Y^4]_0 = 5.10^{-4} M$, $pH = 7.2$, vitesse d'agitation = 700 tours /min, temps d'agitation = 45 min).

On remarque aussi, d'après la *Figure V-12*, une diminution de la concentration restante du Nickel avec l'augmentation de la température du milieu réactionnel jusqu'à atteindre une concentration résiduelle de $[Ni^{2+}] = 10.5 \times 10^{-5} M$ à une température de $T = 35^\circ C$.

Dans l'industrie, nous avons besoin de dépenses d'énergie considérables pour augmenter la température du milieu réactionnel, et le coût énergétique serait largement plus important que ces diminutions obtenues pour la concentration. Ainsi, le procédé ne sera pas avantageux, c'est pour cela qu'en pratique on préfère travailler à la température ambiante ($T = 23^\circ C$).

V – 4 – 6 – Etude comparative

Une étude comparative des résultats expérimentaux et calculés a été réalisée, ainsi que la réactivité des deux cations métalliques étudiés avec l'EDTA, et cela pour les variations de la concentration initiale du ligand et du pH du milieu réactionnel.

V – 4 – 6 – 1- Comparaison des résultats expérimentaux et calculés

- Influence de la concentration initiale du ligand

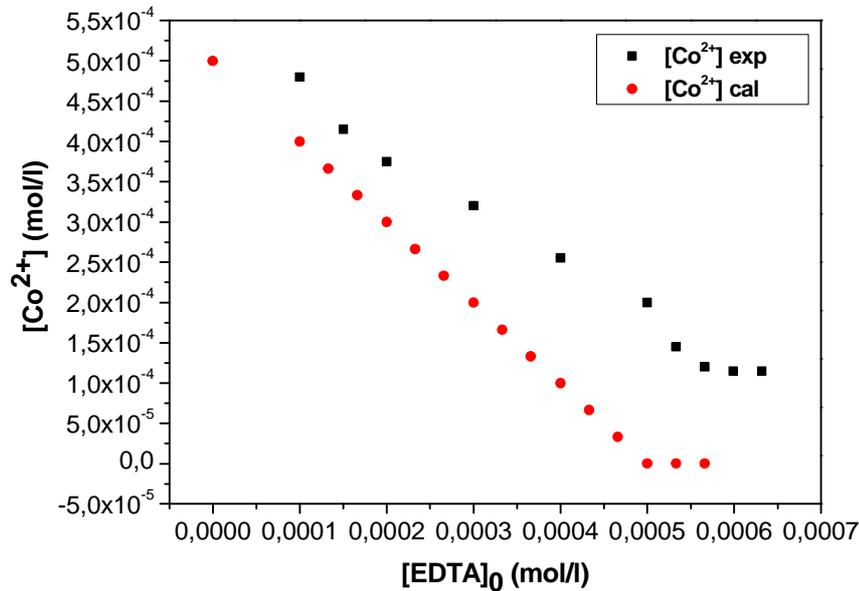


Figure. V-13: Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des concentrations de cobalt restantes en fonction de la concentration initiale d'EDTA dans le mélange.

Conditions expérimentales : ($[Co^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M$, $pH=7.5$, $T = 23 \text{ }^\circ C$
et vitesse d'agitation = 700 tours/min).

On remarque d'après la Figure V-13, l'existence d'un écart entre les valeurs calculées et expérimentales des concentrations de cobalt non complexé en fonction de la concentration d'EDTA ajoutée, et que les valeurs calculées sont légèrement inférieures aux valeurs expérimentales jusqu'à atteinte d'un palier correspondant à une valeur d'EDTA de $5.10^{-4} M$ pour une consommation totale du cobalt. La courbe

des valeurs expérimentales des concentrations de cobalt restantes, montre une allure similaire et son palier est atteint pour une concentration de cobalt de $[\text{Co}^{2+}]_{\text{rest}} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ correspondant à une concentration excessive d'EDTA de $5.66 \times 10^{-4} \text{ M}$.

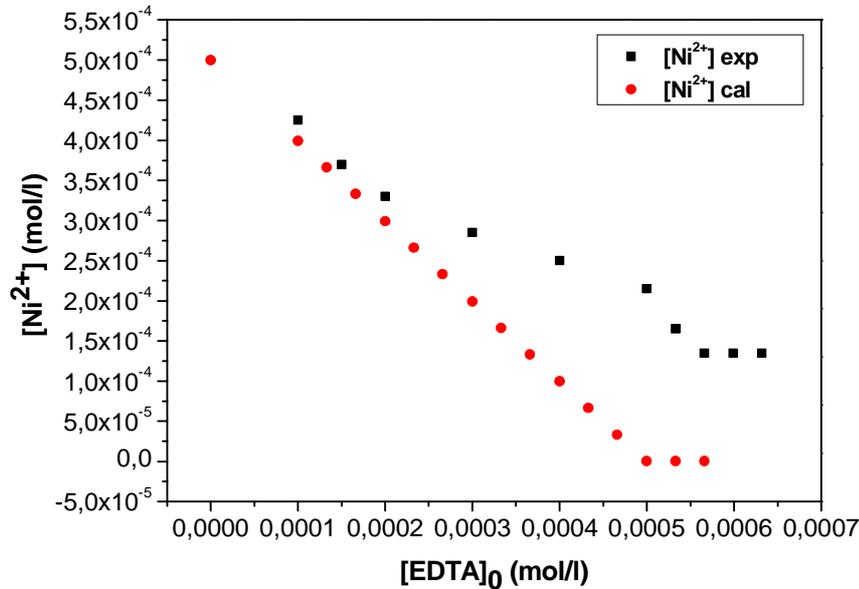


Figure V-14: Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des concentrations de nickel restantes en fonction de la concentration initiale d'EDTA dans le mélange.
Conditions expérimentales : ($[\text{Ni}^{2+}]_0 = 5.10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 7.2$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ et vitesse d'agitation = 700 tours/min).

La comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées de la concentration de nickel restante dans la *Figure V-14*, montre aussi un écart entre ces valeurs et que les valeurs calculées sont inférieures aux valeurs expérimentales jusqu'à atteindre un palier et une concentration de nickel presque constante au voisinage de $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{rest}} = 1.49 \times 10^{-9} \text{ M}$, correspondant à une concentration excessive d'EDTA de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, alors que le palier est atteint pour une concentration d'EDTA de $5.66 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ correspondant à une concentration en Nickel de $1.35 \times 10^{-4} \text{ M}$, dans le cas des résultats expérimentaux.

D'après ce qui a été constaté pour cette étude comparative entre résultats expérimentaux et calculés que la quantité d'EDTA utilisée dans les deux cas n'est pas vraiment grande (5×10^{-4} et $5.66 \times 10^{-4} \text{ M}$) pour atteindre les paliers observés.

V-4-6-2- Comparaison des résultats expérimentaux et calculés

- Influence du pH

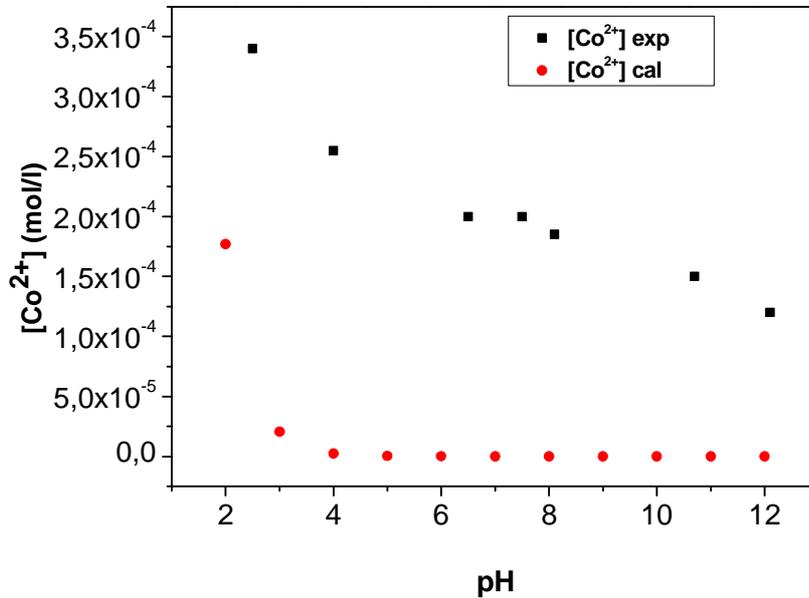


Figure V-15 : Comparaison entre la variation des valeurs expérimentales et des valeurs calculées du cobalt restant en fonction du pH pour le ligand EDTA.

Conditions expérimentales : ($[Co^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M$, $T = 23 \text{ }^\circ C$ et vitesse d'agitation = 700 tours/min).

La Figure V-15 montre un grand écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées du cobalt restant en fonction du pH. On remarque que les valeurs calculées sont nettement inférieures à celles obtenues par l'expérience. La concentration minimale calculée de $[Co^{2+}]$ est de $2.47 \times 10^{-6} M$ à un $pH = 4$.

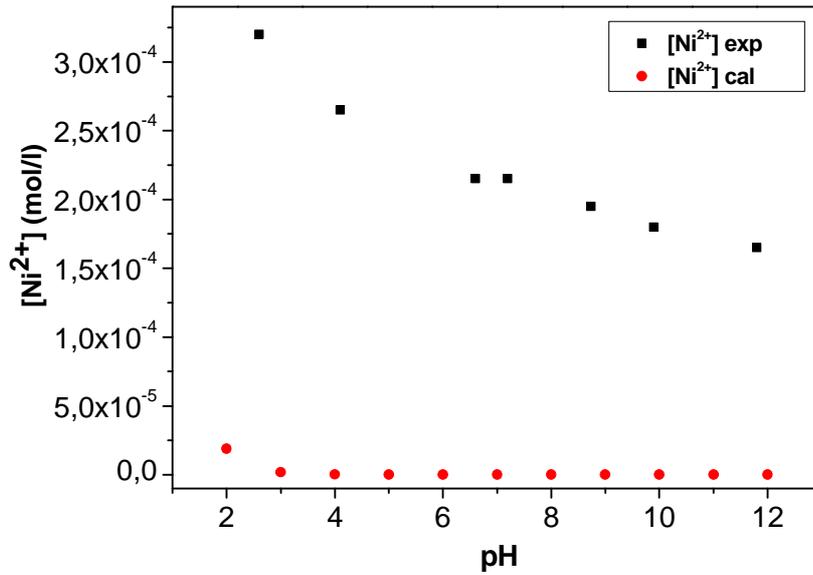


Figure V-16: Comparaison entre la variation des valeurs expérimentales et des valeurs calculées du nickel restant en fonction du pH, pour le ligand EDTA.

Conditions expérimentales : ($[Ni^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M$, $T = 23 \text{ }^\circ C$ et vitesse d'agitation = 700 tours/min).

Dans la *Figure V-16*, on constate qu'il y a un grand écart entre les valeurs calculées et expérimentales, et que les valeurs calculées sont nettement inférieures aux valeurs expérimentales ($[Ni^{2+}]$ minimale calculée = $1.73 \times 10^{-6} M$ à $pH = 3$ et $[Ni^{2+}]$ minimale expérimentale = $2.15 \times 10^{-4} M$ à $pH = 6.6$).

V – 4 – 7 – Comparaison des réactivités du cobalt et du nickel

Afin de voir la comparaison de la réactivité de l'EDA vis-à-vis des deux cations (Co^{2+} et Ni^{2+}), on a présenté les figures suivantes.

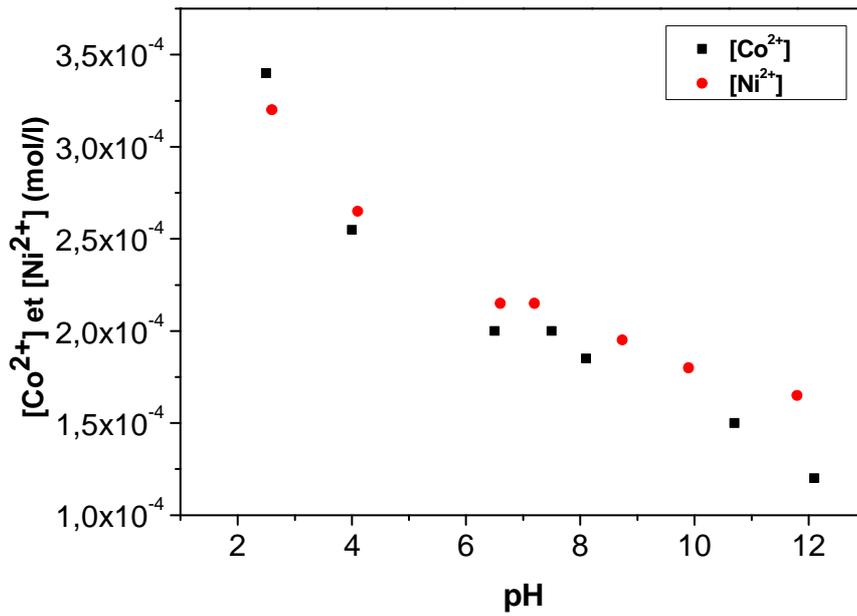


Figure V-17 : Comparaison entre les valeurs expérimentales de cobalt et de nickel en fonction du pH.

Condition expérimentale Pour le cobalt : ($[Co^{2+}]_0=5.10^{-4} M$, $[Y^4]_0=5.10^{-4} M$, $T = 23 \text{ }^\circ C$, vitesse d'agitation = 700 tours/min, temps d'agitation = 30 min).

condition expérimentale Pour le nickel : ($[Ni^{2+}]_0=5.10^{-4} M$ / $[Y^4]_0=5.10^{-4} M$, $T = 23 \text{ }^\circ C$, vitesse d'agitation = 700 trs/min).

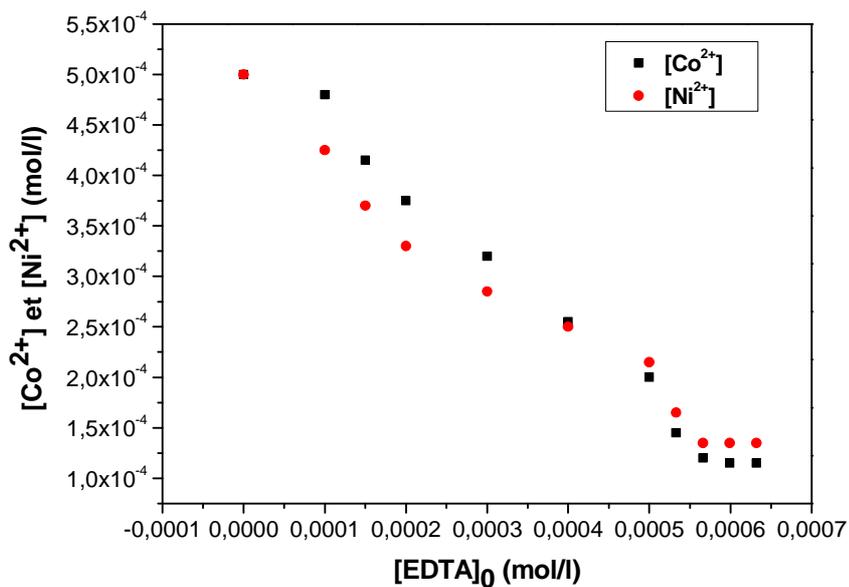


Figure V-18 : Comparaison entre le cobalt et le nickel en fonction de leurs excès.

Conditions expérimentales Pour le cobalt : ($[Co^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M$, $pH = 7.5$, $T = 23 \text{ }^\circ C$,
vitesse d'agitation = 700 tours/min, temps d'agitation = 30 min).

Conditions expérimentales Pour le nickel : ($[Ni^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M$, $pH = 7.2$, $T = 23 \text{ }^\circ C$, vitesse
d'agitation = 700 tours/min).

On remarque clairement d'après la figure expérimentale V-17, que les concentrations résiduelles du cobalt obtenues sont légèrement inférieures à celles du nickel. On atteint une concentration $[Co^{2+}]$ minimale = $2 \times 10^{-4} M$ à $pH=6.5$ et $2.15 \times 10^{-4} M$ à $pH=6.6$ pour le nickel.

Par contre dans la Figure V-18, il est constaté que les concentrations résiduelles du nickel sont un peu inférieures aux concentrations résiduelles du cobalt. jusqu'à atteindre une concentration de l'EDTA = $4 \times 10^{-4} M$ ($[Y^{4-}]_0 = 4 \times 10^{-4} M$), ensuite les concentrations résiduelles du nickel deviennent un peu supérieures aux concentrations résiduelles du cobalt. On atteint une concentration $[Co^{2+}]$ minimale = $1.2 \times 10^{-4} M$ à $[Y^{4-}]_0 = 5.66 \times 10^{-4} M$ et $[Ni^{2+}]$ minimale = $1.35 \times 10^{-4} M$ à $[Y^{4-}]_0 = 5.66 \times 10^{-4} M$.

Ceci montre que l'EDTA forme des complexes stables avec les deux cations métalliques étudiés.

V-5- Ultrafiltration du complexe Co-EDTA

L'ultrafiltration d'une solution renfermant le complexe Co-EDTA utilisant une membrane en céramique a été étudiée dans cette partie, les conditions optimales de la réaction de complexation du cobalt avec l'EDTA ont été respectées.

V-5-1- Procédure expérimentale

Le complexe obtenu est introduit dans la cuve d'alimentation du pilote d'ultrafiltration. La pompe fait circuler la solution à filtrer, le perméat est récupéré dans une éprouvette, alors que la solution à filtrer est recyclée vers la cuve d'alimentation, la pression (entre 1 à 2.5 bars) est contrôlée par l'introduction de l'air comprimé à la cuve d'alimentation. Le suivi du volume du filtrat en fonction du temps permet la détermination du flux de perméat connaissant la surface de la membrane.

Les échantillons prélevés du perméat sont analysés par titrage volumétrique pour la détermination des différentes concentrations du cobalt.

A partir de ces concentrations, le taux de rétention de la membrane 'R' est déterminé par la formule suivante :

$$R = (1 - C_i / C_0) * 100 \quad (V-2)$$

R : taux de rétention

C_i : concentration du perméat

C_0 : concentration initiale

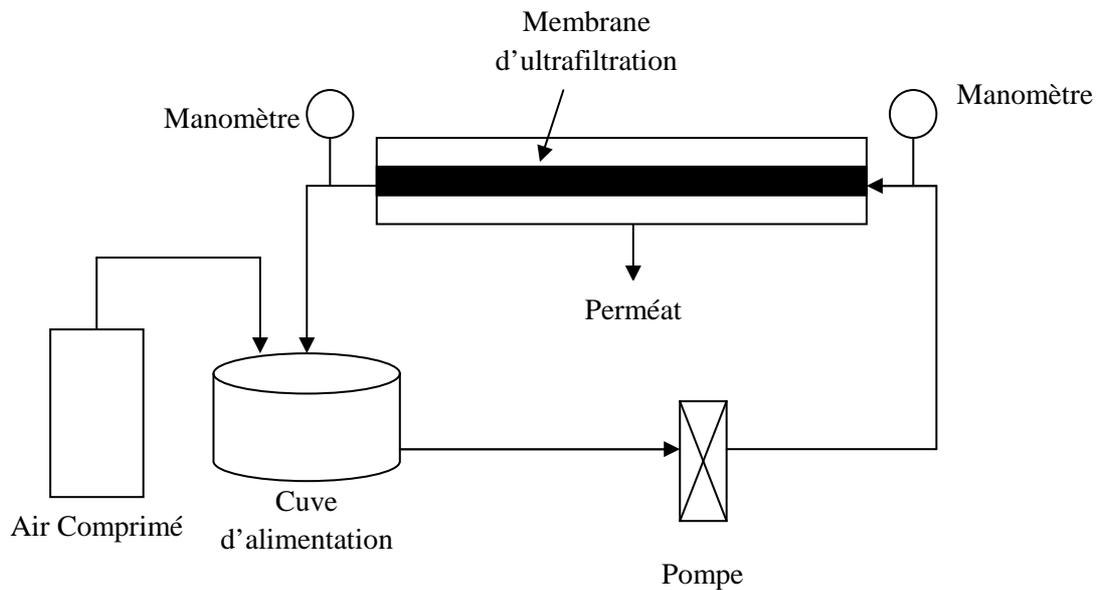


Figure V-19: Pilote d'ultrafiltration

V-5-2- Résultats de l'ultrafiltration

L'ultrafiltration de la solution d'alimentation, contenant le complexe Co-EDTA, a été réalisée. L'évaluation du flux de perméat, en fonction du temps et de la pression transmembranaire, a fait l'objet d'étude de cette partie.

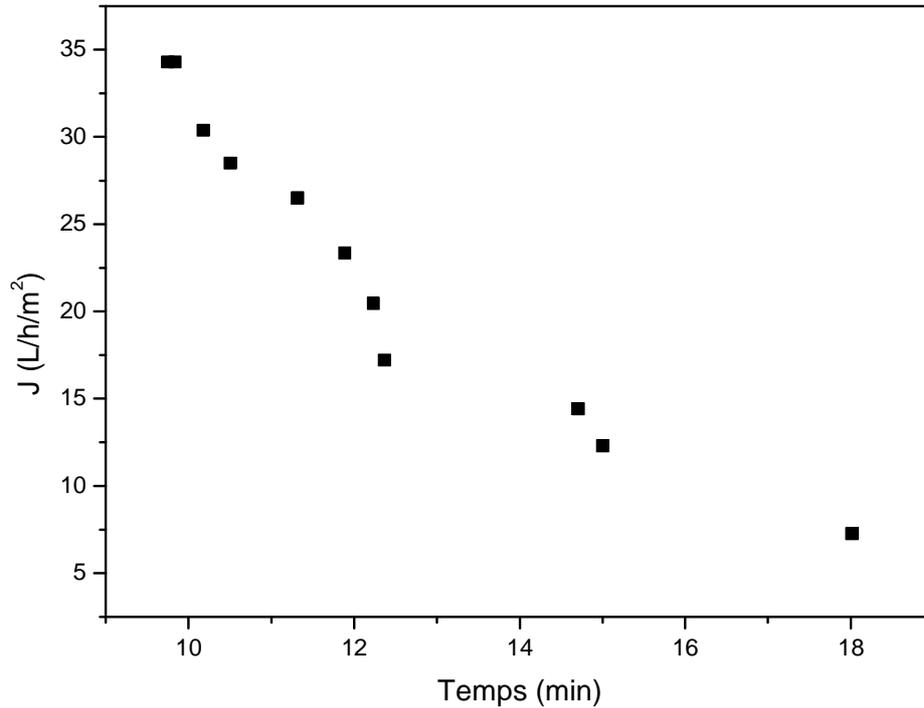


Figure V-20: Variation du flux de perméat en fonction du temps (PTM = 2.5 bar)

On constate que le flux du perméat diminue avec le temps, cette diminution est peut être traduite par l'accumulation du soluté (complexe) sur la membrane d'ultrafiltration, cette constatation est faite aussi par d'autres auteurs tel que Benbrahim [49], qui a travaillé sur la complexation de quelques cations métalliques (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} et Pb^{2+}) par l'alginate de sodium puis l'ultrafiltration des complexes formés.

La variation du flux de perméat de la solution de complexe Co-EDTA, en fonction de la pression transmembranaire est présentée sur la figure suivante, dans le but de voir la rétention de la membrane d'ultrafiltration.

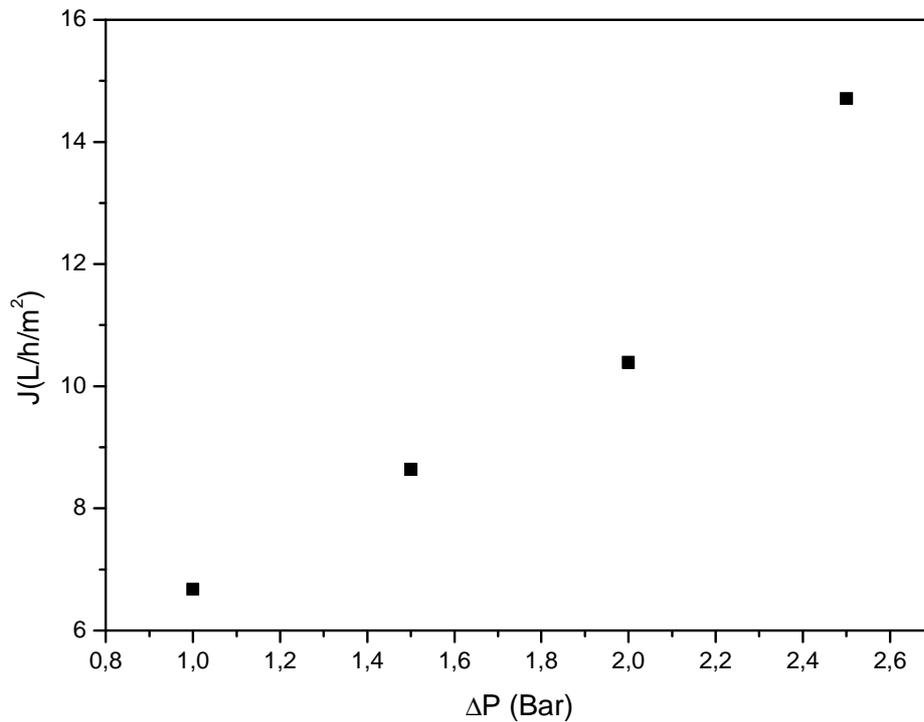


Figure V-21: Variation des flux de perméat du complexe Co-EDTA en fonction de la pression transmembranaire

Les résultats ainsi obtenus montrent que le flux du perméat augmente avec la pression transmembranaire, cette variation est presque linéaire ce qui traduit la loi de Darcy qui donne variation linéaire du flux traversant un milieu filtrant avec la pression appliquée [50], dans la littérature on trouve une variation linéaire au début puis le flux tend vers une valeur limite constante indiquant ainsi le colmatage de la membrane [52].

V-5-3- Influence de la pression transmembranaire sur le taux de rétention de la membrane

La détermination des concentrations du cobalt dans le perméat, permet de déduire le taux de rétention de la membrane d'ultrafiltration. Pour un même volume filtré (5ml)

l'échantillon passe à l'analyse (pour différentes pressions transmembranaires 1, 1.5, 2 et 2.5 bar).

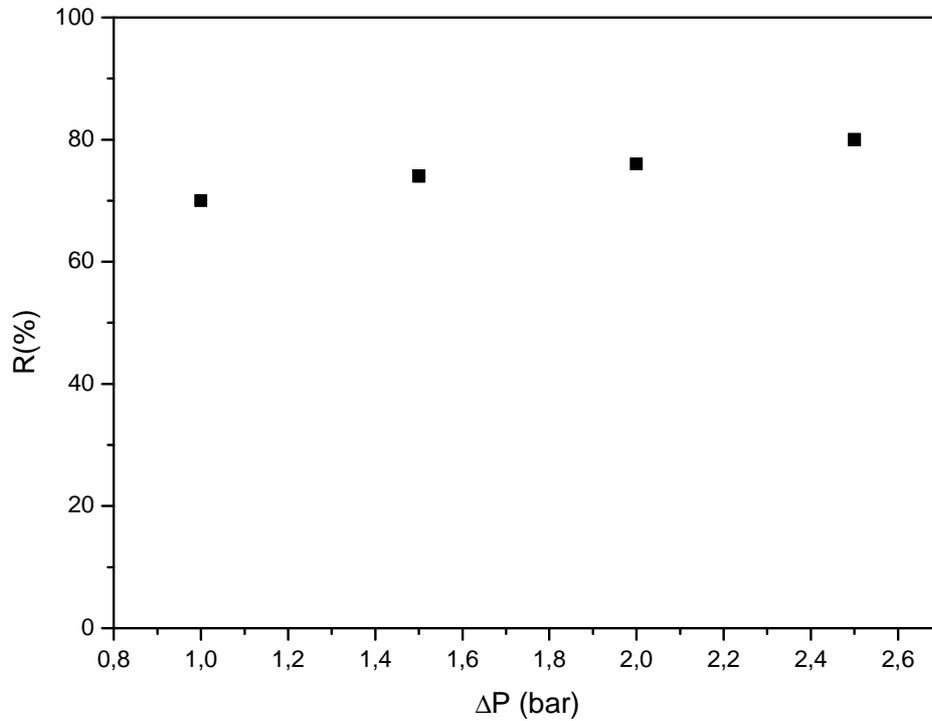


Figure V-22 : Taux de rétention de la membrane en fonction de la pression transmembranaire

La figure V-22 montre que le taux de rétention de la membrane peut atteindre 80% de rétention surtout pour la pression de 2.5 bar, donc le complexe Co-EDTA peut être récupéré par la membrane d'ultrafiltration.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Le but principal de cette étude était de récupérer les cations Co(II) et Ni(II) par complexation-ultrafiltration, l'étude expérimentale de la réaction de complexation permet de déterminer les meilleures conditions opératoires à savoir le pH du milieu, la concentration initiale de l'agent complexant, le temps de contact, la température et la vitesse d'agitation et ceci pour atteindre les meilleurs rendements de séparation par ultrafiltration. La modélisation des équilibres de complexation permet de comprendre l'effet des hydroxydes sur la réaction principale, ainsi que l'effet des ions hydroniums sur le ligand et la stabilité du complexe. L'étude expérimentale de l'ultrafiltration du complexe Co-EDTA a été réalisée en déterminant le flux du perméat en fonction du temps et de la pression transmembranaire (PTM), le taux de rétention de la membrane en fonction de la PTM a été présenté aussi dans cette partie.

L'ensemble des résultats permet de dire que :

- Pour l'étude de la modélisation de la réaction de complexation :

- Les concentrations des complexes formés CoY^{2-} et NiY^{2-} augmentent avec le pH et atteignent des paliers maximums dans le domaine de pH [6-13], pour diminuer à nouveau dans le domaine basique à partir de pH=13. Les complexes acides CoHY^- et NiHY^- ne sont pas stables puisqu'ils ne présentent pas de palier.
- Le cobalt (II) donne naissance à trois complexes basiques, trois mononucléaires (CoOH^+ et $\text{Co(OH)}_{2(\text{aq})}$ et Co(OH)_3^- et leurs concentrations varient avec le pH dans le domaine basique [12,14].
- Le nickel (II) donne naissance à quatre complexes basiques (NiOH^+ , $\text{Ni(OH)}_{2(\text{aq})}$, Ni(OH)_3^- et Ni(OH)_4^{2-} et leurs concentrations varient aussi avec le pH dans le domaine basique [12,14].
- La concentration du cobalt Co(II) et du nickel Ni(II) diminue avec l'augmentation de concentration initiale du ligand, pour une concentration initiale de cobalt et du nickel de $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

- Pour l'étude expérimentale de la réaction de complexation de Co^{2+} et Ni^{2+} avec l'EDTA, les résultats montrent que l'élimination des cations sera plus importante :

- Si la concentration du ligand augmente,
- Si la température du milieu augmente,
- Si la vitesse d'agitation augmente,

- Si le temps de contact augmente.

La concentration résiduelle du cobalt diminue aussi avec l'augmentation du pH puis devient constante dans le domaine de pH [6.5-7.5], ensuite elle diminue à nouveau dans le domaine basique à cause de la formation du $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Bien que la concentration résiduelle du cobalt diminue avec l'augmentation de la température (meilleure élimination à $T=35^\circ\text{C}$), mais cette variation de la concentration reste faible comparativement aux énergies élevées qu'on doit fournir au niveau industriel pour augmenter la température. On préfère donc travailler à la température ambiante ($T=23^\circ\text{C}$).

Les conditions expérimentales optimales obtenues pour la complexation du cobalt par l'EDTA ($[\text{Co}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$), sont donc :

- temps de contact= 30 min, $[\text{EDTA}]_0 = 5.66 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH=6.5, $T=23^\circ\text{C}$ et vitesse d'agitation = 500 tours / min

Les conditions expérimentales optimales obtenues pour la complexation du nickel par l'EDTA ($[\text{Ni}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$), sont donc :

- temps de contact=45 min, $[\text{EDTA}]_0 = 5.66 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH=6.6, $T=23^\circ\text{C}$ et vitesse d'agitation = 700 tours / min.

La comparaison des réactivités du cobalt et du nickel montre que l'EDTA forme des complexes stables avec les deux cations métalliques étudiés.

Les résultats expérimentaux sont un peu écartés des résultats calculés.

- Pour l'étude expérimentale de l'ultrafiltration du complexe Co-EDTA, les résultats obtenus montrent que :

- Le flux du perméat augmente avec la pression transmembranaire,
- Le flux du perméat diminue avec le temps de filtration,
- Le taux de rétention peut atteindre 80% surtout pour la pression de 2.5 bar, d'où le complexe Co-EDTA peut être récupéré par la membrane d'ultrafiltration.

- [1]- Y. Andrès, C. F.Brasquet, C. Gérente, P. Cloirec, Élimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau, Techniques de l'ingénieur, févr. 2007.
- [2]- B.V. Rotterdamseweg ,Water Treatment & Purification,1999, The netherlands.
- [3]- M. Di Benedetto, Méthodes spectrometriques d'analyse et de caracterisation, les métaux lourds, Dossier sam 1997.
- [4]- Journal officiel de la république algérienne N° 24, 16 avril. 2006.
- [5]- C. Bliefert, R. Perraud, Chimie de l'environnement. Air, Eau, Sol, Déchets, De Boeck & lacier, Bruxelles, 2001.
- [6]- C. Biney, A. T. Amuzu, 'étude des métaux lourds, Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain', document technique du CPCA 25, Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture.FAO. Rome, 1994.
- [7]- S. Arris, ' Etude expérimentale de l'elimination des Polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales'mémoire de magister, université Constantine, 2008.
- [8]- F. Edelin, Tribune de l'eau : élimination des métaux lourds [N°5], septembre-octobre 1993.
- [9]- D. Lison, R. Lauwerys, Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 5^{ème} édition, MASSON, 2007.
- [10]- R. R. Lauwerys, Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 4^{ème} édition, Paris, 2003.
- [11]- J. P .Goullé, L. Labat, C. Nisse, M. Lhermitte, Mercure - plomb – Chrome, Techniques de l'ingénieur, juin 2005.
- [12]- F. Edeline, Tribune de l'eau : traitement des eaux industrielles,janvier- fevrier 1993.

- [13]- J. F. Blais , S. Dufresne , G. Mercier , 'revue des sciences de l'eau 687-711 :etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels', 1999.
- [14]- E. G. Humphrey , 2^{ème} édition, Edit dunod :procédés de séparation techniques section dimensionnement, 2001.
- [15]- C. Gary , 5^{ème} édition,Edit john wiley et sons : Analytical chemistry, 1994.
- [16]- M. A. Didi, office des publications universitaires: Sciences et technologie des agents extractants organophosphorés , 2004.
- [17]- J. M. Berland et C. Juery, ' Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau' , Décembre 2002.
- [18]- S. Mambaye lo , 'rétention des ions métalliques par complexation ultrafiltration:application au cadmium ,' Thèse de doctorat ,université cheikh anta diop de dakar, 1994.
- [19]- L. j. Zeman, A. L. Zidney, Microfiltration and ultrafiltration: Principles and applications, Marcel dekker, 1996, New york.
- [20]- SA. Degremont , Mémento technique de l'eau, Lavoisier Tec &Doc, 2005.
- [21]- T. Matsuura, Synthetic membranes and membrane separation processes, CRC Press, 1993.
- [22]- G. Crini , P . M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, biosorption et oxydation chimique. Presse universitaire du franche comté, 2007.
- [23]- P. Duverneuil, B. Fenouillet, C. Chaffot, Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents. état de l'art, Lavoisier tec &Doc paris, 1997.
- [24]- C. Cojocar , 'Removal of Cobalt ions from aqueous solutions by polymer assisted Ultrafiltration using experimental design approach. Part 1 : Optimization of complexation conditions, Journal of Hazardous materials', Elsevier,2009.

- [25]- K. Trivunac , 'Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted ultrafiltration', Chemosphere, Elsevier, 2005.
- [26]- R. Molinari , 'Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous media using the complexation–ultrafiltration process, sciencedirect, Elsevier,2007.
- [27]- S. Akita , Separation of Co(II)/Ni(II) via micellar-enhanced ultrafiltration using organophosphorus acid extractant solubilized by nonionic surfactant, Journal of membrane science, Elsevier, 1999.
- [28]- M. C. Vincent , 'Analysis of an ultrafiltration model: Influence of operational conditions', Journal of hazardous materials, Elsevier, 2011.
- [29]- S. Mimoune, 'Experimental study of metal ions removal from aqueous solutions by complexation–ultrafiltration', Journal of membrane Science, Elsevier, 2007.
- [30]- N. Uzal, 'Optimization of Co²⁺ ions removal from water solutions via polymer enhanced ultrafiltration with application of PVA and sulfonated PVA as complexing agents sciencedirect', Elsevier, 2011.
- [31]- J. Zeng , 'Application of the hybrid complexation–ultrafiltration Process for metal ion removal from aqueous solutions', Journal of hazardous materials, Elsevier, 2008.
- [32]- K. R. Desai , 'Removal of silver from aqueous solutions by complexation–ultrafiltration using anionic polyacrylamide', Chemical engineering Journal, Elsevier,2012.
- [33]- M. Roche , J. Desbarres, C. Colin , A. Jardy, Dbauer , chimie des solutions. Technique et documentation.lavoisier, 1990.
- [34]- A. Ringbom, Les complexes en chimie analytique, 1967, Dunod, Paris.

[35]- Z. Nedjar, S. Meterfi, A. Khelfaoui, 'Etude de la complexation de quelques métaux lourds en vue de leur élimination par ultrafiltration', mémoire d'ingénieur, Université Mentouri Constantine, 2001.

[36]- A. Skoog, H. Over, Donald, M. West, F. J. Holler, Chimie analytique, 1997, De boeck université.

[37]- V. L. Snoeyink, D. Jenkins, Water chemistry, 1980, John wiley & Sons, New york.

[38]- J. L. Burgot, Chimie analytique et équilibres ioniques, 2006, édition médicale internationale et Tec & Doc Lavoisier, Paris.

[39]- M. Bernard, S. Busnot, Usuel de chimie générale et minérale, Nomenclature, atomistique, données sur les solides et sur les solutions. Constantes physico-chimiques, Paris, 1984.

[40]- M. Chikhi, 'Etude de la complexation des cations métalliques en vue de leur séparation par un procédé membranaire', Thèse de doctorat d'état, université Constantine, 2008.

[41]- F. Emmenegger, Les réactions de transfert de ligands, Université de fribourg département de chimie.

[42]- K. Boukebbous, 'Étude de complexes métalliques des ligands soufrés, azotés et d'autres molécules halogénés', mémoire de magister, université constantine, 2009.

[43]- J. C. Bünzli, Chimie de coordination, Chimie de 2005/6 Ch.1

[44]- A. Rahier, Constantes des réactions de complexation - Déterminations et applications, Techniques de l'ingénieur, mai 2012.

[45]- A. Slimani,' Étude expérimentale et modélisation de la complexation du cuivre(II) avec l'EDTA et l'acide citrique en vue de son élimination par ultrafiltration', mémoire de magister, université Mohamed Khider – Biskra, 2012.

[46]- G. Durand, Potentiométrie - Dosages et titrages - Caractéristiques analytiques, Techniques de l'ingénieur, déc. 2010.

[47]- L. O. Dubenskaya, G. D. Levitskaya, Journal of analytical chemistry, Vol. 54, No 7, 1999, Pages 655–657.

[48]- M. O. Simonnot, V. Croze, De la thermodynamique aux Procédés : concepts et simulations, Techniques de l'ingénieur, déc. 2008.

[49]- S. Benbrahim, S. Taha, J. Cabon, G. Dorange, 'Élimination des cations métalliques : divalent : complexation par l'alginate de sodium et ultrafiltration', Revue des sciences de l'eau, Rev. Sci. Eau 4 (1998), Pages 497-516.

[50]- N. S. Hanspal, A. N. Waghode, V. Nassehi, R. J. Wakeman,'Development of a predictive mathematical model for coupled stokes/Darcy flows in cross-flow membrane filtration', Chemical engineering Journal (2009), Vol. 149, issues 1-3, pages 132-142.

[51]- S. K. Zaidi, A. Kumar,' Experimental analysis of a gel layer in dead-end ultrafiltration of a silica suspension', Desalination (2005), Vol. 172, issue 2, 107-117.

Annexes

Tableau A-1 : Constantes de stabilité des complexes métalliques avec les ions hydroxyde [34],[39].

Ion	Force ionique	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4	log $K_{m(OH)_n}^{nOH}$
Ag⁺	0	2.3	3.6	4.8		
Al³⁺	2				33.3	163 $m = 6; n = 15$
Ba²⁺	0	0.7				
Be²⁺	3		3.1			10.8 $m = 2; n = 1$ 33.3 $m = 3; n = 3$
Bi³⁺	3	12.4				168.3 $m = 6; n = 12$ 277 $m = 9; n = 20$
Ca²⁺	0	1.3				
Cd²⁺	3	4.3	7.7	10.3	12.0	
Ce³⁺	Var.	5				
Ce⁴⁺	1-2	13.3	27.1			27.8 $m = 2; n = 2$
Co²⁺	0.1	5.1		10.2		
Cr³⁺	0.1	10.2	18.3			26.0 ^a $m = 2; n = 2$ 69.9 $m = 6; n = 12$
Cu²⁺	0.1	6.0	14.3			17.1 $m = 2; n = 2$
Fe²⁺	1	4.5				
Fe³⁺	3	11.0	21.7			25.1 $m = 2; n = 2$
Ga³⁺	0.5	11.1				
Hg₂²⁺	0.5	9				

Tableau A-1 (suite)

Ion	Force ionique	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4	log $K_{m(OH)_n}^{nOH}$
Ln³⁺	3	7.0				17.9 $m = 2; n = 2$
La³⁺	3	3.9				4.1 $m = 2; n = 1$ 54.6 $m = 5; n = 9$
Li⁺	0	0.2				
Mg²⁺	0	2.6				
Mn²⁺	0.1	2.4				
Mo^{VI}	3	$7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$ logK = 57.7				
Cd²⁺	3	4.3	7.7	10.3	12.0	
Na⁺	0	-0.7				
Ni²⁺	0.1	4.6				
Pb²⁺	0.3	6.2	10.3	13.3		7.6 $m = 2; n = 1$ 36.1 $m = 4; n = 4$ 69.3 $m = 6; n = 8$
Sc³⁺	1	9.1	18.2			21.8 $m = 2; n = 2$
Sn²⁺	3	10.1				23.5 $m = 2; n = 2$
Sr²⁺	0	0.8				
Th⁴⁺	1	9.7				11.1 $m = 2; n = 1$ 22.9 $m = 2; n = 2$
Ti³⁺	0.5	11.8				

Tableau A-1 (suite).

Ion	Force ionique	log β_1	log β_2	log β_3	log β_4	log $K_{m(OH)_n}^{nOH}$
TiO²⁺	1	13.7				
Ti⁺	0	0.8				
Ti³⁺	3	12.9	25.4			
U⁴⁺	3	12				
UO₂²⁺	1					10.3 $m = 2; n = 1$ 22.0 $m = 2; n = 2$
VO²⁺	3	8.0				21.1 $m = 6; n = 12$
VO₂⁺	1					189.2 $m = 10; n = 14$
V^V	0.5		2 HVO ₄ ²⁻ = HV ₂ O ₇ + OH ⁻ log K = -3.2			
	0.5		HVO ₄ ²⁻ = VO ₃ ⁻ + OH ⁻ log K = -6.0			
	0.5		2 HVO ₄ ²⁻ = V ₃ O ₉ ³⁻ + 3OH ⁻ log K = -10.4			
W^{VI}	3		6 WO ₄ ²⁻ + 7H ⁺ = HW ₆ O ₂₁ ⁵⁻ + 3H ₂ O log K = 60.7			
Zn²⁺	0	4.4		14.4	15.5	
Zr⁴⁺	4	13.8	27.2	40.2	53	

**Tableau A-2 : Constantes de stabilité des complexes métalliques avec quelques aminoacides
(à $\mu = 0.1M$ et $T=20^{\circ}C$)[34].**

Logarithmes des constantes

Ion	DCTA			DTPA				EDTA		
	K_{MHL}^H	K_{ML}	K_{MOHL}^{OH}	K_{MHL}^H	K_{ML}	K_{MOHL}^{OH}	$K_{M_2L}^M$	K_{MHL}^H	K_{ML}	K_{MOHL}^{OH}
Ag^+								6,0	7,3	
Al^{3+}	2	17,6	6,4					2,5	16,1	8,1
Ba^{2+}	6,7	8,0		5,3	8,8			4,6	7,8	
Bi^{3+}		24,1						1,4	22,8	
Be^{2+}									9,3	
Ca^{2+}		12,5		6,4	10,6		2,0	3,1	10,7	
Ce^{3+}		16,8							16,0	
Cd^{2+}	3,0	19,2		3,9	19,0		3,0	2,9	16,5	
Co^{2+}	2,9	18,9		4,8	19,0		3,5	3,1	16,3	
Co^{3+}								1,3	36	
Cr^{3+}								2,3	23	6,6
Cu^{2+}	3,1	21,3		5,0	20,5		5,5	3,0	18,8	2,5
Fe^{2+}		18,2		5,4	16,0	5,0	3,0	2,8	14,3	
Fe^{3+}		29,3	4,7	3,4		4,1		1,4	25,1	6,5
Ga^{3+}		22,9							20,3	
Hj^{2+}	3,1	24,3	3,5	3,6	27,0				21,8	4,9

In ³⁺								25,0	
La ³⁺	2,6	16,3		19,1				15,4	
Li ⁺				3,1				2,8	
MJ ²⁺		10,3	6,9	9,3		3,9		8,7	
Mn ²⁺	2,8	16,8	4,5	15,5		2,1	3,1	14,0	
Na ⁺								1,7	
Ni ²⁺		19,4	5,6	20,0		5,4	3,2	18,6	
Pb ²⁺	2,8	19,7	4,5	18,9		3,4	2,8	18,0	
Ra ²⁺								7,4	
Sc ³⁺								23,1	3,5
Sn ³⁺								22,1	
Sr ²⁺		10,0	5,4	9,7		3,9		8,6	
Th ⁴⁺		23,2	6,4		5,1			23,2	7,2
Ti ³⁺								21,3	
TiO ²⁺								17,3	
V ²⁺								12,7	
V ³⁺								25,9	
VO ²⁺		19,4						18,8	
VO ³⁺						3,6		18,1	
Y ³⁺		19,2						18,1	
Zn ²⁺	3,0	18,7	5,6	18,0		4,4	3,0	16,5	

Tableau A-2 (suite)*Logarithmes des constantes*

Ion	EGTA		HEDTA		NTA		
	K_{MHL}^H	K_{ML}	K_{ML}	K_{MOHL}^{OH}	K_{ML}	K_{MOHL}^{OH}	$K_{M_2L}^M$
Al^{3+}						8,5	6,0
Ba^{2+}	5,47	8,4	6,2		4,8		
Ca^{2+}	3,8	11,0	8,0		6,4		
Ce^{3+}					10,1		4,4
Cd^{2+}	3,5	15,6	13,0		10,1		
Co^{2+}		12,3	14,4		10,6		
Cu^{2+}	4,4	17	17,4		12,7	4,7	3,6
Fe^{2+}			12,2	5,0	8,8	3,4	
Fe^{3+}			19,8	10,1	15,9	9,9	8,4
Hj^{2+}	3,0	23,2	20,1		12,7	8,6	
In^{3+}					15		9,6
La^{3+}		15,6	13,22		10,4		7,7
Mj^{2+}	7,7	5,2	5,2		5,4		
Mn^{2+}	5,0	11,5	10,7		7,4		
Ni^{2+}	6,0	12,0	17,0		11,3		4,5
Pb^{2+}	5,3	13,0	15,5		11,8		
Sr^{2+}	5,4	8,5	6,8		5,0		
Th^{4+}				8,6			
Y^{3+}					11,4		9,0
Zn^{2+}	5,2	12,8	14,5		10,5		

Tableau A-3 : propriétés physico-chimiques du sel disodique de l'EDTA (Éthylène Diamine Tétracétique) [11].

Général	
Nom IUPAC	Sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique dihydraté
Synonymes	- Sel disodique de l'EDTA dihydrate. -EDTA disodique dihydraté.
Apparence	Solide poudreux ou en cristaux, blanc, inodore
Propriétés chimiques	
Formule Brute	$C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2 H_2O$
Masse Molaire	372,24 g·mol ⁻¹ C 41,1 %, H 5,52 %, N 9,59 %, O 43,8 %
Propriétés physiques	
T° fusion	240 °C (décomposition).
Solubilité	100,00 g·l ⁻¹ (eau, 20 °C).
Masse volumique	0,86 g·cm ⁻³ (20 °C)
T° d'auto-inflammation	> 200 °C
Point d'éclair	> 100 °C
Pression de vapeur saturante	< 0,013 mbar (20 °C)

Tableau A-4: propriétés physico-chimiques de l'hydroxyde de sodium (soude) (NaOH) [11].**Général**

Nom IUPAC	Hydroxyde de sodium
Apparence	solide de formes variables, blanc, déliquescent, inodore.

Propriétés Chimiques

Formule Brute	NaOH
Masse Molaire	40.00 g·mol ⁻¹ H 2,52 %, Na 57,48 %, O 40 %
pKa	Base forte.

Propriétés physiques

T° fusion	318 °C
T° ébullition	1 390 °C
Solubilité	dans l'eau à 20 °C : 1 090 g·l ⁻¹
Masse volumique	2,1 g·cm ⁻³
Pression de vapeur saturante	0,13 kPa à 739 °C 2,67 kPa à 953 °C 13,3 kPa à 1 111 °C 53,3 kPa à 1 286 °C

Tableau A-5: propriétés physico-chimiques du Chlorure de sodium (NaCl) [11].

Général	
Nom IUPAC	Chlorure de sodium
Apparence	Poudre blanche ou cristaux cubiques transparents.
Propriétés Chimiques	
Formule Brute	NaCl
Masse Molaire	58,443 g·mol ⁻¹ Cl 60,66 %, Na 39,34 %,
Propriétés physiques	
T° fusion	801 °C
T° ébullition	1465 °C
Solubilité	357 g·l ⁻¹ (eau, 0 °C), 357 g·l ⁻¹ (eau, 25 °C), 391,2 g·l ⁻¹ (eau, 100 °C), 0,65 g·kg ⁻¹ (éthanol, 25 °C),
Masse volumique	2,17 g·cm ⁻³ (25 °C), 1,549 g·cm ⁻³ (fondu, 805 °C) 0,13 kPa à 739 °C
Viscosité dynamique	1.93 MPa·s ⁻¹ (solution aqueuse saturée)

Tableau A-6 : propriétés physico-chimiques du sulfate de cobalt (CoSO₄) [11].

Général	
Nom IUPAC	sulfate de cobalt (II)
Apparence	Cristaux rougeâtre
Propriétés chimiques	
Formule Brute	CoSO ₄
Masse Molaire	154,996 ± 0,006 g·mol ⁻¹ Co 38,02 %, O 41,29 %, S 20,69 %
Propriétés physiques	
T° fusion	735 °C
Solubilité	383 g·l ⁻¹ à 20 °C
Masse volumique	3,71 g·cm ⁻³

Tableau A-7 : propriétés physico-chimiques du sulfate de nickel (NiSO_4) [11].

Général	
Nom IUPAC	sulfate de nickel (II)
Apparence	cristaux orthorhombiques verts
Propriétés chimiques	
Formule Brute	NiSO_4
Formule	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Masse Molaire	280,862 g/mol
Propriétés physiques	
T° de décomposition	~ 100°C (en sulfate de nickel (II) hexahydraté $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, puis en sulfate de nickel (II) anhydre NiSO_4)
Solubilité	Eau : 404 g/L à 25°C Éthanol : soluble
Densité	1,98

Résumé

Résumé

Le principe de ce procédé repose sur le couplage d'une complexation d'ions usuels (métalliques) par un ligand et d'une filtration du complexe formé par une membrane d'ultrafiltration. Contrairement aux ions qui traversent la membrane, le complexe ligand-cation est retenu par celle-ci. Le procédé permet alors de récupérer une solution épurée d'une part, et une solution concentrée en complexes d'autre part. Il est particulièrement adapté au traitement d'effluents contenant des métaux lourds en traces (rejets des usines hydro métallurgiques, rejets de l'industrie chlore-soude...). Les composés classiquement utilisés dans les opérations de complexation-ultrafiltration sont des polyélectrolytes, polymères à chaîne flexible possédant des groupements ionisables.

De plus, la complexation est un moyen d'introduire une sélectivité dans la séparation des cations, en fonction de la stabilité des complexes ligand-cation formés. En effet, la rétention des cations métalliques par la membrane d'ultrafiltration dépend à la fois de la rétention du ligand (pas toujours totale) et de la stabilité des complexes formés, qui dépend de la nature du complexant ainsi que du pH et du rapport des concentrations ligand/métal.

Dans ce présent travail, on s'intéresse tout particulièrement à la complexation du Co(II) et Ni(II) avec le ligand EDTA et leur récupération par ultrafiltration. Le but principal de la réaction de complexation est l'optimisation des conditions de complexation du métal avec ce ligand ; à savoir le pH, le temps, la concentration initiale du ligand, la température et la vitesse d'agitation et ceci pour obtenir les meilleurs taux de rétention du métal par ultrafiltration. L'étude est divisée en trois étapes :

La première consiste en une modélisation des deux réactions de complexation basée sur les expressions des constantes de stabilités de toutes les espèces existantes dans le milieu et des bilans de masses des deux cations et le ligand. On a obtenu par la suite, une équation algébrique non linéaire dont la résolution s'est effectuée par un code de calcul écrit en langage MATLAB 7. Pour une concentration initiale du cobalt $[Co^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M = [Ni^{2+}]_0$, les résultats obtenus ont montré que le complexe Co-EDTA atteint une concentration maximale et la meilleure stabilité dans le domaine du pH [6-13]. Le complexe Ni-EDTA donne quand à lui la meilleure stabilité dans le même domaine de pH [6-13].

La deuxième étape est celle de l'étude expérimentale qui montre que les concentrations résiduelles de cobalt, nickel diminuent avec l'augmentation de la concentration de l'agent complexant, avec l'augmentation du pH ainsi qu'avec l'augmentation de la température et la vitesse d'agitation. Pour une concentration initiale de cobalt, nickel de $[Co^{2+}] = 5.10^{-4} = [Ni^{2+}] M$, les conditions optimales pour la complexation avec le cobalt sont (temps de contact= 30 min, $[EDTA]_0 = 5.66 \cdot 10^{-4} M$, pH=6.5, T=23°C et vitesse d'agitation = 500 tours / min) , et le nickel (temps de contact=45 min, $[EDTA]_0 = 5.66 \cdot 10^{-4} M$, pH=6.6, T=23°C et vitesse d'agitation = 700 tours / min) .

La dernière étape consiste à la partie expérimentale de l'ultrafiltration du complexe Co-EDTA, le taux de rétention de la membrane peut atteindre 80% surtout pour la pression de 2.5

bar, le complexe Co-EDTA peut être récupéré par la membrane d'ultrafiltration. La comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés a montré des écarts.

La comparaison entre les réactivités du cobalt et du nickel avec l'EDTA a montré de faibles écarts, ceci montre que l'EDTA forme des complexes stables avec les deux cations métalliques étudiés.

Mots clés : Ultrafiltration, Complexation, Cobalt (II), Nickel (II) , EDTA, MATLAB.

Abstract

The principle of this method is based on the coupling of a conventional complexing ions (metal) by a macroligand and filtration of the complex formed by an ultrafiltration membrane. Unlike ions through the membrane, the complex ligand cation is retained by the latter. The method then allows to recover a purified solution of one part, and a concentrated solution of the other complexes. is particularly suitable for the treatment of effluents containing heavy metal traces (hydrometallurgical plant discharges, discharges from the chlor-alkali industry ...). Compounds conventionally used in operations complexation / ultrafiltration are polyelectrolytes, flexible chain polymers with ionizable groups

In addition, the complexation is a way to introduce a selectivity in the separation of cations, depending on the stability of the ligand-complex cation formed. Indeed, the retention of the metal cations by the ultrafiltration membrane depends on both the retention of the ligand (not always total) and the stability of the complexes formed which depends on the nature of the complexing agent and the pH and the ratio concentrations of ligand / metal.

In this work, we are particularly interested by the complexation of Co (II) and Ni (II) with the ligand EDTA and recovered by ultrafiltration. The principal aim of this study is the optimization of the metal complexation conditions with the two ligands , e.i the pH ,time, the initial concentration of the ligand, the temperature and agitation speed this is in order to obtain the best outcomes of the metal separation by Ultrafiltration. The study was been in three stages:

The first consists in the modeling of the two complexation reactions based on the expressions of the stability constants of all species existing in the field and the realized mass balances for the two cation and the ligand. After that we obtained a system of non-linear algebraic equations in which the resolution is done in a numeric way with the MATLAB 7 software.

For the initial concentration of the cobalt $[Co^{2+}]_0 = 5.10^{-4} M = [Ni^{2+}]_0$, the obtained results show that the complex **Co-EDTA** reaches a maximum concentration and the best stability in the field of pH [6-13], while the complex **Ni-EDTA** reaches its maximum in the pH range [6-13].

The second stage is the experimental study which mentions that the concentration of the residual cobalt, nickel reduces with the increase of the complexing agent concentration, with the increase of the pH also with the temperature's increase and agitation speed. For an initial concentration of cobalt $[Co^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} M = [Ni^{2+}]$, the optimal conditions for the complexation with cobalt are: (contact time = 30 min $[EDTA]_0 = 5.66 \cdot 10^{-4} M$, pH = 6.5, T= 23 °C and the agitation speed = 500 rounds/min) , and for the nickel (contact time= 45 min, $[EDTA]_0 = 5.66 \cdot 10^{-4} M$, pH=6.6, T= 23°C and the agitation speed = 700 rounds/min) .

The last step is the experimental part of the ultrafiltration of Co-EDTA complex, the retention of the membrane can reach 80%, mainly for the pressure of 2.5 bar, the complex Co-EDTA can be recovered by the membrane ultrafiltration. The comparison between the calculated and experimental results showed differences.

The comparison between the reactivities of cobalt and nickel with EDTA showed small differences, this shows that EDTA forms stable complexes with both metal cations studied.

Keywords: Ultrafiltration, Complexation, Cobalt (II), Nickel (II), EDTA, MATLAB.

العنوان: إزالة المعادن الثقيلة باستخدام التعقيد و الترشيح الفائق دراسة تجريبية لترشيح الفائق

ملخص

ويستند مبدأ هذه الطريقة على اقتران تعقيد الايونات (المعادن) من قبل الماكروليقو و الترشيح للمعقد المكون من غشاء الترشيح الفائق، على عكس الايونات العابرة للغشاء -المعقد ماكرو ليقو/كاتيون يتم الاحتفاظ به. هذا الأسلوب يسمح باسترداد المحلول المنقى من جهة -و محلول مركز من المعقد من جهة أخرى. خاصة لمعالجة النفايات السائلة التي تحتوي على آثار المعادن الثقيلة (التصريف مصنع الفلزات، وإفرازات من صناعة الكلور والقلويات ...). المركبات المستخدمة قديما في عمليات التعقيد/الترشيح الفائق هي البولي-إلكتروليتات و البوليميرات ذات سلسلة مرنة مع مجموعات موتينية. بالإضافة إلى ذلك، التعقيد هو وسيلة إدخال الانتقائية في فصل الكاتيونات -اعتمادا على استقرار المعقدات ماكروليقو/الكاتيون الناتج. والواقع أن الإبقاء على الكاتيونات المعدنية بنسبة غشاء الترشيح الفائق يعتمد على الاحتفاظ كل من البوليمر (وليس الكل دائما) والاستقرار في المعقدات المشكلة. الذي يعتمد على طبيعة المعقد و درجة الحموضة و نسبة تراكيز الليقو و المعدن.

في هذه الدراسة المقدمة، نهتم بشكل خاص بتفاعلات التعقيد لأيونات الكوبالت و النيكل ثنائيي الأكسدة (II) مع المعقد ATDE واستردادها من قبل الترشيح الفائق. لتحديد أفضل الشروط لهذه التفاعلات و التي تعطي أكبر و أحسن مردود لعملية فوق الترشيح. هذه الشروط تتمثل في: درجة الحموضة Hp، الوقت التركز الابتدائي للمعقد، درجة الحرارة، و سرعة التحريك.

تنقسم هذه الدراسة إلى ثلاثة أجزاء:

الجزء الأول يتمثل في وضع النموذج الرياضي لهذه التفاعلات المكون من قانون الحفاظ على الكتلة لكل من أيون الكوبالت و النيكل و المعقد (ATDE) و ثابت التوازن أو الإستقرار لكل المركبات الموجودة في الوسط. هذا النموذج هو عبارة عن جملة معادلات جبرية لا خطية تم حلها رقميا بواسطة برنامج TAMLAB 7. النتائج المحصل عليها بالنسبة لتتركيز ابتدائي للكوبالت و النيكل قدره $5 \cdot 10^{-4}$ مول/ل تظهر أن المركب ATDE -كو يبلغ الكمية القصوى و الحد الأقصى من الاستقرار في مجال Hp [6-13]. أما المركب ATDE -ني فيبلغ تركيزه الأعظمي في نفس مجال Hp [6-13].

الجزء الثاني يتمثل في دراسة تجريبية أظهرت تناقص تركيز الكوبالت و النيكل المتبقين مع تزايد تركيز المعقد، مع تزايد ال Hp، مع تزايد درجة الحرارة و أيضا مع تزايد سرعة التحريك. بالنسبة لتتركيز ابتدائي للكوبالت قدره $[2+]كو = 5 \cdot 10^{-4}$ مول/ل $[2+]ني$ ، الظروف التجريبية الأمثل التي أعطت أحسن مردود لتفاعلات التعقيد كانت كالآتي :

بالنسبة للكوبالت (الزمن اللازم للوصول إلى التوازن = 30 دقيقة ، التركيز الابتدائي للمعدن = $5.66 \cdot 10^{-4}$ مول/ل
pH=6.5 ، درجة الحرارة = $23^{\circ} C$ ، سرعة التحريك = 500 دورة في الدقيقة). أما بالنسبة للنكل (الزمن اللازم
لوصول إلى التوازن = 45 دقيقة ، التركيز الابتدائي للمعدن = $5.66 \cdot 10^{-4}$ مول/ل ، pH=6.6 ،
درجة الحرارة = $23^{\circ} C$ ، سرعة التحريك = 700 دورة في الدقيقة) .

الخطوة الأخيرة هي جزء من الترشيح الفائق التجريبية للمعدن EDTA -كو. القيم المحسوبة لمردود فوق الترشيح
باستعمال النتائج التجريبية لتفاعل التعقيد هي $R = 80\%$ وخاصة بالنسبة للضغط قدره 2.5 بار، يمكن استرداد
معدن Co-EDTA من غشاء الترشيح الفائق . وأظهرت المقارنة بين النتائج المحسوبة والتجريبية اختلافات.

وأظهرت المقارنة بين نتائج الكوبالت والنكل اختلافات صغيرة. هذا يدل على أن تشكل معقدات مستقرة EDTA مع كل
من الكاتيونات المعدنية التي شملتها الدراسة .

الكلمات المفتاحية : فوق الترشيح ، التعقيد ، الكوبالت و النكل ثنائي الأوكسدة (II) ، EDAT ، متلاب