

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle
Réf :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:.....

Mémoire présenté en vue de l'obtention
Du diplôme de
Magister

Spécialité : Chimie Industrielle
Option : Génie Chimique

***Éliminatin des métaux lourds par
complexation-ultrafiltration : Étude
expérimentale de l'ultrafiltration***

Présenté par :

SLIMANI ABDELKADER

Soutenu publiquement le 19/06/2012

Devant le jury composé de :

Pr. D.BARKAT
Dr. M. CHIKHI
Pr. M OMARI
Pr. S. BELAIDI

Président
Directeur de mémoire
Examineur
Examineur

Université de Biskra
Université de Constantine
Université de Biskra
Université de Biskra

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 durant la réalisation de ce mémoire.*

J'adresse mes remerciements aux :

- **Pr. Barkat Djamel ;***
- **Pr. Meniai Abdeslam-Hassen ;***

Pour leur support scientifique, moral et matériel tout au long de la durée de ce travail

Ainsi qu'à mes enseignants de l'université de Biskra.

Je remercie vivement mes parents qui m'ont tout donné.

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

A ma Chère Grand mère et mère Hadjira, qui a été à mes cotés dans toutes les étapes de ma vie.

A mes Chers parents et à ma sœur.

A tous mes proches.

SLIMANI ABDELKADER.

RÉSUMÉ

Title: The removal of heavy metals by complexation-ultrafiltration: Experimental study of ultrafiltration.**Abstract:**

The Ultrafiltration is considered as a suitable molecular filter to the separation of the big molecules. But it still inefficient in the separation of the free ions due to their weak sizes. Consequently, the considered solution to overcome the difficulty was the implementation of complexation reactions with organic macroligands in order to trap the ions and to retain them by the membrane.

In this work, we are particularly interested by the complexation of Copper (II) with the two ligands EDTA and the Citric Acid. The principal aim of this study is the optimization of the metal complexation conditions with the two ligands, e.i the pH, 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 two stages:

The first consists in the modeling of the two complexation reactions. For the initial concentration of the copper $[Cu^{2+}]_0 = 5.10^{-3}$ M, the obtained results show that the complex **Cu-EDTA** reaches a maximum concentration and the best stability in the field of pH [4-10], while the complex **Cu-Citric acid** reaches its maximum in the pH range [3-11]. The calculation of the conditional constant which takes into consideration the influence of parasitic reactions in the field showed an optimum at pH=6 for EDTA and pH=5 for the citric acid.

The second stage is the experimental study which mentions that the concentration of the residual copper reduces with the increase of the complexing agents concentration, with the increase of the pH also with the temperature's increase and agitation speed. For an initial concentration of copper $[Cu^{2+}] = 5.10^{-3}$ M. The residual concentrations of copper obtained by the experience are: $[Cu^{2+}] = 2.157 \times 10^{-5}$ M for EDTA and $[Cu^{2+}] = 8.028 \times 10^{-5}$ M for the citric acid. The rejection rates of Ultrafiltration achieved in the calculation using the experimental results of the complexation are: R= 99.589% for EDTA and R= 98.3944% for the citric acid.

Keywords: Ultrafiltration, Complexation, Copper (II), EDTA, Citric Acid, Matlab.

Titre : Élimination des métaux lourds par complexation-ultrafiltration : Étude expérimentale de l'ultrafiltration.

Résumé :

L'ultrafiltration est considérée comme un filtre moléculaire bien adapté à la séparation des grosses molécules. Mais elle reste inefficace dans la séparation des cations métalliques à cause de leurs faibles tailles. Pour cela la solution mise en considération pour dépasser 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.

Dans ce présent travail on s'intéresse tout particulièrement à la complexation du cuivre (II) avec les deux ligands, EDTA et l'acide citrique. Le but principal de l'étude est l'optimisation des conditions de complexation du métal avec ces deux ligands ; à savoir le pH, la concentration initiale du ligand, la température et la vitesse d'agitation et ceci dans le but d'obtenir les meilleurs rendements de séparation du métal par ultrafiltration. L'étude est passée par deux étapes :

La première consiste en une modélisation des deux réactions de complexation. Les résultats obtenus pour une concentration initiale du cuivre $[Cu^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ M, ont montré que le complexe **Cu-EDTA** atteint une concentration maximale et la meilleure stabilité dans le domaine du pH [4-10]. Le complexe **Cu-Acide citrique** donne quand à lui la meilleure stabilité dans le domaine de pH [3-11]. Le calcul de la constante conditionnelle qui tient compte l'influence des réactions parasites dans le milieu a montré un optimum à pH=6 pour l'EDTA et pH=5 pour l'acide citrique.

La deuxième étape est celle de l'étude expérimentale qui montre que les concentrations résiduelles de cuivre diminuent avec l'augmentation de la concentration des agents complexants, avec l'augmentation du pH ainsi qu'avec l'augmentation de la température et la vitesse d'agitation. Les concentrations résiduelles de cuivre obtenues par l'expérience sont : $[Cu^{2+}] = 2.157 \times 10^{-5}$ M pour l'EDTA et $[Cu^{2+}] = 8.028 \times 10^{-5}$ M pour l'acide citrique. Les rendements d'ultrafiltration atteints dans le calcul en utilisant les résultats expérimentaux de la complexation sont de $R = 99,589$ % pour l'EDTA et $R = 98,3944$ % pour l'acide citrique.

Mots clés : Ultrafiltration, Complexation, Cuivre (II), EDTA, Acide citrique, MATLAB.

العنوان: إزالة المعادن الثقيلة بواسطة عملية التعقيد – فوق الترشيح : الدراسة التجريبية لعملية فوق الترشيح.

ملخص :

أخذ تطبيق تقنية فوق الترشيح يعرف توسعا كبيرا لكونها تعمل كمصفاة لفصل الجزيئات الكبيرة الحجم، ولكنها تبقى غير فعالة في فصل الأيونات الحرة بسبب صغر حجمها الذي هو أقل من حجم مسامات الأغشية. الحل المعتمد لتجاوز هذه المشكلة يكمن في القيام بتفاعل التعقيد لهذه الأيونات مع المعقدات العضوية كبيرة الحجم حتى تتمكن المسامات من حجزها ومنعها من العبور. وبهذا أصبح تطبيق تقنية الترشيح الفائق المرفق بتفاعل التعقيد ذو أهمية كبيرة في معالجة وحذف الكتيونات المعدنية.

في هذه الدراسة المقدمة، نهتم بشكل خاص بتفاعلات التعقيد لأيون النحاس ثنائي الأكسدة (II) مع المعقدات EDTA و حامض الستريك لتحديد أفضل الشروط لهذه التفاعلات و التي تعطي أكبر و أحسن مردود لعملية فوق الترشيح . هذه الشروط تتمثل في: درجة الحموضة pH، التركيز الابتدائي للمعقد، درجة الحرارة، و سرعة التحريك.

تنقسم هذه الدراسة إلى جزئين:

الجزء الأول يتمثل في وضع و حل النموذج الرياضي لهذه التفاعلات. النتائج المحصل عليها بالنسبة لتركيز ابتدائي للنحاس قدره $[Cu^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ مول/ل تظهر أن المركب Cu - EDTA يبلغ الكمية الأعظمية و الحد الأقصى من الاستقرار في مجال pH [4-10]. أما المركب Cu - Citric acid فيبلغ تركيزه الأعظمي في مجال pH [3-11]. حساب الثابت الشرطي الذي يأخذ بعين الاعتبار تأثير التفاعلات الأخرى في الوسط على مردود تفاعلات التعقيد أعطى القيمة العظمى عند pH=6 بالنسبة للمعقد EDTA وعند pH=5 بالنسبة لحامض الستريك.

الجزء الثاني يتمثل في دراسة تجريبية أظهرت تناقص تركيز النحاس المتبقي مع تزايد تركيز المعقد، مع تزايد pH، مع تزايد درجة الحرارة و أيضا مع تزايد سرعة التحريك.

بالنسبة لتركيز ابتدائي للنحاس قدره $[Cu^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ مول/ل. تم تحقيق تراكيز متبقية للنحاس بواسطة التجربة قدرها: $[Cu^{2+}] = 2.157 \cdot 10^{-5}$ مول/ل عند استعمال المعقد EDAT و $[Cu^{2+}] = 8.028 \cdot 10^{-5}$ مول/ل عند استعمال حامض الستريك.

القيم المحسوبة لمردود فوق الترشيح باستعمال النتائج التجريبية لتفاعل التعقيد هي $R = 99.589\%$ للمعقد EDTA و $R = 98.3944\%$ لحامض الستريك.

الكلمات المفتاحية : فوق الترشيح، تفاعل التعقيد، النحاس ثنائي الأكسدة (II) ، المعقد EDTA ، حامض الستريك،

.MATLAB



SOMMAIRE

Sommaire

Introduction Générale.....	1
I – Généralités sur les métaux lourds et leur traitement.....	3
I – 1 – Introduction	3
I – 2 – Généralités sur les métaux lourds.....	3
I – 2 – 1 – Les sources d’émission des métaux lourds.....	4
I – 2 – 2 – Répartition et devenir des métaux lourds dans l’environnement aquatique	5
I – 2 – 3 – Toxicité et pollution par les métaux lourds	6
I – 3 – Normes de rejet	11
I – 4 – Récupération des métaux lourds à partir des liquides	12
I – 4 – 1 – Nature des effluents liquides chargés en métaux lourds	12
I – 4 – 2 – Procédés de transfert liquide –solide	14
I – 4 – 3 – Procédés de transfert membranaire.....	20
I – 4 – 4 – Les procédés biologiques	26
II – Revue Bibliographique	28
II – 1 – Introduction.....	28
II – 2 – Comparaison entre les méthodes de séparation des métaux lourds à partir des solutions micellaires de tensioactifs.....	28
II – 3 – Extraction et libération des ions métalliques par l’ultrafiltration améliorée par les micelles : Influence de la complexation et du pH.....	30
II – 4 – Élimination et récupération du cuivre à partir des eaux usées par le procédé de complexation assistée par ultrafiltration	32
II – 5 – Élimination des ions métalliques à partir des eaux de lavage des sols contaminés par ultrafiltration assistée par complexation	34
II – 6 – Ultrafiltration des eaux contenant des matières organiques naturelles : l’élimination des métaux lourds dans les procédés hybrides d’ultrafiltration assistée par complexation	36

II – 7 – 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.....	38
II – 8 – Élimination des ions de métaux lourds des eaux par ultrafiltration assistée par Complexation	40
III – Généralités sur les complexes métalliques.....	41
III – 1 – Introduction	41
III – 2 – Terminologie et considérations générales	41
III – 2 – 1 – Définition générale des complexes	41
III – 2 – 2 – Classification des ligands rencontrés dans les complexes classiques	42
III – 3 – Equilibres de complexation et stabilité des complexes	44
III – 3 – 1 – Lois générales de l’équilibre	44
III – 3 – 2– facteurs influençant stabilité des complexes	49
III – 3 – 2– Constantes conditionnelles.....	52
IV – Modélisation des équilibres de complexation	63
IV – 1 – Introduction	63
IV –2 – Méthode de calcul	64
IV – 2 – 1 – Cas du ligand EDTA	64
IV – 2 – 2 – Cas du ligand Acide citrique	65
IV– 3 – Influence de la concentration initiale des deux ligands (EDTA, acide citrique) sur leurs équilibres acido- basiques dans le milieu de complexation.....	67
IV – 3 – 1 – Cas du ligand EDTA.....	67
IV – 3 – 2 – Cas du ligand Acide citrique	71
IV – 4 – Influence du pH sur la formation des complexes ; Cu-EDTA, Cu-Acide citrique et des Hydroxydes de cuivre dans le milieu de complexation	75
IV – 4 – 1 – Cas du ligand EDTA.....	75
IV – 4 – 2 – Cas du ligand acide citrique	80

IV – 5 – Optimisation de l’excès des agents complexants dans le mélange initial	84
V – Étude expérimentale de la complexation.....	86
V – 1 – Introduction	86
V – 2 – Méthodes d’analyse	86
VI – 2 – 1 – Spectrophotométrie par absorption de la lumière ultra violet – visible	86
VI – 2 – 2 – La méthode volumétrique	89
V – 3 – Protocole expérimental	91
V – 4 – Résultats et discussions	92
V – 4 – 1 – Temps de contact	92
V – 4 – 2 – Influence de la concentration initiale du ligand	94
V – 4 – 3 – influence du pH.....	97
V – 4 – 4 – influence de la température	103
V – 4 – 5 – influence de la vitesse d’agitation	106
V – 4 – 6 – influence de la concentration du sel NaCl	108
V – 4 – 7 – Comparaison entre les résultats de l’acide citrique et de l’EDTA.....	110
V – 4 – 8 – Influence de la concentration du perméat sur le rendement de l’ultrafiltration	112
V – 4 – 9 – Comparaison des rendements d’ultrafiltration obtenus avec les travaux de PASCAL REILLER et al, et HOJEONG KIM et al	115
Conclusion Générale	118
Annexes.....	121



NOMENCLATURE

Nomenclature

- A : L'absorbance, paramètre optique (sans dimension),
- AC : Acide citrique ($C_6H_8O_7$),
- a : Activité de l'espèce i (mol/L),
- C : La concentration molaire (mol/l),
- CuL^- : Complexe formé par le cuivre avec l'acide citrique,
- CuY^{2-} : Complexe formé par le cuivre avec l'EDTA,
- $CuHL, CuH_3L^{2+}$: Les complexes acides formés par le cuivre avec l'acide citrique,
- $CuHY^-$: Complexe acide formé par le cuivre avec l'EDTA,
- $CuOHY^{2-}$: Complexe basique formé par le cuivre avec l'EDTA,
- EDTA : Ethylène Diamine Tétra Acétique ($C_{10}H_{16}N_2O_8$),
- H_3L : Forme triacide du ligand acide citrique,
- H_4Y : Forme tétra acide de l'EDTA.
- i : L'espèce chimique i .
- K_{an} : Constante d'acidité de la $n^{\text{ème}}$ dissociation,
- K_c : Constante d'équilibre d'une réaction chimique,
- K_{can} : Constante de stabilité consécutive du $n^{\text{ème}}$ complexe acide (MH_nL) formé avec un ligand HL,
- K_d : Constante de stabilité du complexe basique di nucléaire du métal M ,
- K_{ML} : Constante de stabilité du complexe ML ,
- K_{MHL}^H : Constante de protolyse du complexe acide MHL,
- K_{MOHL}^{OH} : Constante d'hydrolyse du complexe basique MOHL,
- K_{m1}, K_{m2} : Constantes de stabilité des complexes basiques mononucléaires du métal M ,
- K_n : Constante de stabilité consécutive du $n^{\text{ème}}$ complexe (ML_n) formé avec un ligand L.

- K', K_{ML} : Constante conditionnelle, de la réaction de formation du complexe ML ,
- $K_{s(i)}$: Produit de solubilité du complexe formé avec le ligand i ,
- L^{3-} : Forme tribasique du ligand acide citrique,
- $[L']$: Concentration du ligand L non liée au métal M (mol/L),
- ℓ : L'épaisseur de la solution traversée par les rayons lumineux en UV-visible (cm),
- $[M']$: Concentration de l'ion métallique M n'ayant pas réagi avec l'agent complexant L ,
- R : La constante des gaz parfaits ($R=8.31$ J/mol.K),
- $R(\%)$: Taux de rejet ou taux de rétention ou encore rendement d'ultrafiltration,
- T : La température à laquelle se déroule la réaction de complexation (en kelvin K),
- Y^{4-} : Forme tétra basique ou tétraanion de l'EDTA,
- z_i : La charge de l'espèce ionique i (sans dimension),

Lettres grecques

- α_i : Fraction α correspondant à l'espèce considérée i contenant l'ion métallique rapportée à la somme des concentrations des espèces le contenant,
- α_M : Coefficient de réactions secondaires ou «réactions parasites» qui consomment le métal M dans les réactions autres que la complexation,
- α_L : Coefficient de réactions secondaires ou «réactions parasites» qui consomment le ligand L dans les réactions autres que la complexation,
- β_n : Produit de stabilité des n constantes de stabilité successives ($\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$),
- γ : Coefficient d'activité de l'espèce i ,
- ΔP : Pression transmembranaire (bars),
- ΔG_0 : L'enthalpie libre dans les conditions standards de température et pression (Joule),
- $\Delta \pi$: Pression Osmotique (m),
- μ : Force ionique (mol/L),

ε_λ : Le coefficient d'absorption molaire ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$),

λ : Longueur d'onde (nm),

Indices

0 : Indice lié à l'état initial.

aq : Indice lié à l'état aqueux ou soluble.

s : Indice lié à l'état solide ou précipité.

i : Indice liée à l'espèce i.

n : Indice lié à la n^{ème} valeur d'une constante de stabilité.

p : Indice lié au perméat.

M : Indice lié à la totalité du métal existant dans le milieu.

T : Indice lié à une quantité totale.



INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale :

Parmi les méthodes les plus développées au cours des ces dernières années dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds, on trouve les procédés membranaires mettant en jeu un transfert liquide-liquide au travers d'une membrane permselective qui assure à la fois la séparation physique des deux phases liquides et le transfert de matière sélectif entre elles.

Ces méthodes de séparation par membrane représentent de nombreux avantages énergétiques et économiques avec des sélectivités élevées. 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 dépasser 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 trouvée une large application pour le traitement et l'élimination des métaux lourds.

De nombreux travaux récents se sont intéressés à l'amélioration du rendement de l'ultrafiltration assistée par complexation comme ceux de Pascal Reiller *et al* ou de Hojeong Kim *et al* dans l'ultrafiltration améliorée par les micelles, S.Petrov *et al* dans l'élimination et la récupération du cuivre à partir des eaux usées, ou encore ceux de Raffaele Molinari *et al* dans l'élimination des ions métalliques à partir des eaux de lavage des sols contaminés.

L'étude présentée dans ce mémoire, s'intéresse tout particulièrement à la complexation du cation métallique de cuivre Cu^{2+} avec chacun des deux ligands ; EDTA (Ethylène Diamine Tétra Acétique) et l'acide citrique. Le travail a été réalisé au laboratoire de recherche de l'Ingénierie des Procédés et de l'Environnement (LIPE) de l'université Mentouri Constantine, afin de récupérer le cuivre (II) contenu dans les effluents industriels issus de la fabrication des pesticides et des fongicides par le procédé d'ultrafiltration assistée par complexation.

Le but principal de cette étude est la détermination des conditions optimales de la réaction de complexation du cation (Cu^{2+}) avec l'EDTA et l'acide citrique (pH, température, agitation ...etc.), en vue d'obtenir les meilleurs rendements d'ultrafiltration avec ces ligands.

On a comparé par la suite nos rendements d'ultrafiltration obtenus avec ceux des travaux de Pascal Reiller *et al.* et ceux de Hojeong Kim *et al.* Pour les deux ligands.

Notre mémoire se divise en cinq parties :

- La première est relative à l'étude bibliographique, qui consiste à situer le problème de pollution par les métaux lourds, et à décrire les principales méthodes de traitement en insistant en particulier sur les procédés membranaires et notamment sur la complexation- ultrafiltration, qui est la base de notre travail.
- La deuxième consiste en une revue bibliographique rassemblant les résultats d'un nombre de travaux de recherche récents 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. Le but cette étape est de connaître la répartition du métal et ses différentes formes dans le milieu de complexation, ainsi que l'influence du pH et des excès de ligands sur la stabilité du complexe et la quantité restante ou non complexée du cuivre.
- La cinquième est consacrée à la détermination de la concentration résiduelle du cuivre après réaction de complexation avec l'EDTA et l'acide citrique, en se basant sur les deux méthodes d'analyse : la spectrophotométrie UV-Visible pour la complexation du cuivre avec l'acide citrique, et la méthode volumétrique ou celle du dosage complexométrique pour la complexation du cuivre avec l'EDTA.
- Enfin, notre étude se terminera par une conclusion générale, dans laquelle tous nos résultats seront résumés.



CHAPITRE I

I – Généralités sur les métaux lourds et leur traitement

I – 1 – Introduction :

L'élimination des métaux lourds contenus dans les eaux usées est d'une importance cruciale en raison de leur haute toxicité et leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants.

En outre, les métaux lourds ne peuvent pas être dégradés ou détruits. Différentes méthodes de traitement des métaux lourds cationiques des eaux usées ont été développées ces dernières années. L'utilisation de technologies efficaces dans le traitement des eaux usées a permis aux installations industrielles de créer des systèmes de recyclage de l'eau et d'économiser les frais de décharge et de paiement d'approvisionnement en eau. Les effluents industriels contiennent généralement des métaux lourds qui donnent lieu à des problèmes environnementaux et leur traitement est toujours à la recherche d'un compromis entre la valorisation des métaux et la réutilisation de l'eau. La pénurie des ressources d'eau accroît la pertinence de l'application des procédés d'élimination des métaux lourds s'ils ne peuvent pas être récupérés [1].

I – 2 – Généralités sur les métaux lourds :

Les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 avec un nombre atomique supérieur à 50, Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces et peuvent se trouver dans l'air, dans l'eau, et dans le sol. L'appellation «métal lourd» est entrée dans les usages et est passée dans de nombreuses législations. La définition d'un métal lourd n'en reste pas moins un peu confuse, nous retiendrons encore une deuxième définition simple et fort large :

On appellera métaux lourds ceux dont les sulfures forment des composés pratiquement insolubles dans des conditions de pH légèrement acides ou voisines de la neutralité. Cette dernière définition à l'avantage d'englober tous les métaux dont la toxicité peut poser un problème.

Les métaux lourds les plus souvent rencontrés dans les eaux usées sont : le Cuivre, le Zinc, le Cadmium et le Chrome [1], [2], [3].

I – 2 – 1 – Les sources d'émission des métaux lourds :

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de source anthropogènes. Leur entrée peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole.

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts.

Les sources anthropogènes sont les suivantes :

- (i) Les effluents d'extractions minières.
- (ii) Les effluents industriels.
- (iii) Effluents domestiques et ruissellement orageux urbains.
- (iv) Le lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides.
- (v) Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides.
- (vi) Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles.
- (vii) Activités pétrochimiques.

Le *tableau I-1* présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement [4].

Tableau I-1: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [4].

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

I – 2 – 2 – Répartition et devenir des métaux lourds dans l'environnement aquatique :

Une fois arrivés dans l'environnement aquatique, les métaux se répartissent entre ses différents compartiments (l'eau, les solides en suspension, les sédiments et le biote). Les métaux présents dans l'environnement aquatique peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions.

Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont : la dilution, l'advection, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, Enthalpie et température).

L'adsorption pourrait être la première étape du processus d'élimination définitive des métaux de l'eau. Au cours de leur distribution dans le milieu, le stockage permanent ou temporaire des métaux se fait dans les sédiments, aussi bien dans les environnements marins que dans les eaux douces. L'activité microbienne et les processus de réduction par oxydation peuvent modifier les propriétés des sédiments et influencer sur la composition de l'eau interstitielle. Après quoi, les oxydes de fer et de manganèse peuvent être transformés en carbonates ou en sulfures, ce qui entraîne une diminution de la capacité d'adsorption des sédiments. Le retravaillage des sédiments par des organismes ramènera aussi des sédiments en surface, où une fraction appréciable du métal sera libérée [4].

Dans l'environnement aquatique, les métaux lourds subissent de nombreuses transformations : réduction par processus biochimique interposé, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées. Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations. Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues. D'après Jernelöve (1975), la méthylation du mercure se produit quand des micro-organismes arrivent en contact avec des ions mercure alors qu'ils consomment des substances organiques. Cela vaut peut-être aussi pour As, Sn et Pb.

Les métaux lourds sont absorbés tant par la faune que par la flore. Cette absorption pourrait provoquer une augmentation de la concentration du métal dans l'organisme. Si la phase d'excrétion est lente, il peut en résulter un phénomène d'accumulation biologique. Il a été démontré que quelques métaux, comme le mercure, subissent une amplification biologique au cours de leur progression dans la chaîne alimentaire [4].

I – 2 – 3 – Toxicité et pollution par les métaux lourds :

Les métaux lourds sont des micros polluants de nature, et peuvent entraîner des nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles. D'ailleurs, de petites quantités en proportion (mesurées en microgrammes par litre) sont souvent compensées par l'importance des débits d'eau [5].

La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état de traces, Certain métaux considérés comme toxiques sont en fait des éléments essentiels pour les processus métaboliques des organismes vivants (*tableau I-2*), comme par exemple : Zn, Cu, Mn, Fe et Cr, qui sont indispensables à la croissance et au bien-être des êtres vivants, y compris de l'homme. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques

quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement.

D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques [2], [3], [4].

Tableau I-2 : classification de quelques métaux selon leur densité et leur toxicité [2].

métal	plantes	animaux	Densité (en g/cm³)
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.

En 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 limites [4]. 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.) [6].

On le voit, 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 (*tableau I-3*). 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 [3].

Tableau I-3: Normes françaises pour la qualité de l'eau potable-Décret N° 89-3 du 3 janvier 1989 [6].

Composés toxiques	Concentration Maximum	Rejet industriel
Mercure	1µg/l	-
Argent	10µg/l	-
Plomb	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Nickel	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Cuivre	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Zinc	5µg/l	2 mg/l si rejet > 20 g/j
Chrome total	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j 0.1 mg/l si rejet > 1 g/j (Cr 6)
Cobalt	-	-

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 [4].

La toxicité aigue d'un métal dépend de plusieurs facteurs : de la forme dans laquelle un 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 [2].

La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes [6].

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. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté.

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, buvant et 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. 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 de 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. Les gens qui vivent dans des maisons ayant encore des tuyauteries en plomb sont exposés à des niveaux de cuivre plus élevés. En effet, le cuivre peut se retrouver dans l'eau potable par la corrosion des tuyaux. L'exposition professionnelle au cuivre arrive souvent [6].

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.

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) [7].

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) [6], [8].

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) [8], [9].

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) [8], [9].

e – Le Chrome :

Le chrome VI est le plus dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Il peut provoquer des dommages au foie et aux reins et même le Cancer des poumons (cancer bronchique). (CMA : 0.05 mg/l) [8], [9].

I – 3 – Normes de rejet :

Le problème de l'élimination des métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basses. Cependant certains métaux, tels le Fe ou le Mn, qui les accompagnent presque toujours, peuvent être tolérés à des doses bien plus élevées.

Les normes de rejets prévoient généralement des seuils à ne pas dépasser pour chaque métal, ainsi qu'une valeur maximum pour la somme des concentrations individuelles, afin de tenir compte d'éventuels effets de synergie.

Nous reprenons au *tableau I-4* les normes belges, italiennes et allemandes, à titre exemplatif, et relatives aux rejets dans l'eau (en mg/ l). Les eaux à traiter contiennent les métaux à des concentrations allant de quelques mg/ l à quelques centaines de mg/ l, de sorte que les rendements à atteindre sont souvent très élevés.

Par contre, sauf cas exceptionnellement favorables (comme ceux du Zn et du Pb dans certaines eaux de la sidérurgie), les concentrations sont trop faibles pour qu'on envisage économiquement une récupération des métaux [3].

Tableau I-4 : Normes de rejet en métaux lourds prévues par divers pays [3].

Pays	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr ^{VI}	Mn	Hg	As
Belgique	2	2	3	5	1	1	2	-	2	-	0.1	1
Italie	2	0.1	2	0.5	0.02	0.2	1	-	2	2	-	-
Allemagne	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	-	0.05	0.1

I – 4 – Récupération des métaux lourds à partir des liquides :

I – 4 – 1 – Nature des effluents liquides chargés en métaux lourds :

Les effluents liquides circulant dans une industrie peuvent présenter des caractéristiques fort variables en ce qui concerne leurs teneurs en métaux lourds ainsi qu'en d'autres substances organiques ou minérales qui peuvent être elle-même sources de pollution. Il est par conséquent difficile de tracer un profil type d'un effluent chargé en métaux lourds et d'en déduire une approche unique pour l'ensemble des problèmes posés par ces effluents. La situation peut toutefois être un peu clarifiée en distinguant deux grands types d'effluents métallifères : les eaux de procédé et les eaux usées [10].

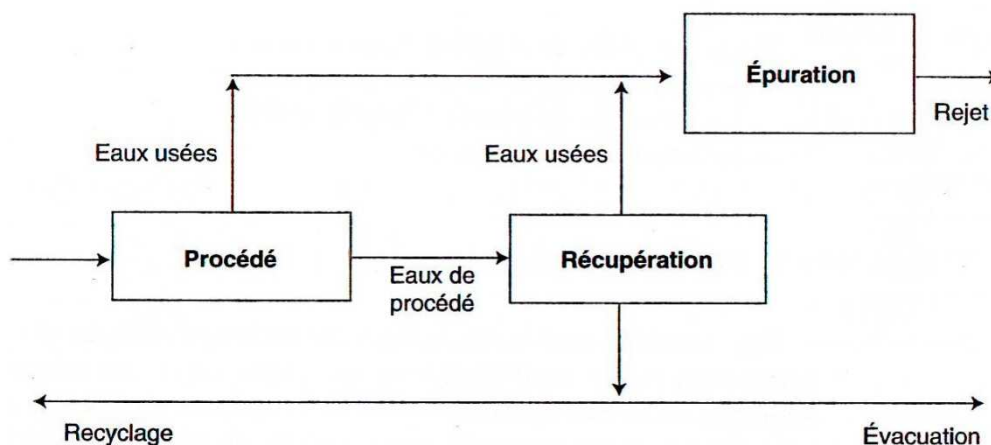


Figure I-1 : les effluents chargés en métaux lourds dans un procédé industriel [10].

Le premier traitement appliqué à ces effluents consiste à en extraire une grande part des métaux en les accumulant dans un volume (liquide ou solide) aussi réduit que possible. On se

trouve alors face à deux effluents (schéma *Figure I-1*). Le premier est constitué des eaux partiellement épurées (en général quelques milligrammes par litre) qui peuvent être recyclées dans le procédé mais dont une partie va inévitablement rejoindre le flux des eaux usées (purge, relargages accidentels,...). L'effluent liquide ou solide dans lequel les métaux ont été accumulés peut contenir jusqu'à plusieurs centaines de grammes par litre. Son devenir dépend étroitement des contraintes économiques et environnementales. C'est à dire que les tendances ont fortement évolué au cours de ces dernières années. La première solution, largement utilisée naguère, consiste à évacuer cet effluent vers un centre de traitement externe à l'entreprise ou vers un centre d'enfouissement. Le coût de plus en plus élevé de cette évacuation rend cette solution de moins en moins satisfaisante d'un point de vue économique et n'est de toute façon pas très élégante sur le plan écologique. Le traitement des eaux de procédé va donc viser à récupérer une grande part des métaux en vue d'en faciliter le recyclage dans le procédé ou, éventuellement, en amont de celui-ci. Ce recyclage permet de réduire non seulement les coûts d'évacuations des déchets mais aussi les pertes en matière premières.

Les eaux usées proviennent de la collecte de divers effluents : les purges sur les circuits de recyclage, les eaux de lavage, les rejets accidentels et parfois une partie des eaux pluviales. En raison du mélange d'effluents d'origines diverses, la composition des eaux usées est souvent très complexe et variable dans le temps. La présence de matières organiques peut éventuellement interférer avec les métaux lourds et rendre leur élimination plus difficile. En général, les concentrations en métaux lourds sont assez faibles : de l'ordre de quelques milligrammes à quelques dizaines de milligrammes par litre. Ces concentrations sont trop faibles pour justifier économiquement la récupération des métaux. Elles sont cependant encore beaucoup trop élevées pour autoriser le rejet direct de ces eaux dans l'environnement. Elles devront donc subir un dernier traitement d'épuration avant rejet (*Figure I-1*).

Les faibles concentrations résiduelles tolérées lors des procédés d'épurations requièrent thermodynamiquement des dépenses énergétiques importantes accompagnées d'un rendement faible. C'est la raison pour laquelle les coûts de fonctionnement de ces procédés sont d'autant plus élevés que les concentrations à atteindre sont faibles [10].

Le traitement des eaux chargées en métaux lourds peut revêtir des formes fort différentes selon qu'il s'agit d'une opération de récupération/ recyclage ou d'une épuration mais aussi selon la nature et l'importance des copolluants (matières organiques et minérales) et selon la spécificité des métaux à récupérer. Il est normal que, face à cette diversité, un grand

nombre de solutions techniques ait été envisagé. La plupart de ces solutions sont encore au stade du laboratoire ou d'installations pilotes.

Actuellement, on recense annuellement plusieurs centaines de publications scientifiques consacrées à ce problème. Il est évidemment impossible d'analyser l'ensemble de ces travaux dans le cadre de la présente étude. Nous tenterons simplement de dégager les grandes voies de développement qui se dessinent à l'heure actuelle en regroupant les procédés en trois grands domaines. [10] :

- Les procédés de transfert liquide-solide ;
- Les procédés de transfert membranaire ;
- Les procédés biologiques

I – 4 – 2 – Procédés de transfert liquide –solide :

Ces procédés sont basés sur des mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous forme solubilisé vers une phase solide. Les procédés de transfert liquide-solide sont mal adaptés à un recyclage continu des métaux, mais ils ont par contre, l'avantage d'être assez simples à conduire. Les travaux actuels visent à atteindre avec ces techniques les concentrations résiduelles les plus faibles en métaux lourds afin de satisfaire les spéciations des eaux usées les plus exigeantes [11].

a – Précipitation :

La précipitation consiste en une transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solutions) en composés très peu solubles qui peuvent être récupérés par des techniques classiques de séparation liquide-solide tel que la filtration, la sédimentation ou encore la flottation. Une des contraintes de fonctionnement de ce genre de procédés est la récupérabilité des phases solides ainsi formées qui dépend très fortement de l'état d'agrégation des particules précipitées.

Cette opération implique hélas, toujours l'ajout d'un réactif de précipitation réalisant la transformation chimique souhaitée. La précipitation est depuis longtemps la méthode la plus étudiée et la plus utilisées dans le traitement des eaux usées industrielles fortement chargées en métaux lourds. L'objectif essentiel était alors la récupération des métaux plutôt que l'épuration de l'effluent. Les limites sont bien sure liées, d'une part à la solubilité des

composés métalliques formés et, d'autre part à la récupérabilité de ces composés. Pratiquement tous les métaux, objets de cette étude, sont récupérables par précipitation [11].

a – 1 – Précipitation aux hydroxydes :

Les métaux concernés : Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn.

La méthode de précipitation souvent utilisée consiste à précipiter les métaux sous forme d'hydroxydes métalliques très peu solubles selon la réaction générale [11] :



Les métaux lourds sont généralement dissous dans des conditions acides et précipités dans des conditions alcalines, mais à des pH très élevés, les hydroxydes métalliques se comportent comme des acides et se dissocient en ions MOH^{-} . Ceci se traduit, pour ces métaux, par des gammes optimales de pH qui peuvent différer assez fortement d'un métal à l'autre (Figure I-2) [12].

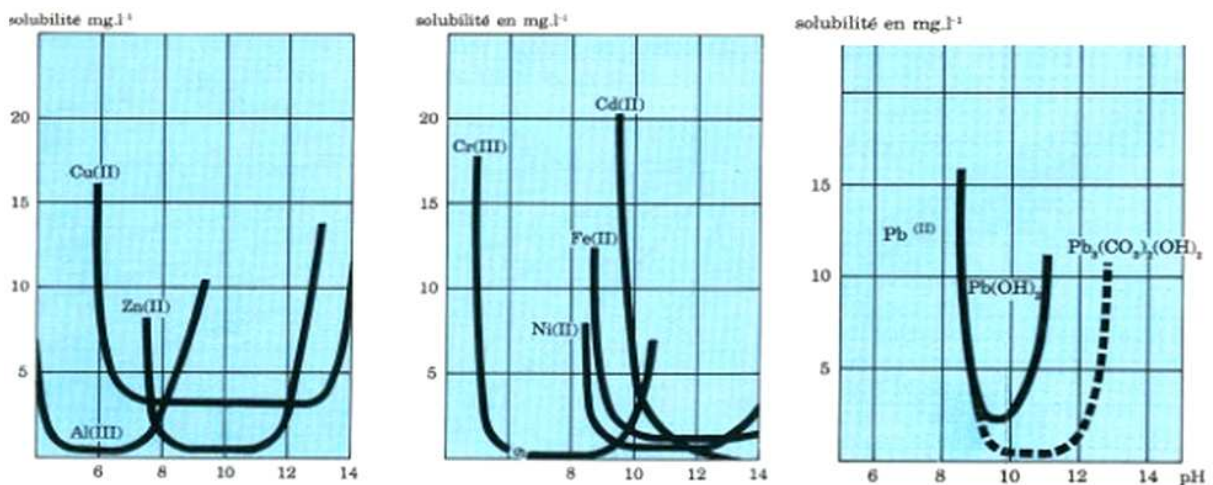


Figure I-2 : variation de la solubilité de quelques métaux lourds en fonction du pH [13].

On devra alors ajuster le pH de la solution à traiter jusqu' à la plage optimale de précipitation du métal sous forme d'hydroxyde .Dans certains cas, des sulfures sont ajoutés pour augmenter la récupération de la phase solide. L'eau traitée passe ensuite dans un clarificateur dans lequel la phase solide se dépose au fond.

La procédure habituelle consiste à ajouter des agents de précipitation tels que la chaux (CaO ou Ca (OH)₂), Mg(OH)₂, NaOH, KOH ou NH₄OH. La chaux reste la moins couteuse et produit généralement des précipités plus compacts et donc facile à récupérer. Certains Hydroxydes de métaux lourds, tels que les hydroxydes de zinc, de cuivre, de plomb, de cadmium et de chrome, sont des composés amphotères qui présentent une solubilité minimale dans la gamme de pH 8-12. Ils deviennent solubles si le pH augmente de plus de 12 ou diminue moins de 8 [1].

La quantité résiduelle en métal Mⁿ⁺ en solution est déterminée par le produit de solubilité pK_{s(OH)} (tableau I-5) [11] :

$$[M^{n+}][OH^-]^2 = 10^{-pK_s(OH)} \quad (I-2)$$

Tableau I-5 : Produits de solubilité de quelques hydroxydes métalliques d'après charlot et concentrations résiduelles théoriques sous un pH de 10 [11].

composé	Produit de solubilité pK _{OH}	Concentrations résiduelles (ppm)
Cd(OH) ₂	14.3	5.6×10 ⁻²
Co(OH) ₂	15.0	5.9×10 ⁻²
Fe(OH) ₂	16.3	2.7×10 ⁻⁴
Ni(OH) ₂	15.1	4.4 ×10 ⁻³
Pb(OH) ₂	19.8	3.0× 10 ⁻⁷
Zn(OH) ₂	16.1	5.0 ×10 ⁻⁴

Les équilibres de solubilité peuvent être déplacés par la présence d'agents complexants tels que NH₄⁺ et CN⁻ que l'on retrouve dans les bains de traitement de surface ou alors par des composés organiques (EDTA, gluconates, citrates) qui peuvent jouer un rôle similaire en augmentant de plusieurs ordres de grandeur la concentration résiduelle en métaux solubles. La présence de ces composés requiert alors un traitement préliminaire visant à en réduire la quantité.

En tenant compte des diverses limitations mentionnées ci-dessous, on peut espérer atteindre des concentrations résiduelles de l'ordre du ppm. Par exemple [11]:

- Cadmium 0.1-0.5 ppm
- Cuivre 0.5-1.0 ppm
- Plomb 0.3-1.5 ppm
- Chrome III 0.1-0.5 ppm
- Nickel 0.2-1.5 ppm
- Zinc 0.5-1.5 ppm

a – 2 – Précipitation aux carbonates :

Métaux concernés : Cd, Cr, Ni, Pb, Zn.

En présence de carbonates, la plupart des métaux forment des sels très peu solubles selon la réaction :



La solubilité des carbonates métalliques est donnée par leur produit de solubilité $pK_s(CO_3)$:

$$[M^{2+}] [CO_3^{2-}] = 10^{-pK_s(CO_3)} \quad (I-4)$$

L'acide carbonique est un acide faible dont la dissociation en CO_3^{2-} est loin d'être complète dans la gamme de pH utilisée en précipitation aux carbonates. C'est essentiellement la forme HCO_3^- qui prédomine entre pH 7.5 et 9.5.

L'influence du pH est donc prépondérante ainsi que le montre la relation suivante :

$$[M^{2+}] = 10^{-pK_s(CO_3)} \times 10^{-pH} / (K_{a2} C_T) \quad (I-5)$$

C_T : représente la concentration totale en carbonates résiduels dans l'effluent.

K_{a2} : représente la constante de dissociation de HCO_3^- en H^+ et CO_3^{2-} (elle vaut environ $10^{-10.3}$ à 25°C).

La carbonatation permet en général d'obtenir une précipitation similaire à celle des hydroxydes tout en travaillant à un pH inférieur (9 au lieu de 10). En pratique, elle permet de travailler à une fourchette de pH de 8 à 9 et d'éviter ainsi une redissolution de certains métaux par excès de basicité [11].

a – 3 – Précipitation aux sulfures :

Métaux concernés : As, Cu, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn.

Ce type de précipitation est basé sur la formation de sulfures métalliques dont la solubilité est très faible. Le schéma réactionnel est le suivant :



La solubilité de ces sulfures est déterminée par leur produit de solubilité pK_s :

$$[M^{n+}]^2 [S^{2-}]^n = 10^{-pK_s} \quad (I-8)$$

On peut ainsi calculer la concentration théorique résiduelle en cations métalliques libres en fonction de la concentration finale en sulfure libre. Le sulfure d'hydrogène, comme l'acide carbonique, est un acide faible dont la dissociation est loin d'être complète dans la gamme de pH 7-8 classiquement utilisée pour la précipitation aux sulfures. Ainsi, lorsque le pH est augmenté de 7 à 8, la concentration en sulfure libre $[S^{2-}]$ est multipliée approximativement par 10. L'influence du pH est représentée par :

$$[M^{2+}] = (10^{-pK_s} 10^{-pH}) / (K_{a2} C_T) \quad (I-9)$$

C_T : représente la concentration totale en sulfures résiduels dans l'effluent.

K_{a2} : représente la constante de dissociation de HS^- en H^+ et S^{2-} (elle vaut environ $10^{-10.3}$ à $25^\circ C$) [11].

En pratique, la Précipitation par des sulfures est normalement réalisé avec des réactifs tels que Na_2S , $NaHS$, H_2S ou FeS . Malgré la possibilité de parvenir à des concentrations nettement inférieures à celles obtenues avec les hydroxydes, ce procédé est relativement peu utilisé à cause des risques encourus au niveau du stockage et du relargage accidentel de ces réactifs dans l'effluent [1].

a – 4 – Techniques de précipitation récentes :

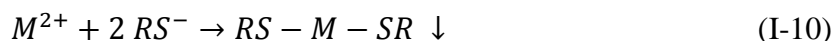
De nombreuses études ont été engagées au cour des dernières années en vue de développer des techniques de précipitation alternatives qui permettraient d'abaisser le seuil

des concentrations résiduelles en métaux, d'améliorer la sélectivité de récupération ou encore de simplifier le procédé en réduisant le nombre d'étapes nécessaires pour la récupération des précipités. Parmi ces nouvelles techniques employées, on trouve :

- La précipitation aux sulfures organiques

La précipitation classique aux sulfures peut s'accompagner de nuisances liées au rejet parfois accidentel de sulfure dans les effluents traités. Différentes tentatives ont été proposées pour éviter cet inconvénient. La plupart d'entre elles consiste à remplacer les sulfures minéraux (sulfure de sodium, ...) par des sulfures organiques.

Les plus fréquemment utilisés appartiennent à la famille de mercaptans fixés à une molécule hydrocarbonée à haut poids moléculaire. En présence de cations métalliques, ces mercaptans Donnent [11]:



- Co précipitation aux polymères chélatants :

Les polymères chélatants peuvent fixer de nombreux cations métalliques par complexation. Cette propriété a permis de développer des résines échangeuses d'ions très sélectives. Ces polymères peuvent aussi être utilisés comme réactifs de coprecipitation en utilisant leur propriété de floculation. les métaux lourds sont entraînés par les floes qui peuvent être récupérés par sédimentation ou filtration. Les concentrations résiduelles atteintes pour les métaux lourds sont très faibles et se situent aux environs de 0.001 à 0.01 ppm. Ce qui est largement en dessous des normes de rejet [11].

b – Cémentation :

Métaux concernés : As, Cd, Co, Cu, Pb, Sb, Sn.

La cémentation ou dépôt oxydo-réducteur est une application particulière des réactions chimiques d'oxydo-réduction. Un corps métallique noble, oxydé et dissous, est réduit par un autre corps métallique ajouté à la solution sous forme de suspension. Le premier corps se dépose après réduction sur les particules du second dont une partie dissoute passe en solution sous forme oxydée.

La cémentation peut être utilisée dans le traitement des effluents des ateliers de cuivrage chimique (fabrication des circuits imprimés, etc.). Le cuivre qui est complexé soit par l'EDTA ou le nitrotriacétate (NTA) est récupéré sur des copeaux de fer [11].

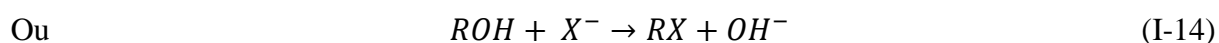
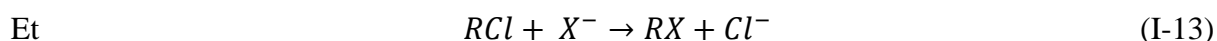
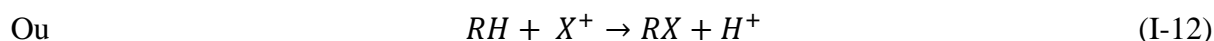
c – L'échange d'ion :

Métaux concernés : Cd, Cr(VI), Cu, Pb, Hg, Ni, Se et Zn.

Les résines échangeuses d'ions constituées d'une matrice polymérique (polystyrène ou polyacrylate) sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels. Ce sont ces groupements fonctionnels qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ou tel ion. On distingue ainsi les fonctions :

- SO_3^- qui caractérise une résine cationique fortement acide.
- CO_2^- qui caractérise une résine cationique faiblement acide.
- NR_3^+ qui caractérise une résine anionique fortement basique.
- NR_2H^+ et NRH_2^+ qui caractérisent une résine anionique faiblement basique.

Le transfert des ions présents en solution vers la résine résulte d'un échange avec des cations Na^+ ou H^+ (pour une résine cationique) ou des anions Cl^- ou OH^- (pour une résine anionique), dont la résine a été préalablement saturée



Où X^\pm représente l'ion (cation ou anion) que l'on souhaite extraire de l'effluent. R représente ici l'ensemble résine polymérique-groupe fonctionnel. Cet échange d'ion s'accompagne inévitablement d'un relargage en solution des ions préalablement fixés sur la résine. Lorsque les résines sont utilisées sous leur forme acide ou basique, l'échange d'ions peut s'accompagner même de fortes variations de l'acidité du milieu [11].

Il existe aussi d'autres procédés de transfert liquide-solide utilisés pour l'élimination et la récupération des métaux lourds. Parmi ces techniques, il y'a :

- L'adsorption.
- L'électrolyse.

I – 4 – 3 – Procédés de transfert membranaire

Les procédés de récupération basés sur le transfert liquide-solide et cités précédemment, conduisent inévitablement à des techniques de stockage et de conditionnement plus en moins complexes de la phase solide chargée en métaux lourds. Ces techniques sont souvent coûteuses et difficiles à réaliser. Les métaux ainsi récupérés sont rarement recyclés à l'intérieur de l'usine mais doivent être réinsérés dans une filière métallurgique en amont de celle-ci.

A fin de lever ces difficultés, les mondes scientifiques et industriels se sont depuis longtemps intéressés aux techniques mettant en œuvre un transfert liquide-liquide aux travers d'une membrane. Moyennant certaines précautions, le métal accumulé dans la phase liquide réceptrice peut être recyclé, tel quel, en continu dans le procédé [11].

Les procédés membranaires connaissent un incroyable essor depuis plusieurs années et sont maintenant reconnues comme une technologie fiable, efficaces dans le traitement des eaux usées et économiquement rentable avec une faible consommation d'énergie. Une membrane est une barrière permselective qui assure à la fois la séparation physique des deux phases liquides et le contrôle du transfert sélectif des métaux entre ces deux phases (permet le passage de certaines espèces et en retient d'autres) (Figure I-3) [14].

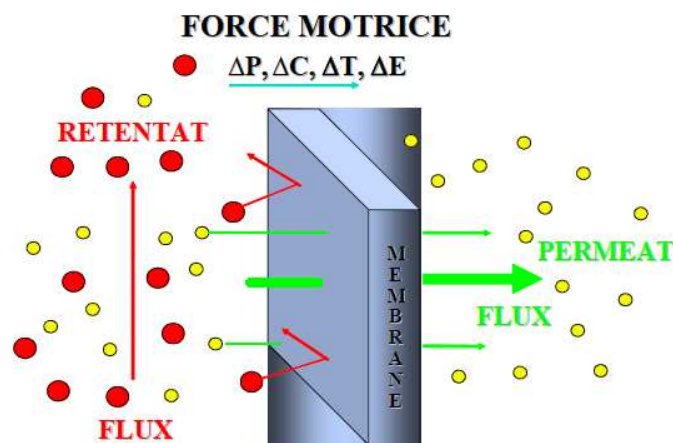


Figure I-3 : représentation du phénomène de filtration [14].

Il existe plusieurs catégories de techniques membranaires qui se différencient par la nature et la sélectivité de la membrane mais aussi par la nature du potentiel moteur qui assure le transfert liquide-liquide. Les procédés membranaires fonctionnels disponibles pour la

séparation des liquides sont la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF), l'osmose inverse (RO), et la dialyse (D). Les techniques souvent utilisées pour l'élimination des métaux lourds sont l'ultrafiltration et la nanofiltration (ayants la différence de pression comme force motrice), l'électrodialyse (ayant une force motrice électrique). Et parfois la dialyse Donnan (ayant le gradient de concentration comme force motrice) [1].

On pourrait établir une classification des techniques d'échange membranaires suivant la taille des espèces à séparer :

- La filtration classique : dont l'échelle caractéristique est comprise entre 10 μm et plusieurs centaines de μm (particules solides obtenues, par exemple par coagulation-floculation) ;
- La microfiltration dont l'échelle caractéristique est comprise entre 0.1 et 10 μm (particules colloïdales) ;
- L'ultrafiltration dont l'échelle caractéristique est comprise entre 10^{-3} et 0.1 μm (molécules de poids moléculaire élevé) ;
- La filtration à l'échelle moléculaire (osmose inverse, dialyse, ...) dont les échelles caractéristiques se situent toutes en dessous de 10^{-3} μm (10\AA) [11].

a – La filtration et la microfiltration

Le potentiel moteur assurant le transfert membranaire est un gradient de pression dont l'importance dépend de la taille des pores de la membrane : entre quelques centaines de mbars et quelques bars. La taille des cations métalliques même solvatés n'atteint évidemment pas la dimension caractéristique de filtration ou même de microfiltration. C'est donc à des métaux sous forme particulaire que ces procédés peuvent s'appliquer. En fait, ces techniques doivent plutôt être considérées comme des étapes de finition indispensables à un procédé de récupération des métaux lourds par transfert liquide-solide, par exemple la précipitation [11].

b – L’ultrafiltration :

L’ultrafiltration est un procédé de séparation soluté/solvant qui est largement utilisé pour concentrer des solutions de macromolécules et de particules colloïdales en ne laissant passer à travers la membrane que le solvant et les solutés de faibles masses molaires [15].

La pression osmotique des macromolécules est très inférieure à celle des solutés de petites tailles, et par conséquent la pression à laquelle opère l’ultrafiltration est nettement inférieure à celle appliquée en osmose inverse. D’une manière générale, l’ultrafiltration est d’avantage utilisée pour séparer les fluides que pour les concentrer. Son champ d’application s’étend à plusieurs domaines parmi lesquels : le traitement des eaux de rinçage des dépôts électrolytiques, le traitement de lactosérum des fromages et le traitement des eaux usées des industries de pâtes et de papier et aussi les eaux d’usage domestique [16].

La taille des espèces retenues par les membranes d’ultrafiltration est comprise entre 2 et 100 nm et donc avec un poids moléculaire élevé. Les cations métalliques restent cependant de taille largement insuffisante pour être arrêtées par les membranes ultrafiltrantes [11], [17].

De ce point de vue, ce type de procédé peut être appliqué à la récupération des cations métalliques fixés ou séquestrés dans des macromolécules. C’est par exemple le cas des pigments métalliques rencontrés dans les effluents d’ateliers de fabrication ou d’utilisation de peintures.

Lorsque ces macromolécules ne sont pas naturellement présentes dans l’effluent, on peut envisager de les y ajouter. On utilisera alors des macromolécules disposant de groupements fonctionnels capables de piéger les métaux par échange d’ions ou par complexation [11].

La plupart des procédés d’ultrafiltration mis en œuvre actuellement dans l’industrie utilisent le mode tangentiel dans lequel le flux d’alimentation est parallèle à la surface de la membrane et se divise en deux effluents (*Figure I-3*) :

- Le perméat : dans lequel la concentration des cations métalliques est très faible : souvent inférieure à 1 mg/l ;
- Le retentât : dans lequel le métal complexé par les macroligands est en grande concentration estimée à plusieurs centaines de g/l [11], [17].

Les grandeurs physiques les plus couramment utilisées en ultrafiltration sont :

- 1- **Perméabilité hydraulique:** ou flux transmembranaire et qui est un indicateur important de la fonctionnalité d'une membrane d'ultrafiltration, C'est le débit qui est fourni par 1 m² de membrane. Son unité est le l/m²/h. pour l'ultrafiltration il se situe entre 0.1 et 1 m³/h/m² [18], [19].
- 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 [20]:

$$R (\%) = \left[1 - \frac{c_p}{c_0} \right] \times 100 \quad (\text{I-15})$$

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:** Masse de la plus petite molécule ou du plus petit ion arrêté par une membrane d'ultrafiltration, des conditions normalisées. On trouve ainsi des membranes industrielles à point ou seuil de coupure allant de 2.10^3 à 10^5 daltons [19], [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. [16].
- 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 [16], [17].
- 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 [19].

c – Le couplage complexation-ultrafiltration (*Polymer Assisted Ultrafiltration, PAUF*) :

Le concept de la complexation-ultrafiltration a été introduit pour la première fois par Michaels en 1968. Étant donné qu'une membrane UF est considérée comme une barrière macromoléculaire qui laisse passer les ions facilement, l'idée émise fut d'augmenter «artificiellement» leur taille en les complexant par un macroligand qui sera retenu par la membrane [15].

L'ultrafiltration assistée par complexation (*Figure I-4*) a été appliquée au traitement d'effluents industriels contenant des cations (Pb, Cd, Hg, Cu, Fe et Zn) issus d'une étape classique de précipitation sous forme d'hydroxydes vers pH 8-10. Dans le cas présent, le macroligand retenu par Durand et *al.*, est une polyéthylèneimine (PEI) commerciale. La décomplexation est très simplement obtenue en abaissant le pH de la solution. Une seconde unité d'ultrafiltration permet de retenir le ligand dans le retentat qui est renvoyé à l'entrée de l'étape de complexation. Les cations métalliques qui traversent la membrane avec le perméat peuvent ensuite être séparés de la solution par un procédé classique (précipitation, électrolyse) [11].

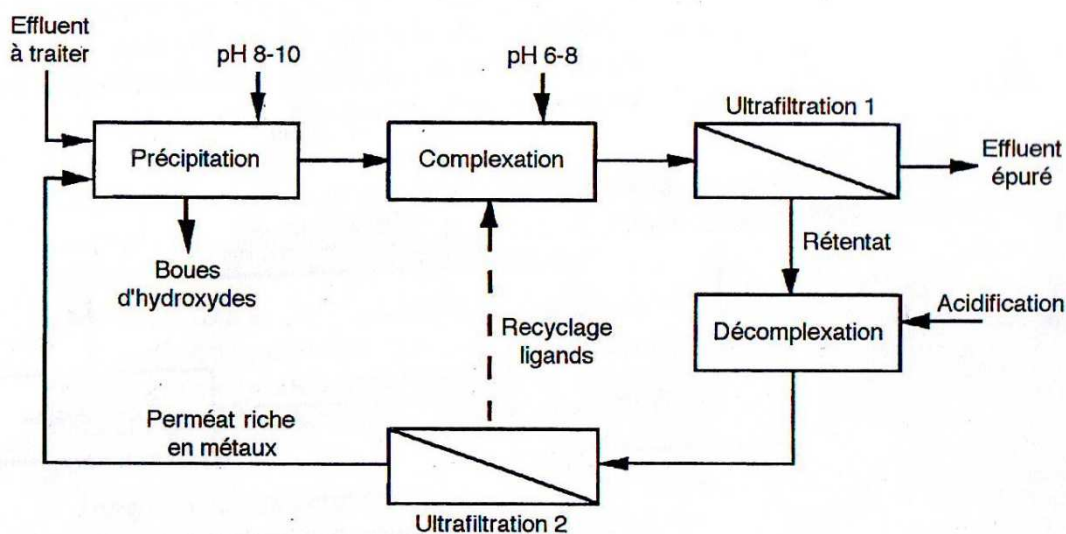


Figure I-4 : ultrafiltration assistée par complexation – schéma de procédé [11].

Les résultats obtenus montrent qu'un étage d'ultrafiltration permet d'abaisser d'un facteur 50 le niveau de concentration des métaux lourds, quelle que soit la condition initiale [11].

d – Filtration à l'échelle moléculaire :

L'échelle caractéristique des membranes utilisées pour ce genre de filtration ($< 10^{-3} \mu\text{m}$) est celle des cations métalliques que l'on cherche à récupérer. La séparation peut être appliquée à ces seuls ions sans ajout de réactif ou de séquestration des métaux. Parmi les procédés de ce type de filtration on trouve [11]:

d – 1 – L'osmose inverse

A la différence de la microfiltration et de l'ultrafiltration, l'osmose inverse (OI) est une technique de séparation utilisant des membranes denses. La séparation des solutés ne se fait donc plus sur la base de leur taille mais plutôt en fonction de leur affinité vis-à-vis de la phase membranaire [17].

On appelle osmose le transfert de solvant à travers une membrane semi-perméable sous l'action d'un gradient de concentration. Il en résulte entre les deux faces de la membrane une différence de pression hydrostatique. A l'équilibre, cette différence de pression correspond à la valeur de la pression osmotique $\Delta\pi$ qui est proportionnelle à la teneur en soluté.

L'osmose inverse consiste à exercer sur la solution concentrée une pression ΔP supérieure à $\Delta\pi$, de façon à inverser le flux d'eau et à enrichir ainsi la solution concentrée. Les pressions généralement appliquées se situent entre 20 et 80 bars (à cause de la faible taille des pores). Ceci implique évidemment le choix des membranes semi perméables résistantes à de telles pressions [11].

Les principales applications de l'osmose inverse sont les suivantes :

- Le dessalement d'eau de mer et des eaux saumâtres.
- L'élimination de pesticides et d'herbicides.
- La production d'eau ultra-pure (industrie électronique, pharmacie ...).
- La concentration d'antibiotiques [17].

I – 4 – 4 – 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) [11].

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, de séquestration, d'adsorption ou de complexation qui soustraient les cations métalliques de la phase liquide.

Afin de mieux voir l'application de ce type de procédés, nous considérerons successivement ces trois voies d'action microbiennes :

- 1- **La biosorption** : qui veut dire la sorption sur les parois des micro-organismes, résulte d'un ensemble complexe de mécanismes d'échange d'ions, d'adsorption et de complexation. L'importance relative de ces divers mécanismes dépend, des caractéristiques chimiques et physiques de la paroi. La biosorption pourrait être aussi définie comme l'absorption passive de substances toxiques par matériaux biologiques inactifs ou par des matériaux issus de sources biologiques.
- 2- **L'accumulation intracellulaire** : qui est directement liée au métabolisme et à la physiologie cellulaire. Elle résulte de mécanismes d'inactivation des cations métalliques par précipitation (phosphates, sulfures) ou réduction à l'état métallique.
- 3- **L'accumulation exocellulaire** : qui est provoquée par des sous-produits du métabolisme (métabolite) qui sont excrétés par les micro-organismes. C'est le cas des groupements S^{2-} , CO_3^{3-} et PO_4^{3-} précipitent les métaux sous forme de sels métalliques correspondants très peu solubles. Ces précipités peuvent se former directement sur la paroi cellulaire qui sert alors de germe de précipitation [11].



CHAPITRE II

II – Revue Bibliographique :

II – 1 – Introduction :

Un grand nombre de travaux de recherche a été effectué ces dernières années en 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 les résultats de quelques travaux récents dans ce domaine.

II – 2 – Comparaison entre les méthodes de séparation des métaux lourds à partir des solutions micellaires de tensioactifs (Hojeong Kim et al.) :

Les procédés membranaires à base d'agents tensioactifs, ou plus particulièrement l'ultrafiltration améliorée par les micelles (MEUF) sont étudiés dans cet article dans le but d'éliminer les métaux lourds considérés comme les plus dangereux et qui sont inclus dans la liste des polluants prioritaires (EPA) comme le zinc, le cadmium, le cuivre, le plomb, le mercure et le nickel. Dans ce cas, le retentât est la solution concentrée en tensioactifs et en métaux lourds retenus par la membrane. Le tensioactif souvent utilisé en industrie est le dodécylsulfate de sodium (désigné par l'abréviation SDS dérivée de son nom anglais), et puisque ce dernier constitue une grande partie du coût d'exploitation, il serait nécessaire de créer un système de recyclage afin de le récupérer pour qu'il soit réutilisé en ultrafiltration.

Le tensioactif est une substance composée d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe. Au-dessus de la concentration micellaire critique (CMC), les monomères tensioactifs forment un agrégat sphérique ou cylindrique, appelé micelle et les ions de métaux lourds se lient électrostatiquement sur la surface des micelles de charge opposée. Ensuite, le composé obtenu pourra être retenu par une membrane d'ultrafiltration (UF) qui peut produire un flux plus important que l'osmose inverse et la nanofiltration et en consommer moins d'énergie que ces dernières [21].

Trois méthodes ont été testées dans cette étude pour l'ultrafiltration micellaire utilisée dans la séparation des métaux : (1) l'acidification par les acides forts (comme l'HCl, l'HNO₃ et l'H₂SO₄) suivie par l'ultrafiltration (UF), (2) l'utilisation d'un agent chélatant suivie par l'ultrafiltration, et (3) la précipitation par le ferricyanure et le ferrocyanure suivie par la centrifugation. Le cuivre et le cadmium ont été complètement séparés de la solution de tensioactifs par l'acidification (l'abaissement du pH jusqu'au domaine très acide) suivie par l'ultrafiltration UF. En ajoutant l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), suivie par

l'ultrafiltration, les efficacités de séparation (équation I-15) atteintes pour le cuivre et le cadmium étaient 100% et 75% respectivement (Figure II-1). Quand le pH augmente, l'acide iminoacétique et l'acide citrique montrent également une efficacité de séparation élevée qui est due à la déprotonation des groupements carboxyles. Le ferricyanure précipite avec le cuivre et le cadmium, et la plupart des tensioactifs ont été récupérés après centrifugation. En terme de récupération de tensioactifs, au moins 84 % a été effectuée en acidification et en addition d'EDTA. Dans le cas de la centrifugation après complexation, près de 100% de récupération du tensioactif a été atteinte. Dans l'usage général, l'acidification et la complexation suivies par l'ultrafiltration sont considérées comme les procédés les plus efficaces dans la récupération des tensioactifs chargés en métaux lourds. Toutefois, le ferricyanure a une applicabilité potentielle en raison de sa précipitation rapide avec les ions métalliques et sa sélectivité [21].

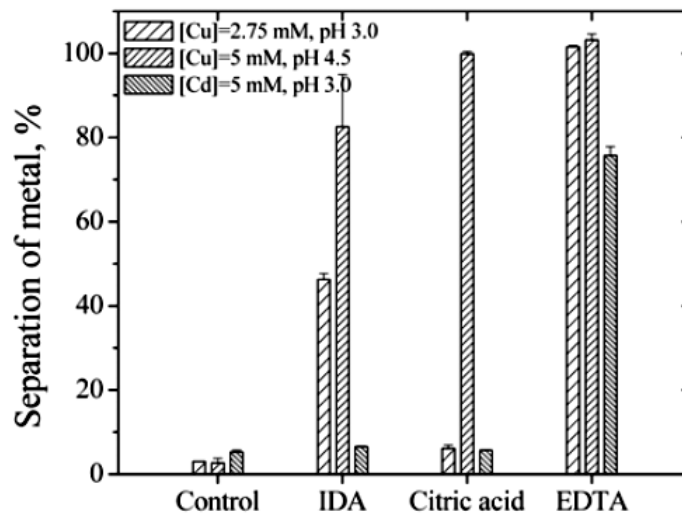


Figure II-1 : l'efficacité de séparation du cuivre avec différents agents complexants. La concentration du tensioactif SDS est de $5 \cdot 10^{-2} M$. le control représente le test sans additifs [21].

II – 3 – Extraction et libération des ions métalliques par l’ultrafiltration améliorée par les micelles : Influence de la complexation et du pH (Reiller et al.)

Il a été montré en ultrafiltration micellaire, que les interactions électrostatiques contrôlent l’échange des ions métalliques à la surface de la micelle avec le milieu aqueux. Le changement de la charge électrique des ions métalliques va modifier considérablement les interactions avec la surface micellaire. Par ailleurs, un changement de signe induit par la complexation mènera à la désorption du métal de la surface micellaire. Une ultrafiltration subséquente de la solution micellaire séparera effectivement les micelles du métal complexé.

Le modèle de l’échange ionique (IE), basé sur la notion de l’échange des cations métalliques par les ions positifs provenant des tensioactifs (comme les ions Na^+ issus de la dissolution du dodécylsulfate de sodium SDS) entre la phase aqueuse contenant un agent complexant et la phase micellaire et le calcul de répartition de ces cations entre ces deux phases a été utilisé dans cette étude afin de prédire l’influence de la complexation des ions métalliques positifs sur les résultats donnés par l’ultrafiltration améliorée par les micelles (MEUF). Les trois systèmes étudiés dans ce travail sont : le dodécylsulfate de sodium-éthylène diamine tetraacétique (EDTA)-Cu (II) ; le SDS-ions tartrate-Cu(II) et l’ion uranyle (UO_2^{2+})-SDS. Dans les conditions expérimentales appropriées, 98% du cuivre Cu(II) est récupérée dans le filtrat en utilisant l’EDTA (*tableaux II-1 et II-2*), le modèle (IE) permet aussi de donner une prédiction exacte de la libération des cations Cu(II) en phase aqueuse sous forme de complexes CuT_2^{2-} et CuT_3^{4-} obtenue par l’ajout des ions tartrate en fonction du pH (*Figure II-2*) et ceci en calculant le coefficient de de-extraction R' défini par la relation :

$$R' = \frac{[M]_w}{[M]_t} \quad (\text{II-1})$$

Tel que $[M]_w$ est la concentration formelle du métal dans le bulk et $[M]_t$ est la concentration totale dans le retentât.

Dans le cas de l’hydrolyse des ions uranyle (UO_2^{2+}), le modèle (IE) montre que l’espèce dinucléaire $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ n’est pas prédominante dans les conditions expérimentales [22].

Tableau II-1 : variation du coefficient de dé-extraction R' du cuivre en fonction du pH.

$[Cu^{2+}]_0 = 5.10^{-3} M$, $[SDS] = 5.10^{-2} M$, $[EDTA] = 5.10^{-2} M$ [22].

pH	2.8	3.02	3.25	3.42	3.78	4.1	4.61
$[Cu^{2+}]_{restante} \cdot 10^3 (M)$	4.25	4.25	4.5	4.5	4.5	4.5	4.75
R'	0.85	0.85	0.90	0.90	0.90	0.90	0.95

Tableau II-2 : variation de la concentration du cuivre dans le perméat $[Cu^{2+}]_p$ et du coefficient de dé-extraction R' à pH fixe (pH=4.6) en fonction du rapport $[EDTA]_0/[Cu^{2+}]_0$ pour une concentration initiale de cuivre de $[Cu^{2+}]_0 = 5.10^{-3} M$ [22].

$[EDTA]_0/[Cu]_0$	10	7	5	2	1
$[Cu]_p \cdot 10^3 (M)$	4.9	4.9	4.8	4.8	4.6
R'	0.98	0.98	0.96	0.96	0.92

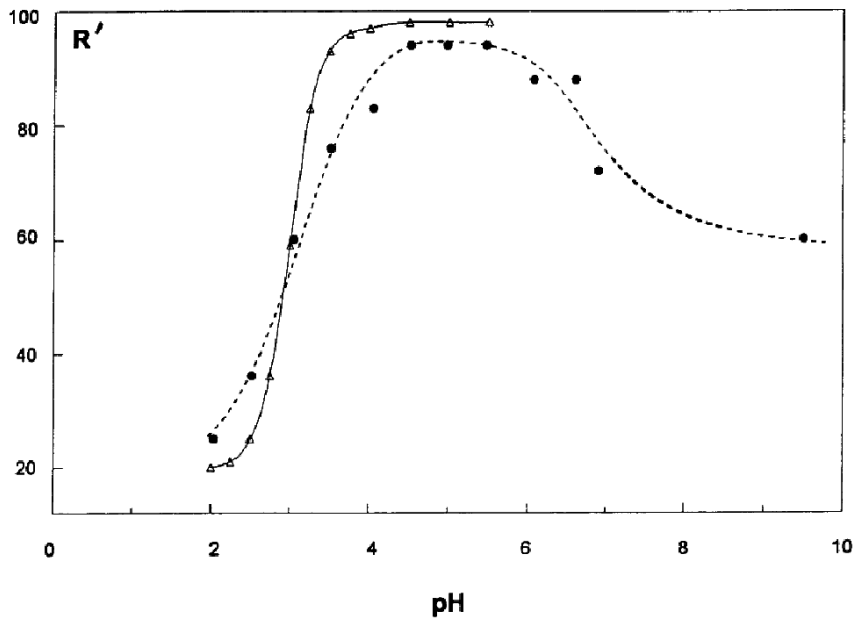


Figure II-2 : la variation du coefficient de De-extraction (R') du Cu(II) en fonction du pH en présence des ions tartrate, $[Cu^{2+}]_0 = 5.10^{-3} M$, $[NaDS] = 5.10^{-2} M$, $[T] = 5.10^{-2} M$.

(•) valeurs expérimentales, (Δ) valeurs calculées [22].

II – 4 – Élimination et récupération du cuivre à partir des eaux usées par le procédé de complexation assistée par ultrafiltration (S.Petrov et al.) :

Le méthyle cellulose carboxyle (CMC) qui est un polymère soluble dans l'eau et un agent complexant pour les métaux lourds mis en combinaison avec l'ultrafiltration (UF), est utilisé dans une approche hybride pour une élimination et une récupération sélectives du cuivre de l'eau. Dans le procédé d'ultrafiltration assistée par complexation, les formes cationiques des métaux lourds sont tout d'abord complexées par les macroligands afin d'augmenter leurs tailles pour qu'ils puissent être retenus par la membrane et s'écouler avec le retentât, alors que le perméat sera constitué d'eau purifiée avec un certain rendement ou efficacité. L'étude menée dans cet article concerne la complexation des ions ; Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et Mn^{2+} par la molécule CMC à partir des solutions synthétiques et des eaux usées réelles suivie par l'ultrafiltration utilisée pour la séparation des complexes, et l'objectif était de récupérer le polymère soluble dans l'eau et d'obtenir des concentrât en métaux lourds. Des études antérieures ont montrés que la sélectivité de la membrane pour les métaux étudiés avec le CMC augmente continuellement dans la gamme de pH 2-8, avec la valeur optimale pH=8. La destruction des complexes Métal-CMC est réalisée par acidification ou abaissement du pH (entre pH=2 et pH=5) et la procédure de décomplexation est suivie par une seconde étape d'UF (*Figure II-3*). Les résultats obtenus montrent que les complexes Cu: CMC à faible rapport molaire favorisent la perméabilité d'ultrafiltration dans la première étape du procédé et la séparation qui suit la prochaine étape de destruction des complexes par acidification (*Figure II-4*). Des expériences comparatives entre les solutions suivantes :

- 1- Une eau synthétique contenant le cuivre comme seul métal lourd.
- 2- Une solution contenant le cuivre avec l'addition du fer ferreux, du manganèse et du plomb.
- 3- Une eau issue du drainage des mines contaminée par le cuivre, le fer ferreux, et le manganèse.

Montrent une sélectivité proche de 99% pour le cuivre en première étape de l'ultrafiltration dans les trois cas (*tableaux II-3 et II-4*). Cependant, la destruction des complexes de métaux lourds dans les eaux usées réelles était limitée à 80% [23].

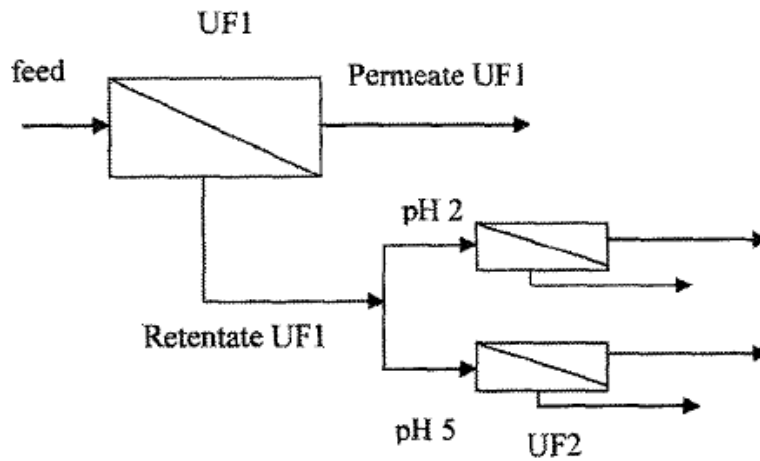


Figure II-3 : séquence des procédés d'ultrafiltration [23].

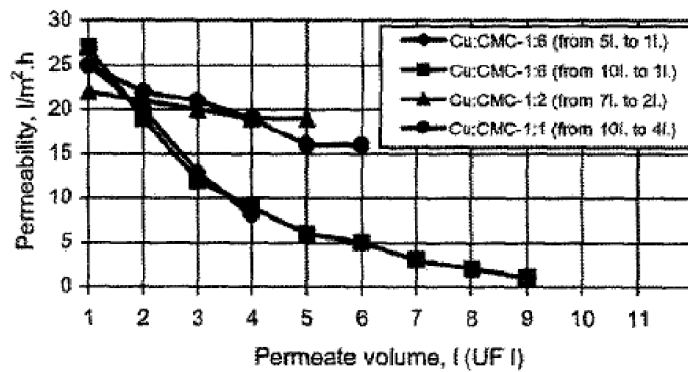


Figure II-4 : la perméabilité de l'(UF1) pour différents rapports Cu :CMC [23].

Tableau II-3 : Rétention (R_{UF-1}) en première étape d'ultrafiltration [23].

Métal	Rétention de l'UF-1 à faible force ionique	Rétention de l'UF-1 à haute force ionique
Cu	96.5	97.1
Zn	72.3	72.0
Pb	95.4	95.4
Ni	91.6	92.1

Tableau II-4 : Résultats obtenus avec l'eau de drainage des mines [23].

Etape d'ultrafiltration	Rapport Cu-CMC	volume Initial/final de la solution traitée	Rétention %	Retentât, mg/L de Cu.
UF-1 (pH=8)	1 :2	7L / 2L	97.5	667.22
	1 :1	10L/3L	96.0	641.67

II – 5 – Élimination des ions métalliques à partir des eaux de lavage des sols contaminés par ultrafiltration assistée par complexation (Raffaele Molinari et al.) :

Dans cet article, l'étude du procédé d'élimination des ions de métaux lourds à partir des eaux de lavage des sols contaminés, a été réalisée en utilisant le polymère hydrosoluble et faiblement basique qui est le polyéthylèneimine (PEI) comme agent chélatant et l'ion Cu^{2+} comme modèle en combinaison avec un procédé d'ultrafiltration. L'agent complexant a été préliminairement testé pour établir les meilleures conditions opératoires du procédé. Ensuite, des essais d'ultrafiltration en utilisant cinq membranes différentes ont été réalisés afin de vérifier les performances des membranes comme le flux et le taux de rejet. Enfin, la possibilité de récupérer et de recycler le polymère a été testée en vue d'obtenir un processus économiquement viable. Les résultats obtenus ont montré que les conditions de complexation dépendent du pH : en effet, à un $\text{pH} > 6$, les complexes PEI- Cu^{2+} sont formés, tandis qu'à des $\text{pH} < 3$ la réaction de décomplexation aura lieu (*Figure II-5*). La condition de saturation cette réaction de complexation est de 0.333 mg de Cu^{2+} /mg de PEI, ce qui signifie un taux de PEI/ Cu^{2+} =3(poids/poids) (*Figure II-6*). Les tests d'ultrafiltration ont montré de très bons résultats en utilisant la membrane PAN 40 kDa avec laquelle on atteint une concentration moyenne de cuivre dans le perméat de 2 mg/l (*Figure II-7*) et des flux de 135.4 et 156.5 l/hm² à 2 et 4 bars respectivement. Le taux de rejet du métal, le débit de perméat, et la possibilité de régénération et de recyclage du polymère rendent le procédé d'ultrafiltration assistée par polymère (PAUF) très intéressant pour l'élimination des ions métalliques des eaux usées [24].

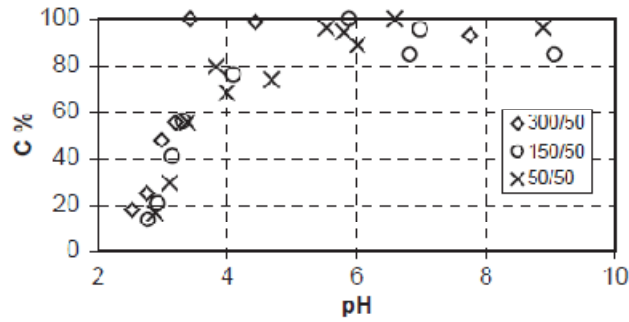


Figure II-5 : le taux de formation du complexe Cu-PEI ($C\% = C_{Cu-PEI} / C_{totale\ Cu}$) en fonction du pH (les concentrations du PEI utilisées : 300,150 et 50 mg/l et celle du cuivre est de 50 mg/l) [24].

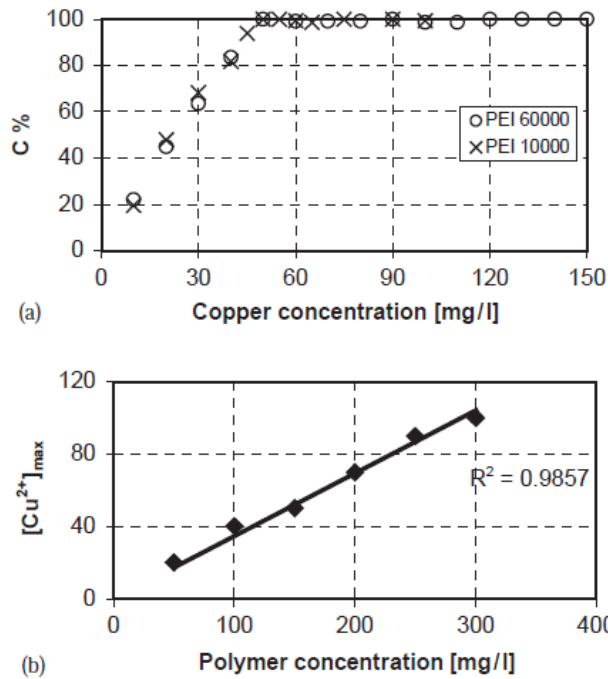


Figure II-6 : (a) le taux de formation du complexe Cu-PEI ($C\% = C_{Cu-PEI} / C_{totale\ Cu}$) en fonction de la concentration initiale en cuivre (conditions opératoires : concentration en PEI =150 mg/l , pH=6) et (b) détermination de la capacité de fixation du PEI 60.000 (pH=6) [24].

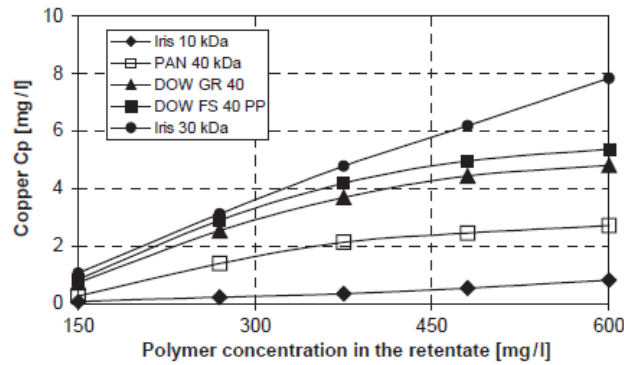


Figure II-7 : comparaison de la concentration de cuivre dans le perméat (C_p) pour les cinq membranes en augmentant la concentration du polymère PEI (valeurs constantes, $P = 2$ bar, $PEI/Cu^{2+}=3$) [24].

II – 6 – Ultrafiltration des eaux contenant des matières organiques naturelles :

l'élimination des métaux lourds dans les procédés hybrides d'ultrafiltration assistée par complexation (A. Alpatova et al.)

L'efficacité d'élimination des métaux lourds des eaux contenant des substances humiques (HS) a été étudiée par moyen d'ultrafiltration. Le taux de rejet du Pb(II), Cu(II), Ni(II) et Co(II) en présence de l'acide humique (HA) et fluviatique (FA) a été étudié pour différentes compositions de la solution d'alimentation (pH, concentrations des ions métalliques et des électrolytes constituant le milieu) et pour des membranes d'ultrafiltration en acétate de cellulose ayant des seuils de coupures différents. L'augmentation du taux de rejet de HS avec le pH, est due à la transformation de conformation des molécules ionisables. L'interaction du HS avec les ions métalliques multichargés n'affecte pas pratiquement la rétention du HS (*Figure II-8*). L'implication des ions de métaux lourds dans la complexation avec HS permet l'élimination efficace des traces de métaux à partir des solutions à la suite de la rétention des complexes. Le taux de rejet des métaux augmente avec le pH et dans les solutions neutres/alcalines il dépasse 80% (*Figure II-9*). Ainsi, l'ultrafiltration est une méthode efficace pour l'élimination simultanée du HS et des métaux lourds. En conformité avec le principe d'augmentation du taux de rejet des métaux lourds avec l'augmentation du taux HS-M qui est due à l'augmentation de l'état lié du métal. Le taux Me-HS est aussi responsable de l'état de dispersion de phase de la solution qui va initier la transition des complexes intramoléculaire aux complexes intermoléculaires à des concentrations élevées d'ions métalliques à l'égard des acides HA ayant un poids moléculaire élevé. Cela conduit à

des agrégats de complexes HA-Métal et une diminution du flux transmembranaire. Notons aussi que les acides fluviques FA n'ont pas tendance à former des agrégats intermoléculaires [25].

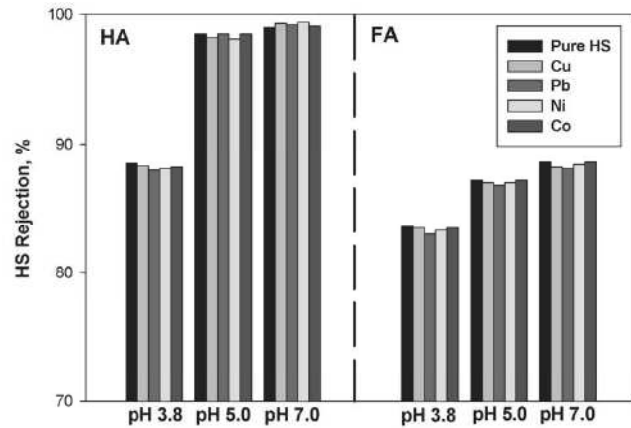


Figure II-8 : Influence du pH est des traces de métaux lourds sur le rejet du HS. (HS, 30 mg/l ; métal 10 mg/l ; le milieu électrolyte : 0.01 M NaCl [25].

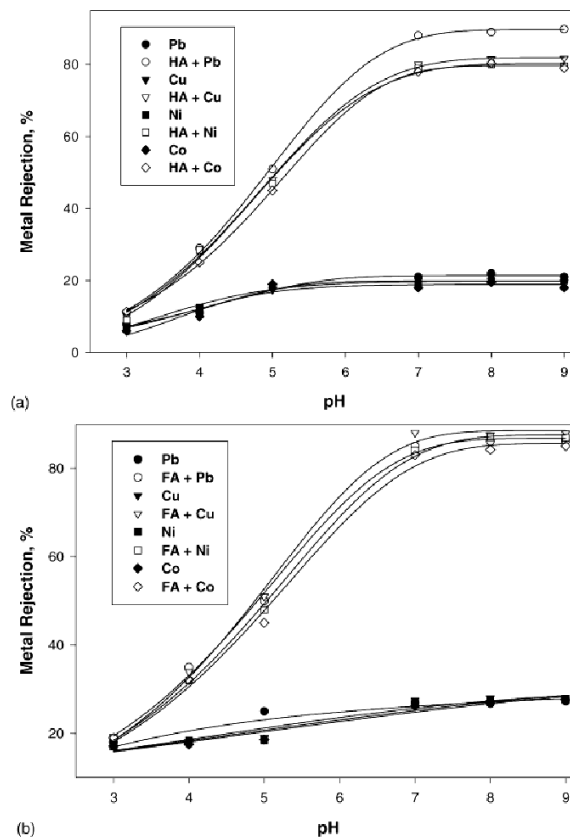


Figure II-9 : l'effet du pH de la solution sur le taux de rejet du métal pour : (a) les complexes HA-métal et (b) les complexes FA-métal. Concentrations initiales : HS, 30 mg/l, le métal 10 mg/l, et le milieu électrolyte NaCl, 0.01 M [25].

II – 7 – 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 (Corneliu Cojocaru et al.)

Les procédés d'ultrafiltration assistée par des polymères, combine 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.

Ce présent travail traite l'optimisation de l'élimination des ions cobalt (Co^{2+}) dans les solutions aqueuses par l'ultrafiltration assistée par polymère en utilisant la conception expérimentale et l'approche méthodologique de la surface de réponse qui consiste en une équation de régression empirique donnant une prévision de l'efficacité de rejet du métal [26].

Le Polyéthylèneimine a été utilisé comme agent chélatant pour la complexation du cobalt et les expériences d'ultrafiltration ont été réalisées en mode de fonctionnement impasse ou sans issue, (*Figure II-10*) en utilisant une membrane plane de feuilles fabriqués à partir de cellulose régénérée. Le but de cette partie des 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 central de la composition est son utilisation pour la planification des expériences et pour la construction du second ordre des modèles de surface de réponse applicable 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% on été trouvé expérimentalement comme suit: $[\text{Co}^{2+}]_0 = 65 \text{ mg / L}$, le taux polymère / métal = 5,88 et un pH de 6,84 [26].

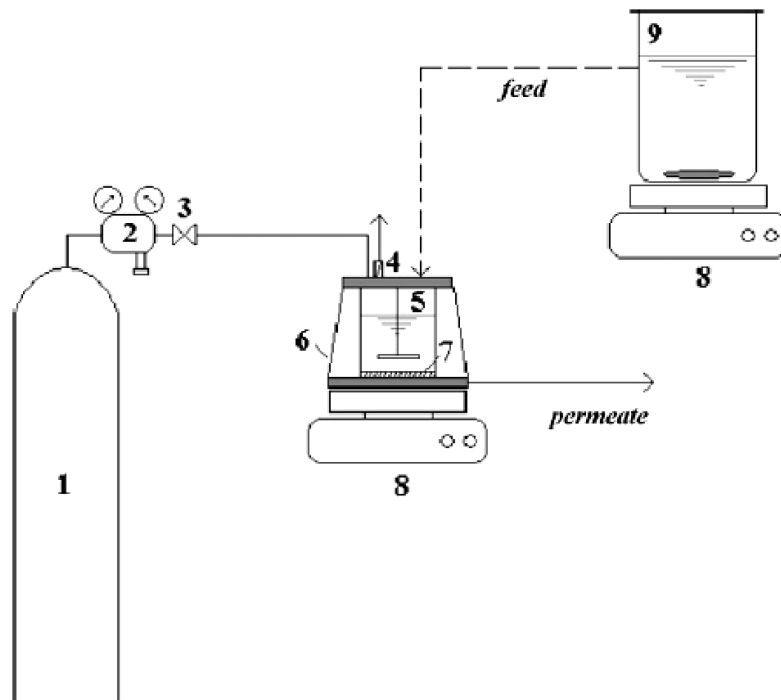


Figure II-10 : diagramme schématisant de la complexation en batch et l’ultrafiltration sans issus rassemblés dans le montage expérimental. 1-cylindre à air comprimé. 2-Réducteur avec soupape à diaphragme et manomètre.3- vanne ouverture-fermeture.4-clapet.5-cellule d’ultrafiltration agitée.6-enroulement.7-membrane.8-agitateur magnétique.9-cuve agitée pour la réaction de complexation (préparation de la solution) [26].

II – 8 – Élimination des ions de métaux lourds des eaux par ultrafiltration assistée par Complexation (Katarina Trivunac et al) :

Les métaux lourds toxiques dans l'air, dans les sols, ou dans l'eau. 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 dans cet article. Dans les meilleures conditions opératoires (pH=9.0, P=300kPa) et en utilisant la Diéthylaminoéthyl cellulose, l'élimination des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} a atteint plus de 99% et 95% respectivement (Figure II-11) [27].

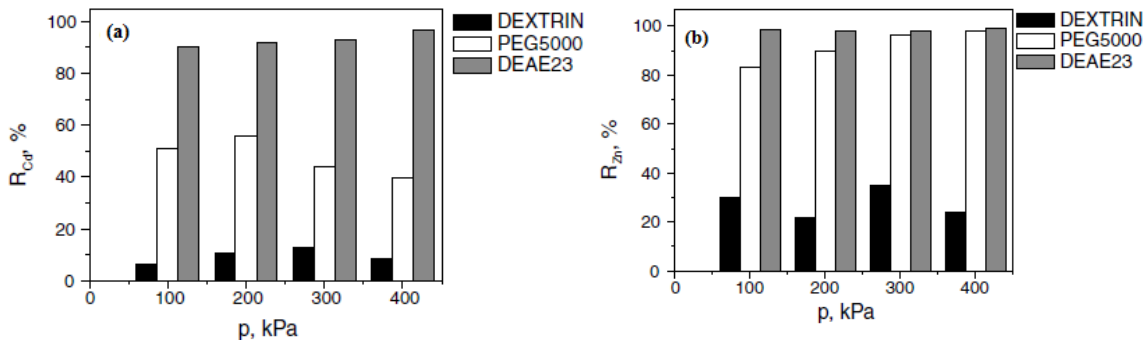


Figure II-11 : Effets de la pression appliquées sur (a) la rétention du cation Cd^{2+} et (b) la rétention du cation Zn^{2+} (pH=9) [27].



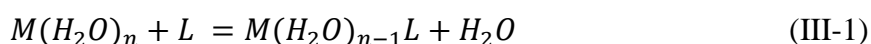
CHAPITRE III

III – Généralités sur les complexes métalliques:

III – 1 – Introduction :

Il n'existe réellement d'ions «nus» 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 solvatation 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 [28].

La formation des complexes est d'une très grande importance dans la chimie des eaux naturelles et des eaux usées, car elle modifie les espèces métalliques en solution et réduit la concentration des ions métalliques afin que leurs effets qui dépendent principalement de cette concentration soient modifiés. Ces effets peuvent inclure la modification de la solubilité, la toxicité, la modification des propriétés des surfaces solides, l'adsorption des métaux à partir des solutions, et même les propriétés bio simulatrices des métaux [29].

La complexation est aussi largement utilisée dans l'analyse de l'eau, dans le titrage de certaines solutions, l'extraction des constituants d'un mélange, ou encore pour modifier ou masquer les propriétés physiques ou chimiques d'un corps [30].

III – 2 – Terminologie et considérations générales :

III – 2 – 1 – Définition générale des complexes :

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs atomes ou ions centraux, usuellement métalliques, auxquels sont liés d'autres atomes ou groupes d'atomes qui les entourent. Ceux-ci s'appellent *ligands* ou *coordinats*. Les atomes centraux sont appelés noyaux. Les complexes sont appelés également *composés de coordination*. Les

composés complexes peuvent être non ioniques, cationiques, ou anioniques, en fonction des charges des ions centraux et des ligands [29], [31].

Les complexes ne comportant qu'un seul atome central, sont qualifiés pour cette raison de *complexes mononucléaires* tandis que les complexes possédant plusieurs noyaux centraux sont appelés complexes *binucléaires, trinucléaires, ... polynucléaires* [31].

Les complexes sont considérés aussi comme des entités résultant de la réaction d'espèces qui donnent des électrons avec d'autres qui les acceptent. Les atomes centraux sont les accepteurs, tandis que les ligands sont donneurs. Cette autre définition n'est pas incompatible avec la précédente. Au contraire, elle la précise. Pour approfondir quelque peu cette définition, admettons donc le fait que dans un complexe, les ligands soient liés à l'atome coordinateur par un doublet électronique qu'ils apportent, formant ainsi des liaisons covalentes avec celui-ci [31].

Le nombre de liaisons covalentes qu'un cation métallique peut former avec les donneurs d'électrons ou les ligands est son *nombre de coordination*. Les valeurs les plus courantes des nombres de coordination sont deux, quatre et six. Ainsi, par exemple, le cuivre(II), qui a un nombre de coordination égal à quatre, forme un complexe cationique avec l'ammoniac, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, un complexe neutre avec la glycine $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ et un complexe anionique avec l'EDTA, CuY^{2-} . Il en résulte selon cette définition, que l'atome central d'un complexe est un acide de Lewis et que les ligands sont des bases de Lewis. En reprenant la nomenclature essentiellement utilisée par des chimistes organiciens, l'ion central apparaît donc comme une espèce électrophile et les ligands comme des espèces nucléophiles.

Il faut noter cependant qu'un ion métallique peut présenter plusieurs nombres de coordination caractéristiques selon la valeur de l'atome central et la nature du coordinaat [32].

III – 2 – 2 – Classification des ligands rencontrés dans les complexes classiques :

Les coordinaats qui ne se lient que par un seul point à l'ion central, comme l'eau, l'ammoniac et les ions halogénure, sont appelés *ligands monodentates* ou *unidentés*. Les ligands qui se lient par plusieurs points sont dits *didentates, tridentates*, plus généralement *polydentates* ou *multidentés* ou encore *agents chélatants* [28].

Il apparaît à ce niveau la notion de *chélation* et *chélate*. La chélation invoque la coordination de plus d'un groupe donneur (de plus d'une paire d'électrons appartenant au même ligand) au même atome central en formant une structure cyclique. La notion de

chélation est très importante en chimie analytique car les chélates présentent la propriété essentielle d'être beaucoup plus stables, voire extraordinairement plus stables, que les complexes proches dont les ions métalliques centraux sont les mêmes et dont les ligands ont une structure proche de celle du chélatant mais qui ne sont pas des chélates [31].

A partir des définitions citées sur les ligands, ces derniers peuvent être classés en deux grandes catégories :

a – Les ligands monodentates :

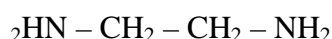
On distingue des :

- Anions minéraux tels que les ions : cyanure CN^- , thiocyanate SCN^- , fluorure F^- , chlorure Cl^- , bromure Br^- , iodure I^- etc. ;
- Anions organiques tel que les ions : NR_2^- , alcoolate RO^- , carboxylate RCOO^- etc. ;
- Molécules minérales telles que l'ammoniac NH_3 , l'eau, etc. ;
- Molécules organique telles que la pyridine, l'aniline, les phosphines PR_3 etc. [31]. ;

b – Les ligands polydentates :

Mentionnons :

- L'éthylènediamine (en) qui est didentate,



- L'acide éthylènediaminetétraacétique (abréviation EDTA) et ses dérivés. L' EDTA^{4-} qui est le tétraanion de l'EDTA est ligand hexadentate et peut se lier à partir de ses six doublets (4 doublets portés par les restes carboxylates et les deux doublets portés par les deux azotes). Il est très utilisé en analyse [31].

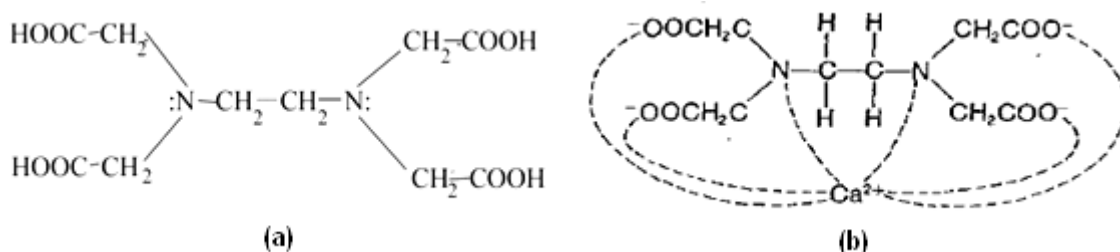
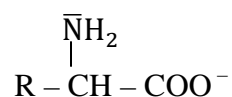


Figure III -1 : structures de : (a) – H₄EDTA, (b) – EDTA : tétra-anion formant un complexe avec Ca²⁺ [28],[29].

- Les acides α -aminés qui sont didentates par le doublet porté par l'azote aminé et le reste carboxylate :



- Les acides alcools tels que les acides tartriques $\text{COOH} - (\text{CHOH})_2 - \text{COOH}$, l'acide citrique $\text{HCOO} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{COOH}$,

L'acide malique $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{COOH}$, etc.

- Les polyacides organiques tels que les acides oxaliques $\text{COOH} - \text{COOH}$, succinique $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{COOH}$, etc. [31].

III – 3 – Equilibres de complexation et stabilité des complexes :

III – 3 – 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 très élémentaire cette loi implique que, pour une réaction de complexation :



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

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

Où les termes entre crochets désignent les concentrations en moles par litre et $K_{M_mL_n}$ est une constante appelée *constante de stabilité* [28].

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'a 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 établie 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.

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 [28].

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 donc 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 $a_i \rightarrow [i]$. Cela signifie que l'on agit chimiquement en fonction de sa concentration dans la solution [30], [32].

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 $\mu=0.1$) ⁽¹⁾. Des expériences à une autre force ionique nécessitent une correction qui est faible cependant, et que l'on peut souvent négliger dans les calculs analytiques.
- c) *Constantes mixtes* : (des acides et des bases). Tous les termes des équations d'équilibre sont exprimés en concentration excepté ceux qui concernent les ions hydrogènes et les ions hydroxyde, exprimés, eux en activité. Une constante mixte n'est valable qu'à une force ionique donnée, par exemple $\mu=0.1$. pour d'autres valeurs de μ , la constante doit être corrigée comme dans le cas *b*) ; [28].

b – Complexes mononucléaires :

Les équilibres des complexes en solution peuvent être définis par des équations déduites de la loi d'action de masse. On peut considérer deux catégories de réactions : celles qui conduisent à des espèces mononucléaires ML_n et celles qui conduisent à des espèces polynucléaires M_mL_n [28].

Le cas le plus simple de complexes mononucléaires est celui où $n = 1$; et la constante de stabilité de la réaction $M + L = ML$ est définie par la relation :

$$K_{ML} = [ML]/[M][L] \quad \text{(III-6)}$$

Si plusieurs coordinats se fixent sur l'ion central, la formation du complexe aura lieu par des étapes successives et l'équilibre sera déterminé par autant de constantes qu'il y aura de complexes. On pourra donc écrire [28]:

Etape réactionnelle	Constantes
$M + L = ML$	K_1
$ML + L = ML_2$	K_2
...	...
$ML_{n-1} + L = ML_n$	K_n

Où K_1, K_2, \dots, K_n sont les *constantes consécutives* ou *constantes de stabilité successives* de la réaction [28].

Dans notre étude, nous utiliserons plus particulièrement le produit des constantes successives, c'est-à-dire le *produit de stabilité* (qu'on appelle aussi *constante de stabilité globale*, ou *constante cumulative*). On désigne les produits de stabilité par β , c'est-à-dire :

$$\beta_n = \beta_{ML_n} = K_1 K_2 \dots K_n = [ML_n]/[M][L]^n \quad \text{(III-7)}$$

Habituellement $K_1 > K_2 > K_3, \dots$ mais on connaît des exceptions, de nombreux auteurs, surtout dans les publications anciennes, utilisent à la place des constantes de stabilité et des produits de stabilité, les quantités inverses, c'est-à-dire les constantes de dissociation (ou d'instabilité) et les produits de dissociation.

Le symbole que nous avons adopté pour définir les constantes n'est pas toujours suffisamment explicite, par exemple, lorsqu'un système comporte plusieurs agents complexants ; c'est pourquoi il sera souvent nécessaire dans la suite d'utiliser une représentation différente. Les espèces formées par dissociation seront précisées en exposant. Il en résulte que :

$$K_{ML}^L = K_1 = \beta_1, \quad K_{ML_2}^L = K_2, \quad K_{ML_2}^{2L} = \beta_2, \quad K_{ML_n}^{nL} = \beta_n.$$

Ces exposants sont particulièrement précieux pour éviter toute ambiguïté lorsqu'il s'agit des complexes acides ou basiques. Si aucun doute n'est possible, on pourra le plus souvent supprimer ces exposants [28].

c – Complexes polynucléaires :

L'équation générale de formation d'un complexe polynucléaire est la suivante :



De mêmes que les complexes mononucléaires, la plupart des complexes polynucléaires se forment par étapes successives. Il peut se produire différentes espèces renfermant un nombre variables m d'ions centraux. C'est pourquoi les équations d'équilibre deviennent plus compliquées [28].

Les constantes de stabilité permettent de tracer les diagrammes de distribution des différents complexes. Ils sont précieux car ils permettent d'identifier d'un seul coup d'œil les espèces prédominantes dans les conditions de l'expérience [31].

Un premier type de diagramme consiste à porter la fraction α correspondant à l'espèce considérée contenant l'ion métallique rapportée à la somme des concentrations des espèces le contenant en fonction de la concentration en ligand libre ou de son logarithme décimal changé de signe. Ainsi dans le cas des complexes des complexes aminés du cuivre (*Figure III-2*), les fractions symbolisées par α sont :

$$\alpha_1 = \frac{[Cu^{2+}]}{c_M}; \alpha_2 = \frac{[CuL]}{c_M}; \alpha_3 = \frac{[CuL_2]}{c_M};$$

$$\alpha_4 = \frac{[CuL_3]}{c_M}; \alpha_5 = \frac{[CuL_4]}{c_M}; \alpha_6 = \frac{[CuL_5]}{c_M} \quad (\text{III-9})$$

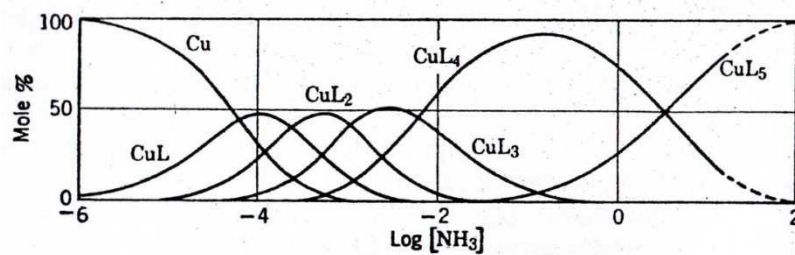


Figure III-2 : Répartition des différents complexes aminés du cuivre en fonction de Log[NH3] [28].

Un autre type de diagramme de distribution est celui en fonction du pH, comme dans le cas du cuivre avec l'EDTA, où la variation du pH du milieu réactionnel donne naissance à plusieurs types de complexes à caractères acide et basique selon la *Figure III-3* donnée dans les travaux de REILLER et *al.* Les coefficients correspondant aux espèces considérées sont donnés pour cette figure comme suit :

$$\alpha_1 = \frac{[Cu^{2+}]}{c_M}; \alpha_2 = \frac{[CuHY^-]}{c_M}; \alpha_3 = \frac{[CuY^{2-}]}{c_M} \quad (III-10)$$

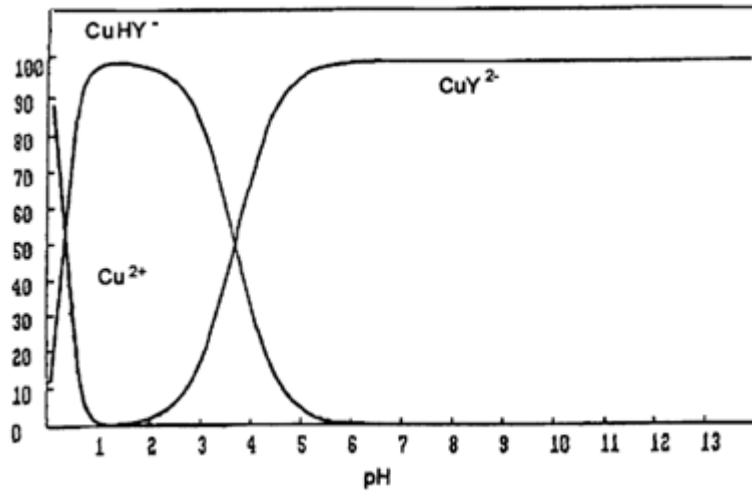


Figure III-3 : diagramme de répartition du système Cu(II) –EDTA [22].

III – 3 – 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 [29].

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 [28], [29].

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 électro-négatif. Par exemple Cd^{2+} et Hg^{2+} forment des complexes très stables avec les ions iodure et cyanure [31].

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 montrés 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. Cu(II) par exemple, qui ressemble beaucoup plus dans sa tendance à former des complexes aux métaux de la classe B [28].

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 complexant 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 [29].

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 complexant 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'EDTA⁴⁻ (Y^{4-}) et de la 1-10 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 [28], [29].

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 [28].

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-4*). Ce sont donc des chélates 1-1. La *Figure III-4* montre bien que l'ion métallique se trouve enserré comme dans une multiple pince [31].

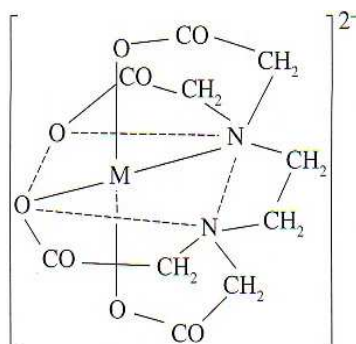


Figure III-4 : Structure octaédrique d'un chélate métal-EDTA (exemple d'un métal bivalent) [31].

Le tableau III-1 donne quelques valeurs de logarithmes décimaux de constantes de stabilité à force ionique 0.1 mol.l⁻¹. Elles ne prennent en compte que le seul équilibre :

Tableau III.1 Logarithmes décimaux de constantes de stabilité métal-EDTA à 20 °C et à force ionique 0.1 mol.l⁻¹[31].

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 soit :

- Le rapport $\frac{\text{nombre de molécules de chélateur}}{\text{nombre d'ions coordinateurs}}$. il est de 1, valeur optimale ;
- Le nombre de cycles pentagonaux dans lequel le métal est engagé. Il est élevé. Il est de cinq (ce nombre doit être le plus élevé possible) [31] ;

Schwarzenbach 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 [28].

III – 3 – 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 cuivre 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 cuivre et l'EDTA se trouvent à l'équilibre (sous forme d'ions libres, ou de complexes, ou de complexes hydroxydés) . 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 la notion de constante apparente en complexométrie. Nous-mêmes avons donné à cette notion une signification un peu plus vaste et l'avons utilisé pour calculer l'influence de toute une série de réactions secondaires : réactions d'hydrolyse de l'agent complexant et de l'ion métallique, formation de chélates acides ou basiques, réactions secondaires de compétition d'autres ions métalliques présents avec l'agent complexant et réactions des ions métalliques avec les tampons et les masquants. Nous avons introduit, sur la suggestion de Kolthoff, le terme de «constante conditionnelle» pour rappeler que cette grandeur n'est pas constante mais qu'elle dépend des *conditions* expérimentales. Reilley a utilisé le terme de «constante effective» pour la constante apparente de Schwarzenbach [28].

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 :

$$[ML]/[M][L] = K_{ML} \quad (\text{III-11})$$

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 :

$$K' = K_{M'L'} = [ML]/[M'][L'] \quad (\text{III-12})$$

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.

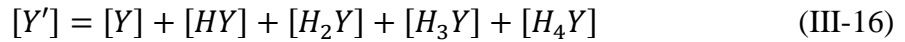
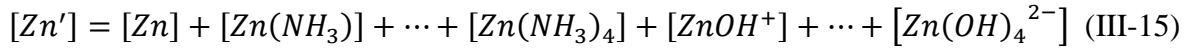
$$[M'] = [M] + [M(OH)] + [M(OH)_2] + \dots \quad (\text{III-13})$$

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.

$$[L'] = [L] + [LH] + [LH_2] + \dots \quad (\text{III-14})$$

K' est la *constante conditionnelle*. Il est souvent préférable de ne pas affecter de l'exposant «prime» la constante elle-même, mais ses indices. Ainsi, $K_{M'L'}$ indique que l'on a tenu compte des réactions secondaires provenant du ligand et non de celles provoquées par l'ion métallique. K_{ML} indique que l'on tient compte des réactions parasites de l'ion métallique et du ligand [28].

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 :



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 ligand 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 [28].

L'influence des réactions secondaires se traduit donc seulement par un changement de la valeur numérique de la «constante». 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 [28].

b – Calcul des constantes conditionnelles :

Pour calculer des constantes conditionnelles, nous utiliserons les coefficients de réactions secondaires α , introduits par Schwarzenbach et définis par les équations :

$$\alpha_M = [M']/[M] \quad \text{(III-17)}$$

Et

$$\alpha_L = [L']/[L] \quad \text{(III-18)}$$

Les coefficients de réactions secondaires constituant un moyen de chiffrer l'influence des réactions parasites, on pourrait les appeler «coefficients des réactions parasites». Si M ne réagit avec L que selon le schéma de réaction servant de base à la méthode de dosage, $\alpha_M = 1$. Mais si M intervient dans une réaction secondaire avec d'autres espèces, $\alpha_M > 1$. De même, une valeur de α_L supérieure à l'unité implique que le ligand L réagit d'une manière non prévu par la réaction principale. La constante de stabilité conditionnelle se calcule d'après la relation simple [28] :

$$K_{M'L'} = K_{ML} / \alpha_M \alpha_L \quad \text{(III-19)}$$

Soit :

$$\log K_{M'L'} = \log K_{ML} - \log \alpha_M - \log \alpha_L \quad (\text{III-20})$$

α_M et α_L sont, bien entendu, fonction des constantes d'équilibre des réactions secondaires et, si A est un coordinat parasite formant divers complexes mononucléaires avec l'ion métallique M, la relation mathématique devient :

$$\alpha_{M(A)} = [M']/[M] = ([M] + [MA] + \dots + [MA_n])/[M] \quad (\text{III-21})$$

Soit :

$$\alpha_{M(A)} = 1 + [A]\beta_1 + [A]^2\beta_2 + \dots + [A]^n\beta_n \quad (\text{III-22})$$

Tel que :

$$\beta_1 = K_1 \quad \beta_2 = K_1K_2 \quad \beta_n = K_1K_2 \dots K_n$$

$\alpha_{M(A)}$ est donc un coefficient tenant compte de l'influence de la réaction secondaire entre M et A sur la réaction principale entre M et L.

Les constantes β_n sont les produits de stabilité et les termes de droite de l'équation (III-22) sont les concentrations relatives des différents complexes exprimées en fonction de M pris comme unité [28].

Généralement le cation métallique M forme des hydroxydes, d'où l'expression [32] :

$$\alpha_{M(OH)} = 1 + [OH^-]\beta_1 + [OH^-]^2\beta_2 + \dots + [OH^-]^n\beta_n \quad (\text{III-23})$$

De même si B est un cation parasite, donnant divers complexes avec le coordinat L, nous avons [28] :

$$\alpha_{L(B)} = 1 + [B]\beta_1 + [B]^2\beta_2 + \dots + [B]^m\beta_m \quad (\text{III-24})$$

$\alpha_{L(B)}$ est le coefficient de réaction secondaire tenant compte de la réaction de L avec B.

Dans l'expression de $\alpha_{L(B)}$, B peut représenter l'ion hydrogène. C'est le cas traité en détail par Schwarzenbach ; il constitue la réaction secondaire la plus fréquente. β_m est alors le produit de stabilité du complexe proton-coordinat, c'est-à-dire l'inverse du produit des constantes de dissociation de l'acide [28] :

$$\beta_m = 1/k_1^{diss} k_2^{diss} \dots k_m^{diss} \quad (III-25)$$

Il faut noter que $[B]$ peut aussi être un autre ion métallique, présent dans la solution à coté de M [28].

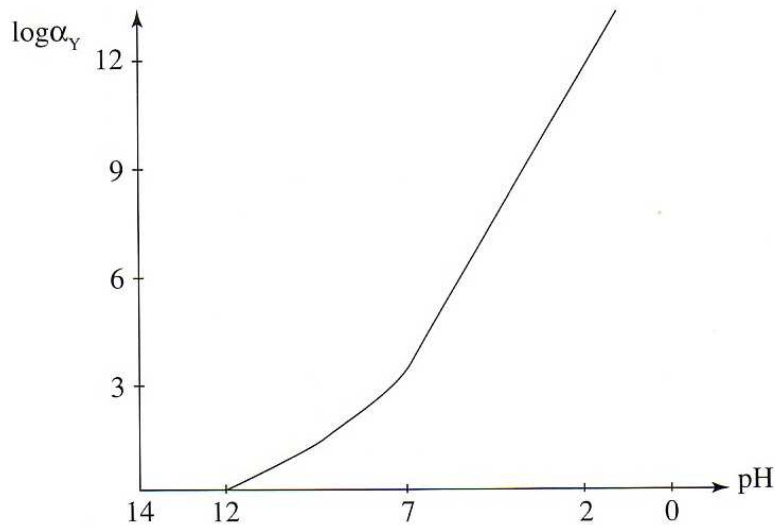


Figure III-5 : Coefficient de réaction secondaire $\alpha_{Y(H)}$ de l'EDTA en fonction du pH [31].

La Figure III-5 représente $\alpha_{L(H)}$ en fonction du pH pour l'EDTA. De plus, le tableau A-5 donne les valeurs de $\alpha_{L(H)}$ à différents pH pour quelques agents complexants, dont l'EDTA [28].

On constate avec cette dernière figure que la variation de $\alpha_{Y(H)}$ avec le pH peut être considérable par exemple à $\text{pH} = 2.3$ $\log \alpha_Y = 12$ et à $\text{pH} = 12$ $\log \alpha_Y \approx 0$ [31].

L'analyste a souvent à résoudre le problème du calcul des constantes conditionnelles des systèmes contenant, non pas un, mais plusieurs composés qui interfèrent. On peut savoir simultanément plusieurs coordinats réagissant avec M et plusieurs cations réagissant avec L . A partir des valeurs particulières des constantes de chaque système, on peut calculer un coefficient global α_M en utilisant les équations [28] :

$$\alpha_M = \alpha_{M(A_I)} + \alpha_{M(A_{II})} + \dots + (1 - p) \quad (III-26)$$

Et

$$\alpha_L = \alpha_{M(B_I)} + \alpha_{M(B_{II})} + \dots + (1 - q) \quad (III-27)$$

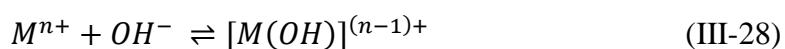
Les chiffres romains désignent les différents constituants parasites ; p et q étant leurs nombres. On comprendra la présence des derniers termes entre parenthèses, en remarquant que chaque coefficient individuel α_M est égal à $[M']/[M]$ par définition. Dans cette expression $[M']$ contient $[M]$ en plus des concentrations de toutes les espèces formées par les réactions entre M et le coordina parasite. Chaque coefficient individuel α_M contient donc le terme 1, tenant compte de $[M]$; on ajoute les derniers termes des équations (III-26) et (III-27) pour éviter de faire apparaître $[M]$ et $[L]$ plus d'une fois [28].

c – Complexes acides et basiques :

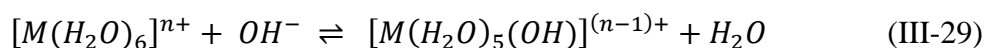
L'influence des ions hydrogène sur la formation des complexes a été étudiée au paragraphe précédent en raisonnant sur $\alpha_{L(H)}$. Les ions hydroxyde réagissent avec les ions métalliques de façon analogue et il faut tenir compte de ces réactions secondaires très fortement perturbatrices. Dans son 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 [28].

Les complexes hydroxydés résultent de l'hydrolyse des ions métalliques, inéluctable en milieu aqueux. L'hydrolyse des ions métalliques peut être définie de deux façons différentes d'ailleurs équivalentes [31].

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 :

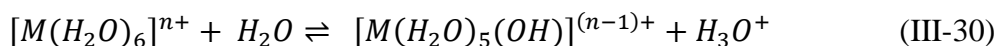


En réalité, c'est le complexe aqua qui subit cette réaction. Dans le cas d'un complexe octaédrique, elle s'écrit :



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 [31] :



Quelle que soit la définition adoptée, il apparaît que le phénomène d'hydrolyse de l'ion métallique s'accompagne d'une acidification du milieu. Le *tableau III-2* mentionne des valeurs de constantes de stabilité successives ainsi que les produits de solubilité de quelques complexes hydroxo [31] :

Tableau III.2 : constantes de stabilités de quelques complexes mononucléaires hydroxo [28], [33].

	$\log \beta_1^a$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log K_{s(OH)}^b$
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

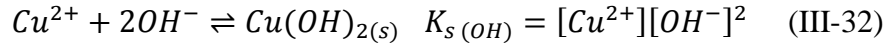
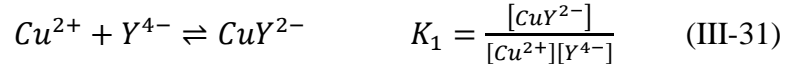
^a β_i est la constante d'équilibre de la réaction, $M^{n+} + OH^- \rightleftharpoons [M(OH)]^{(n-1)+}$

^b K_s est la constante d'équilibre de la réaction, $M(OH)_{n(s)} \rightleftharpoons M^{n+} + n OH^-$

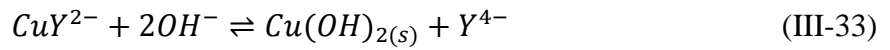
^c () indique une valeur estimée.

Le phénomène d'hydrolyse peut jouer un rôle considérable lors de la formation de complexes, pour plusieurs 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 [31].

Si on prend l'exemple de la compétition entre les ions hydroxo OH^- et l'EDTA pour la complexation du cuivre Cu(II) en milieu aqueux, on trouve les deux réactions principales dans le milieu [31] :



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



Dont la constante globale est :

$$K = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{CuY}^{2-}][\text{OH}^-]^2} = \frac{[\text{Y}^{4-}][\text{Cu}^{2+}]}{[\text{CuY}^{2-}][\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{1}{K_1 K_{s(\text{OH})}} = \frac{10^{-18.8}}{10^{-18.2}} = 10^{-0.6}$$

Donc la constante $K \approx 0.25$.

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'hydroxyde insoluble 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 hydroxyde ($\text{Cu(OH)}_{2\text{aq}}$).

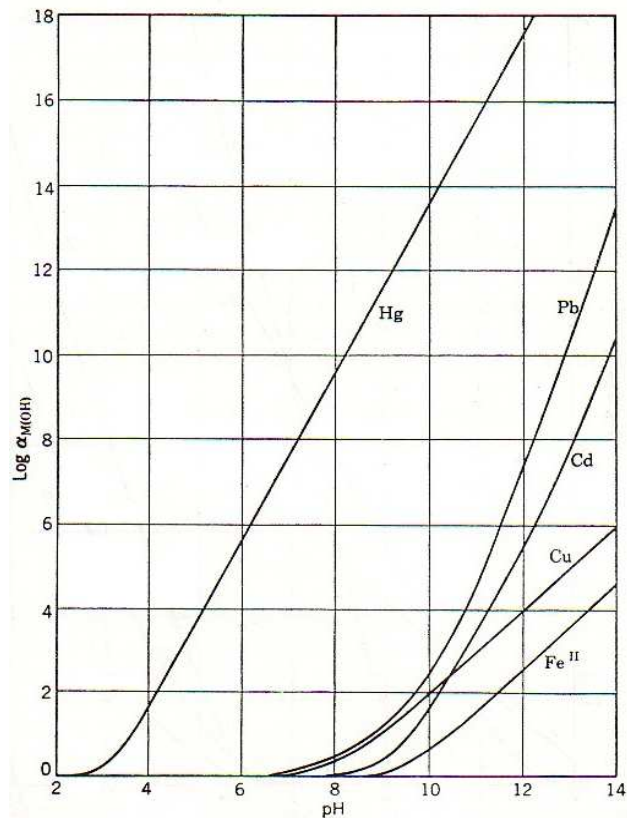


Figure III-6 : valeurs de $\text{Log } \alpha_{M(OH)}$ relatives à la formation de complexes hydroxydes mononucléaires du Cd, Fe(II), Hg(II), Pb(II) et Cu(II) [28].

La réaction d'hydrolyse entre les ions métalliques et les ions hydroxyde 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 complexe 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 cuivre Cu(II). Les constantes de stabilités sont données dans le *tableau A-1* et l'expression exacte de $\alpha_{Cu(OH)}$ est [28]:

$$\alpha_{Cu(OH)} = [Cu']/[Cu] = 1 + [OH^-]10^6 + [OH^-]^2 10^{14.3} + [OH^-]^2 [Cu^{2+}]10^{17.1} \quad (\text{III-34})$$

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 cuivre Cu (II). L'ion Cu (II) forme avec l'EDTA (H_4Y) non seulement le complexe CuY^{2-} , mais aussi un complexe acide $CuHY^-$ et un complexe basique $CuOHY^{3-}$ dont toutes les constantes de stabilité sont connues (*tableau A-3*). 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 :

$$[(ML)'] = [ML] + [MHL] \quad \text{(III-35)}$$

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

$$\alpha_{ML(H)} = [(ML)']/[ML] = 1 + [H^+]K_{MHL}^H \quad \text{(III-36)}$$

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

$$K_{MHL}^H = [MHL]/[ML][H^+] \quad \text{(III-37)}$$

Si le complexe fixe plusieurs ions hydrogène, l'équation (III-36) comportera des termes supplémentaires analogues à ceux des équations correspondantes (III-22) et (III-24).

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

$$K_{M'L'(ML)'} = (\alpha_{ML}/\alpha_M \alpha_L) K_{ML} \quad \text{(III-38)}$$

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 :

$$\begin{aligned} \alpha_{ML(OH)} &= \frac{[ML]'}{[ML]} = \frac{[ML] + [MOHL]}{[ML]} \\ &= 1 + [OH^-] K_{MOHL}^{OH} \end{aligned} \quad (III-39)$$

Où

$$K_{MOHL}^{OH} = \frac{[MOHL]}{[ML][OH^-]} \quad (III-40)$$

Les complexes renfermant plus d'un ion hydroxyde nécessitent l'introduction de termes supplémentaires dans l'équation (III-39).

On peut calculer la constante conditionnelle de CuY^{2-} dans différentes conditions, grâce au raisonnement précédent. C'est ainsi que l'on obtient les courbes représentée sur la *Figure III.5* On constate que la constante conditionnelle pour le cuivre atteint sa valeur maximale pour une solution à pH 9 et ceci en négligeant la formation du complexe $Cu(OH)_2$ aq [28].

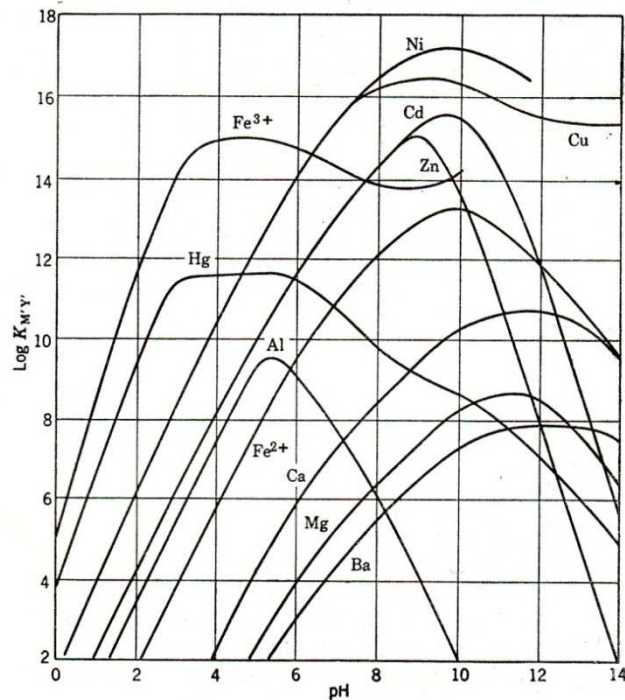


Figure III-7: Constantes de stabilité conditionnelles, $K_{M'Y'(MY)'}'$, de différents complexes métalliques de l'EDTA en fonction du pH (en négligeant la formation du $Cu(OH)_2$ aq pour Cu)[28].



CHAPITRE IV

IV – Modélisation des équilibres de complexation :

IV – 1 – Introduction :

La technique de séparation membranaire d'ultrafiltration assistée par complexation est largement appliquée pour la séparation des macromolécules et des ions des métaux lourds à partir des flux aqueux, puisqu'elle présente de nombreux avantages par rapport à d'autres méthodes de séparation comme l'osmose inverse utilisée dans le dessalement d'eau de mer (moins d'énergies consommées). Dans ce domaine 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.

Le travail de ce chapitre consiste à calculer et à optimiser les conditions des réactions du cuivre avec l'EDTA et l'acide citrique (pH, composition du mélange initial,...). On désire savoir dans quelles proportions le cation métallique (Cu^{2+}) et les agents complexants réagissent, ainsi que les quantités des différentes formes sous lesquelles le cuivre et les agents complexants se trouvent à l'équilibre (sous forme d'ions libres, de complexes, ou d'hydroxydes) et ceci afin de minimiser l'effet des réactions parasites sur le rendement de la complexation, pour cela on a résolu un système d'équations algébriques non-linéaires représentant l'ensemble des équilibres dans le milieu de complexation, en utilisant un algorithme de résolution et une simulation MATLAB. Les paramètres d'entrée du programme sont le pH et la composition des mélanges initiaux (Cuivre, EDTA), (Cuivre, Acide citrique).

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

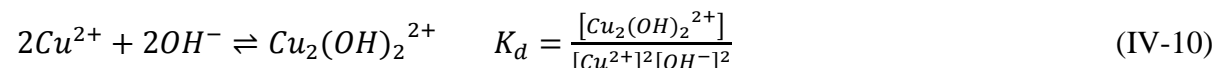
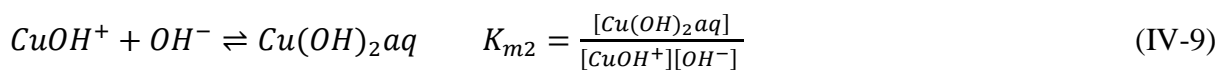
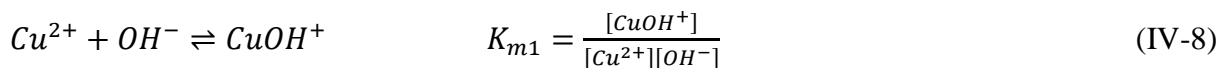
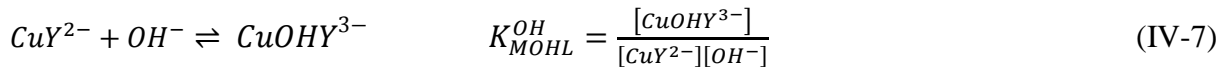
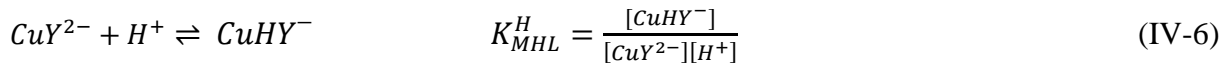
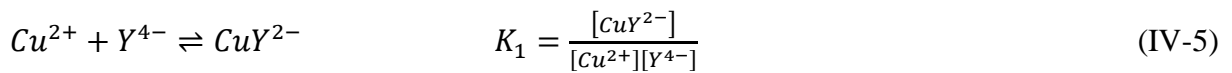
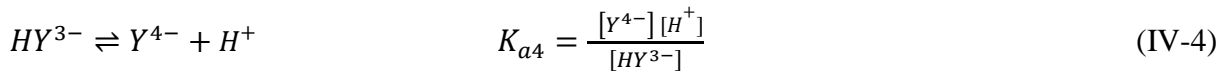
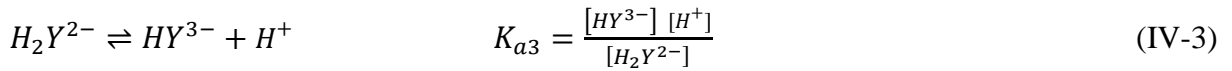
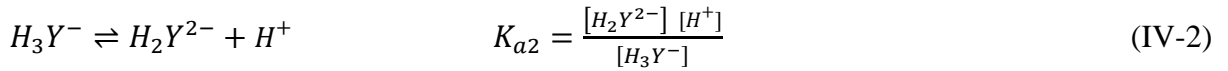
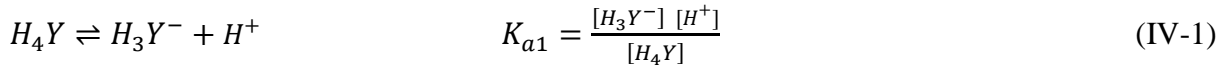
- la première est celle de l'influence de la composition du mélange initial sur les équilibres acido-basique de l'EDTA et de l'acide citrique.
- La deuxième étape est celle de l'étude de l'influence du pH sur la formation des différents complexes.
- la troisième étape est celle de l'optimisation de l'excès des agents complexants, afin de minimiser l'influence des réactions parasites.

IV –2 – Méthode de calcul :

L'étude de l'équilibre de complexation revient 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 parasites qui consomment des quantités soit du métal soit de l'agent complexant (comme les équilibres acido-basiques de l'EDTA ou ceux de l'acide citrique ou encore les hydroxydes de Cuivre qui se forme à des pH basiques). 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 ligand EDTA :

Dans le cas de la complexation avec l'EDTA, notre milieu sera la somme des réactions suivantes :



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 constantes de formation des complexes et de dissociation de l'EDTA :

$$K_1 = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}][Y^{4-}]} ; K_{MHL}^H = \frac{[CuHY^-]}{[CuY^{2-}][H^+]} ; K_{MOHL}^{OH} = \frac{[CuOHY^{3-}]}{[CuY^{2-}][OH^-]} ; K_{m1} = \frac{[CuOH^+]}{[Cu^{2+}][OH^-]}$$

$$K_{m2} = \frac{[Cu(OH)_2aq]}{[CuOH^+][OH^-]} ; K_d = \frac{[Cu_2(OH)_2^{2+}]}{[Cu^{2+}]^2[OH^-]^2} ; K_{a1} = \frac{[H_3Y^-][H^+]}{[H_4Y]} ; K_{a2} = \frac{[H_2Y^{2-}][H^+]}{[H_3Y^-]} ;$$

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

2- Les bilans de masse :

$$[Y^{4-}] + [CuY^{2-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] + [CuHY^-] + [CuOHY^{3-}] = [Y^{4-}]_0$$

$$[Cu^{2+}] + [CuY^{2-}] + [Cu(OH)^+] + [Cu_2(OH)_2^{2+}] + [Cu(OH)_2aq] + [CuHY^-] + [CuOHY^{3-}] = [Cu^{2+}]_0$$

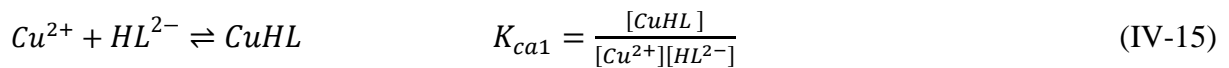
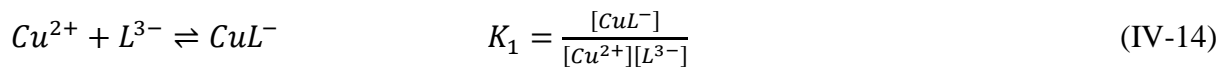
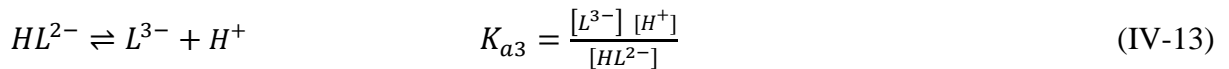
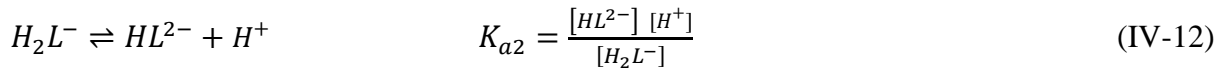
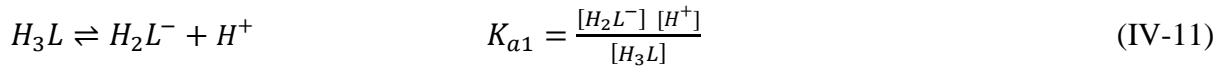
En simplifiant ce système d'équation, on aboutit à une équation polynomiale du troisième degré, dans laquelle l'inconnu est la concentration $[Cu^{2+}]$:

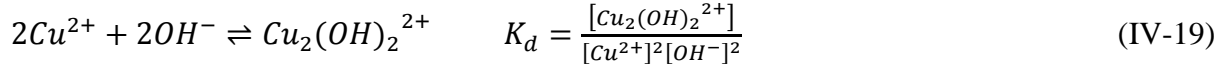
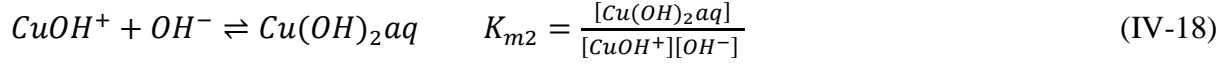
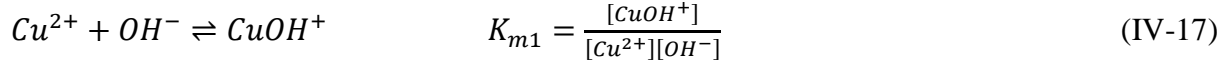
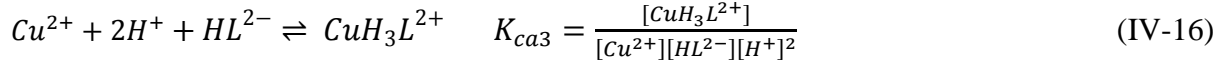
$$a_1 \cdot b_2 [Cu^{2+}]^3 + (a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_2) [Cu^{2+}]^2 + (a_2 \cdot b_1 + a_3 \cdot [Y^{4-}]_0 - [Cu^{2+}]_0 \cdot b_2) [Cu^{2+}] - [Cu^{2+}]_0 \cdot b_1 = 0$$

Tel que: a_1, a_2, a_3, b_1, b_2 sont des fonctions du pH.

IV – 2 – 2 – Cas du ligand Acide citrique :

Dans le cas de l'acide citrique on trouve dans le milieu de complexation les réactions suivantes :





Pour estimer les concentrations des différentes espèces, on va résoudre le système qui se compose des équations suivantes :

1- Les constantes de formation des complexes et de dissociation de l'acide citrique :

$$K_1 = \frac{[CuL^-]}{[Cu^{2+}][L^{3-}]} ; K_{ca1} = \frac{[CuHL]}{[Cu^{2+}][HL^{2-}]} ; K_{ca3} = \frac{[CuH_3L^{2+}]}{[Cu^{2+}][HL^{2-}][H^+]^2} ; K_{m1} = \frac{[CuOH^+]}{[Cu^{2+}][OH^-]}$$

$$K_{m2} = \frac{[Cu(OH)_2aq]}{[CuOH^+][OH^-]} ; K_d = \frac{[Cu_2(OH)_2^{2+}]}{[Cu^{2+}]^2[OH^-]^2} ; K_{a1} = \frac{[H_2L^-][H^+]}{[H_3L]} ; K_{a2} = \frac{[HL^{2-}][H^+]}{[H_2L^-]} ;$$

$$K_{a3} = \frac{[L^{3-}][H^+]}{[HL^{2-}]} .$$

2- Les bilans de masse :

$$[L^{3-}] + [CuL^-] + [HL^{2-}] + [H_2L^-] + [H_3L] + [CuHL] + [CuH_3L^{2+}] = [L^{3-}]_0$$

$$[Cu^{2+}] + [CuL^-] + [Cu(OH)^+] + [Cu_2(OH)_2^{2+}] + [Cu(OH)_2aq] + [CuHL] + [CuH_3L^{2+}] = [Cu^{2+}]_0$$

En simplifiant ce système d'équation, on aboutit aussi comme dans le cas de l'EDTA à une équation polynomiale du troisième degré, dans laquelle l'inconnu est la concentration $[Cu^{2+}]$:

$$a_1 \cdot b_2 [Cu^{2+}]^3 + (a_1 \cdot b_1 + a_2 \cdot b_2) [Cu^{2+}]^2 + (a_2 \cdot b_1 + a_3 \cdot [L^{3-}]_0 - [Cu^{2+}]_0 \cdot b_2) [Cu^{2+}] - [Cu^{2+}]_0 \cdot b_1 = 0$$

Tel que: a_1, a_2, a_3, b_1, b_2 sont des fonctions du pH.

La résolution des équations polynomiales du 3^{ème} degré obtenues a été faite à l'aide du logiciel MATLAB 7.7, en calculant les valeurs propres des matrices compagnons de ces polynômes.

IV- 3 – Influence de la concentration initiale des deux ligands (EDTA, acide citrique) sur leurs équilibres acido- basiques dans le milieu de complexation:

IV – 3 – 1 – Cas du ligand EDTA:

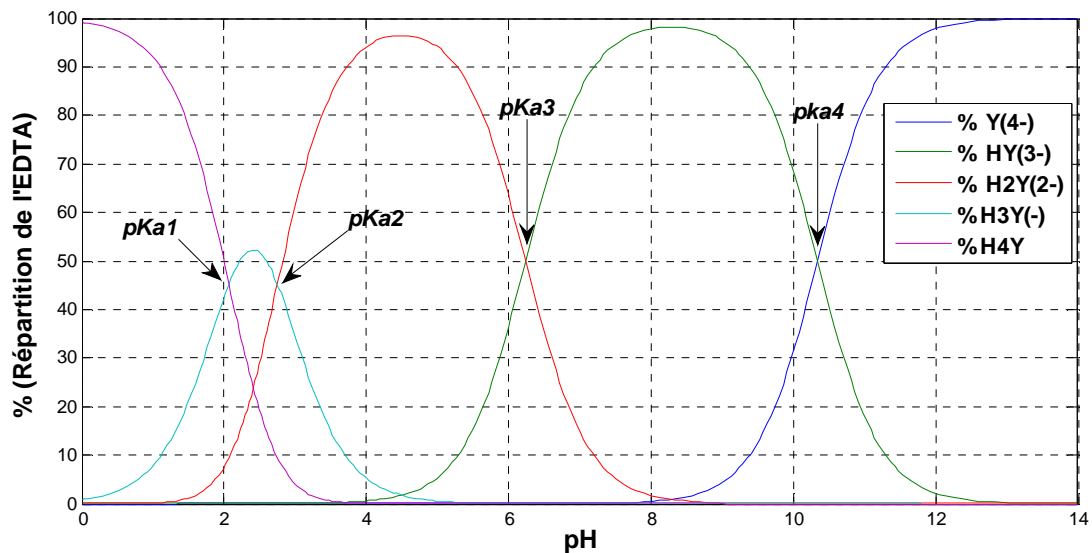


Figure IV-1 : Diagramme de répartition de l'EDTA sur ses différentes espèces en fonction du pH.

Le diagramme de distribution dans cette figure représente les fractions de concentration des différentes formes sous lesquels pourrait exister l'EDTA en solution aqueuse par rapport à sa concentration initiale.

$$\%(\text{Répartition de l'EDTA})\text{pour l'espèce } i = \frac{100 \times [i]_{\rightleftharpoons}}{[H_4Y]_0} \quad (\text{IV-20})$$

Tel que :

i : désigne les différentes formes de l'EDTA (H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-}).

$[i]_{\rightleftharpoons}$: désigne la concentration de l'espèce i à l'équilibre du système acido-basique [34].

Comme 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 ($pK_{a1}=2.07$, $pK_{a2}=2.75$, $pK_{a3}=6.24$, $pK_{a4}=10.34$) [28].

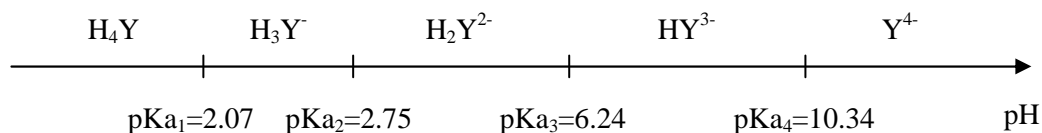


Figure IV- 2 : Domaines de prédominance des cinq espèces de l'EDTA [28].

On remarque que les deux premières constantes de dissociation sont du même ordre de grandeur, ce qui suggère que les deux protons impliqués se dissocient à partir des extrémités opposées de la molécule qui est relativement longue. En raison de leur éloignement, la charge négative créée par la première dissociation n'affecte pas beaucoup le départ du deuxième proton. Toutefois, il n'en est pas de même en ce qui concerne la dissociation des deux autres protons qui sont beaucoup plus proches des anions carboxylate formés lors des premières dissociations [32].

Ce diagramme montre aussi que les quatre espèces de l'EDTA ne peuvent exister seules, car même dans les zones où il apparaît que les courbes de répartition sont nulles, elles prennent de très faibles valeurs sans s'annuler.

Les équilibres acido-basiques du tétra acide EDTA sont fortement influencés par la présence des autres équilibres existants dans le milieu de complexation du cuivre (formation des complexes Cu-EDTA, formation des Hydroxydes de cuivre...). 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 cuivre (Cu 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 montre les figures suivantes de la répartition de l'EDTA en fonction du pH établies pour différents mélanges initiaux (Cuivre, EDTA).

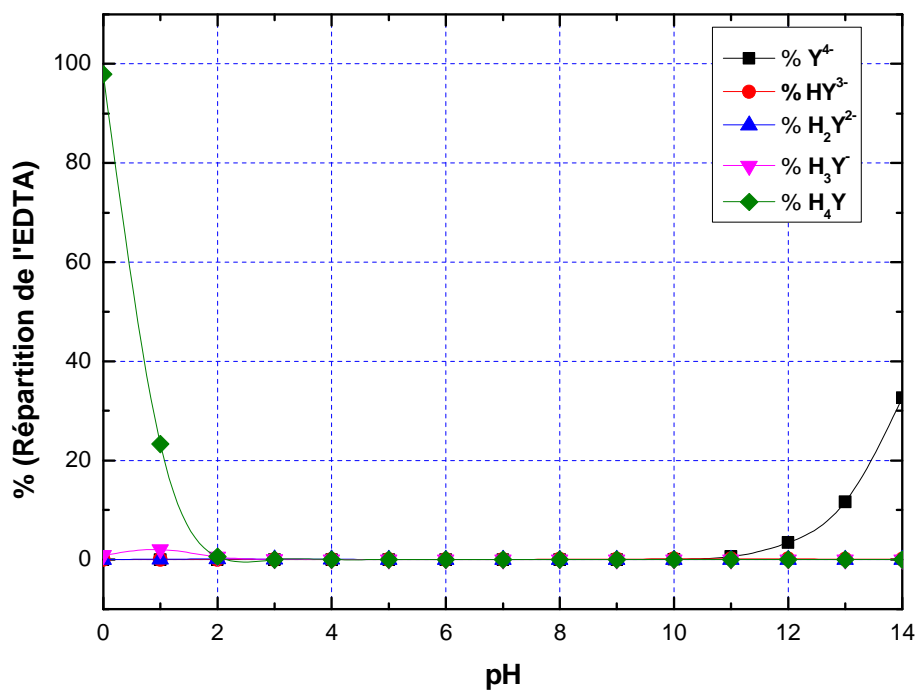


Figure IV-3 : Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisée dans la complexation du Cuivre (Cu II) pour un mélange initial équimolaire ($[Y^{4-}]_0 = [Cu^{2+}]_0 = 5.10^{-3} M$).

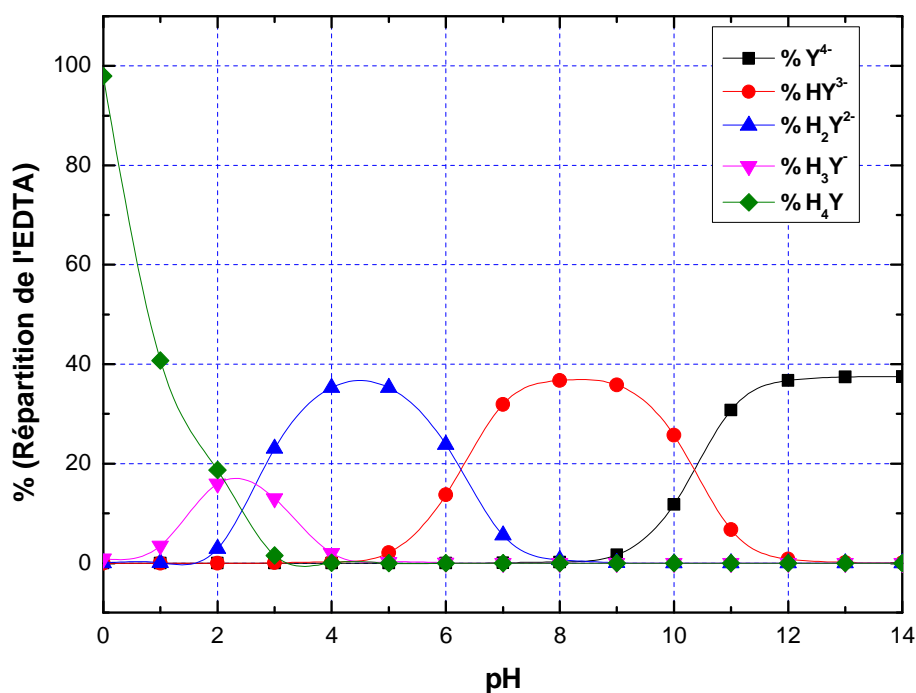


Figure IV-4: Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisée dans la complexation du Cuivre (Cu II) pour un mélange initial ($[Y^{4-}]_0 = 8.10^{-3} M$, $[Cu^{2+}]_0 = 5.10^{-3} M$).

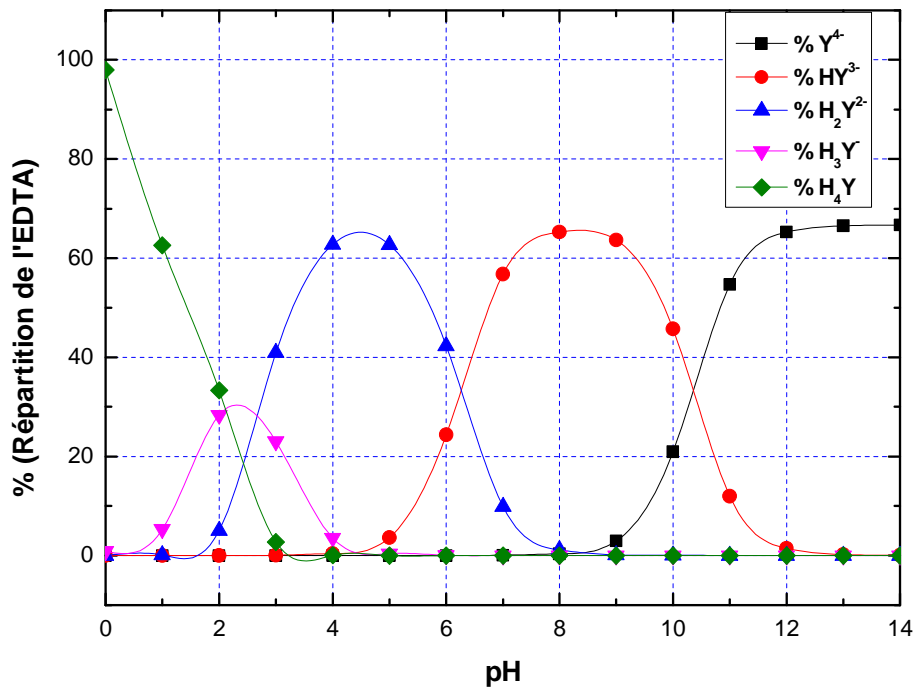


Figure IV-5 : Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisée dans la complexation du Cuivre (Cu II) pour un mélange initial ($[Y^{4-}]_0 = 1.5 \cdot 10^{-2} M$, $[Cu^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$).

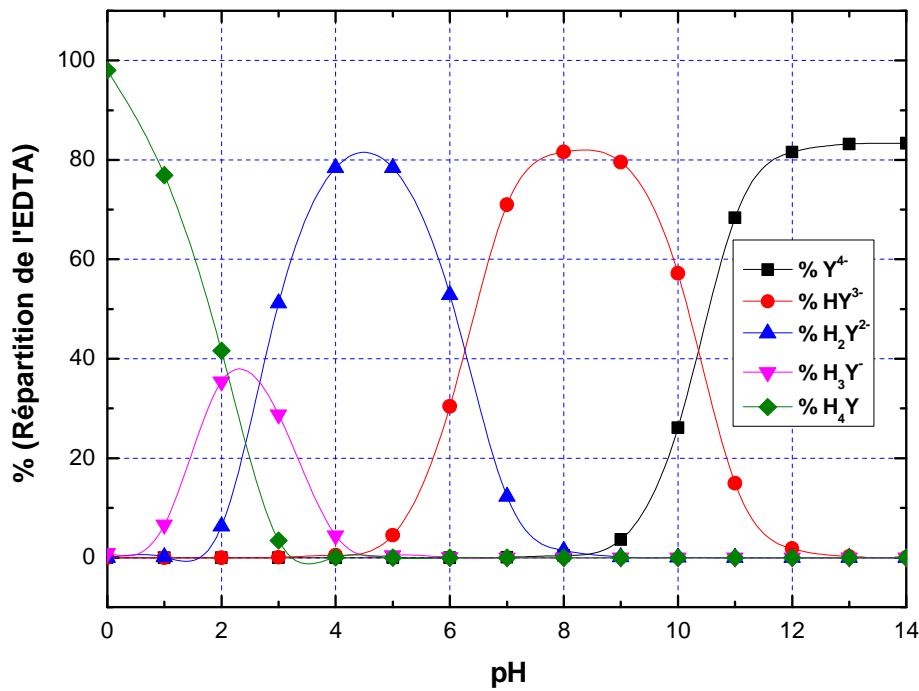


Figure IV-6: Diagramme de répartition de l'EDTA en solution aqueuse utilisée dans la complexation du Cuivre (Cu II) pour un mélange initial ($[Y^{4-}]_0 = 3 \cdot 10^{-2} M$, $[Cu^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$).

La comparaison entre les quatre dernières courbes montre que le mélange initial équimolaire (Cuivre, EDTA) consomme presque la totalité de l'EDTA initial sur une plage du pH entre 2 et 11. Cette consommation est probablement due à la formation des complexes et des hydroxydes de cuivre (complexe Cu-EDTA et hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$). Dans les autres mélanges initiaux représentant un excès d'EDTA, la quantité restante pour ce dernier sous ses différentes espèces commence à s'accroître avec cet excès et les formes des courbes s'approchent de plus en plus de celle de la *Figure IV-1* où on a la répartition sans complexation. Ceci est essentiellement dû à l'accumulation de la quantité restante de l'EDTA qui n'a pas été convertie en complexes et qui est de plus en plus importante avec l'augmentation de sa quantité initiale. Cette quantité restante d'EDTA va être essentiellement répartie sur ses différentes formes (H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-}).

IV – 3 – 2 – Cas du ligand Acide citrique :

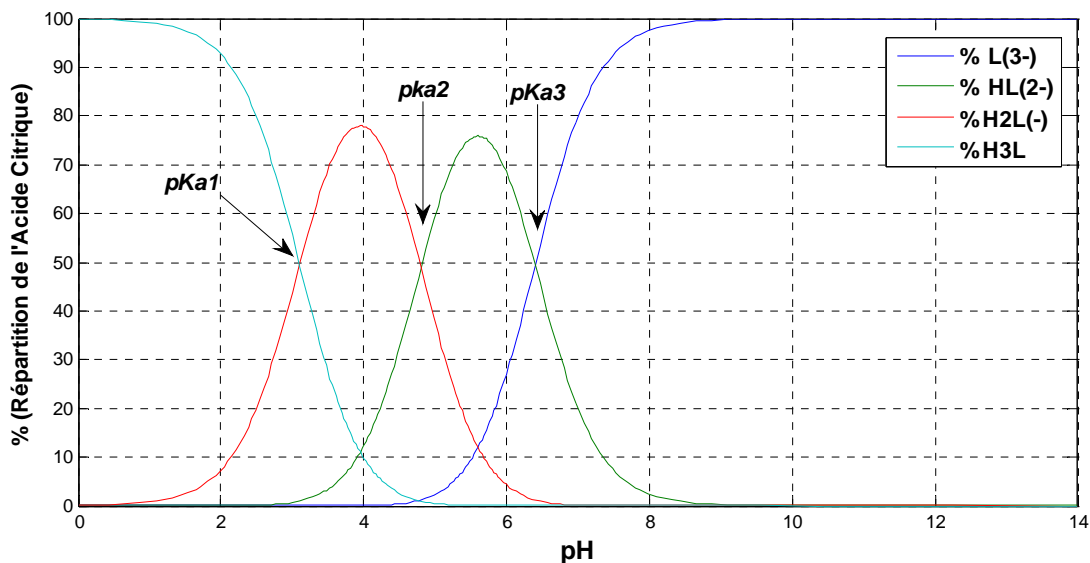


Figure IV-7 : Diagramme de répartition de l'Acide citrique sur ses différentes espèces en fonction du pH.

Dans la *Figure IV-7*, on a représenté les fractions de concentrations des différentes formes sous lesquels l'acide citrique existe en milieu aqueux par rapport à sa concentration initiale :

$$\%(\text{Répartition de l'acide citrique})\text{pour l'espèce } i = \frac{100 \times [i]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{L}]_0} \quad (\text{IV-21})$$

Tel que :

i : désigne les différentes formes de l'acide citrique (H_3L , H_2L^- , HL^{2-} , L^{3-}).

$[i]_{\rightleftharpoons}$: désigne la concentration de l'espèce i à l'équilibre du système acido-basique [34].

L'acide citrique est un triacide carboxylique de formule $C_6H_8O_7$ dont la dissociation donne trois couples acido-basiques (H_3L / H_2L^- , H_2L^- / HL^{2-} , HL^{2-} / L^{3-}) ayant trois constantes de dissociation ($K_{a1}=10^{-3.13}$, $K_{a2}=10^{-4.76}$, $K_{a3}=10^{-6.40}$) et quatre domaines de prédominance délimités par trois valeurs de pK_a ($pK_{a1}=3.13$, $pK_{a2}=4.76$, $pK_{a3}=6.40$) [9].

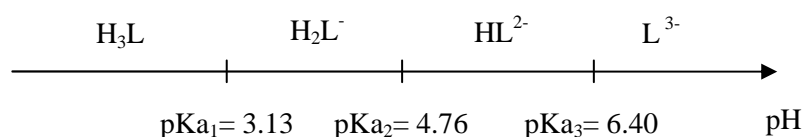


Figure IV-8 : Domaines de prédominance des espèces de l'acide citrique [9].

Les équilibres acido-basiques du triacide acide citrique comme ceux de l'EDTA sont fortement influencés par la présence des autres équilibres existants dans le milieu de complexation du cuivre (formation des complexes Cu-Acide citrique, formation des Hydroxydes de cuivre...). Ces équilibres consomment une quantité de l'acide citrique et déplacent les équilibres acido-basiques.

La variation de la concentration initiale en Acide citrique utilisé pour la complexation du cuivre (Cu II) reste aussi à l'origine de la variation importante des concentrations de ses quatre formes à l'équilibre puisque ces dernières sont liées par les constantes d'acidité (K_{a1} , K_{a2} , K_{a3}). Les figures suivantes montrent la répartition de l'Acide citrique en fonction du pH établie pour différents mélanges initiaux (Cuivre, Acide citrique).

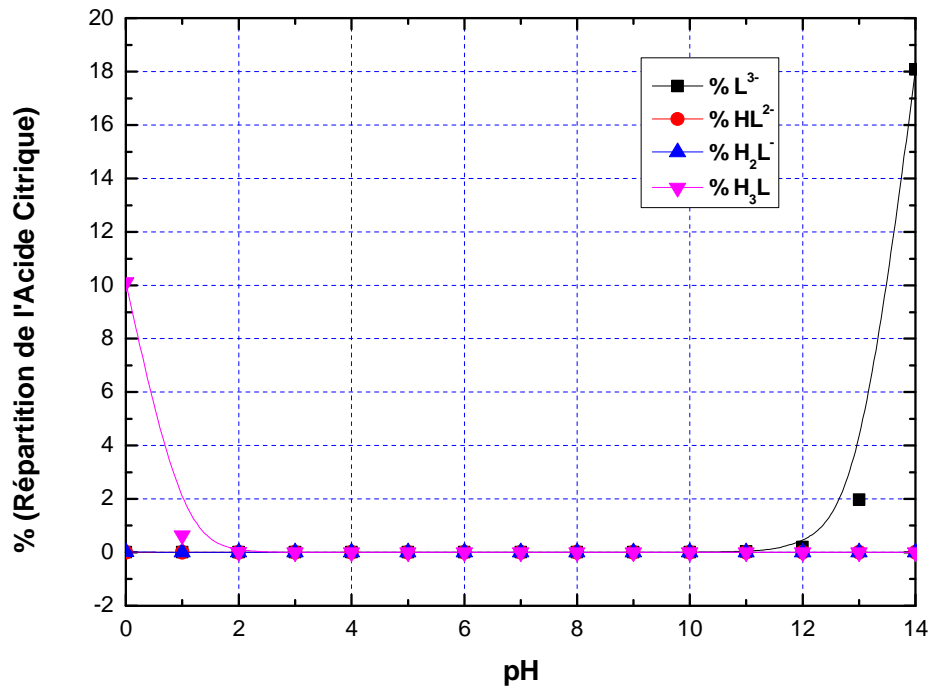


Figure IV-9 : Diagramme de répartition de l'Acide citrique en solution aqueuse utilisée dans la complexation du Cuivre (Cu II) pour un mélange initial équimolaire ($[L^{3-}]_0 = [Cu^{2+}]_0 = 5.10^{-3} M$).

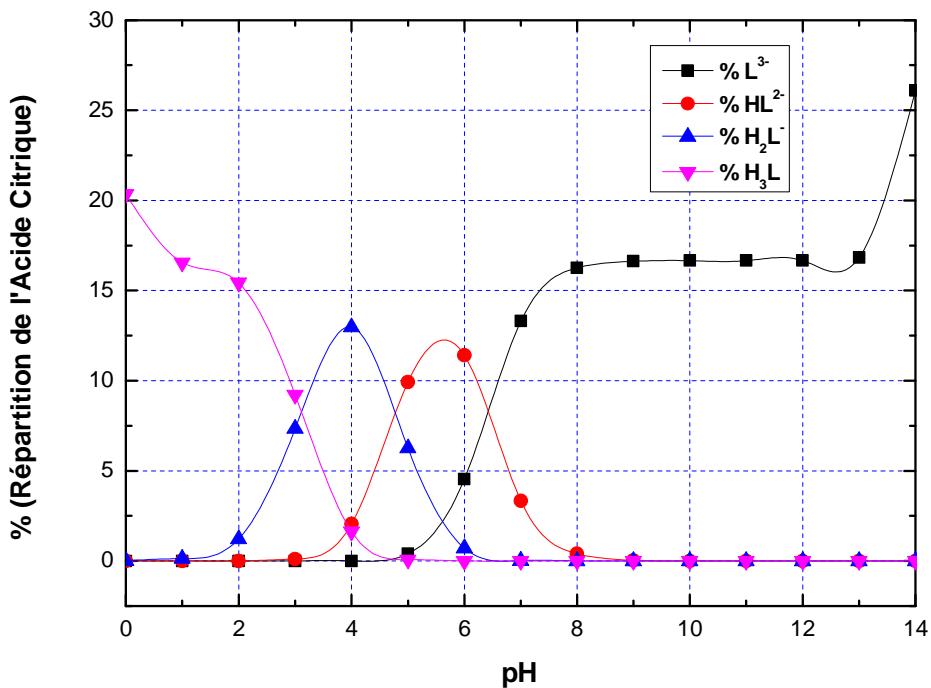


Figure IV-10: Diagramme de répartition de l'Acide citrique en solution aqueuse utilisée dans la complexation du Cuivre (Cu II) pour un mélange initial ($[L^{3-}]_0 = 6.10^{-3} M$, $[Cu^{2+}]_0 = 5.10^{-3} M$).

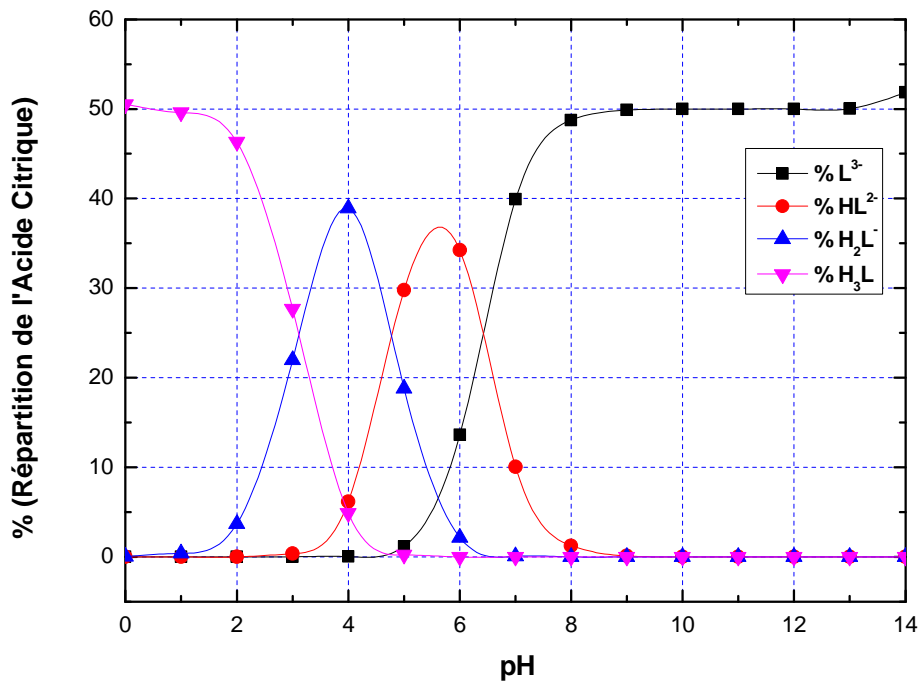


Figure IV-11 : Diagramme de répartition de l'Acide citrique en solution aqueuse utilisée dans la complexation du Cuivre (Cu II) pour un mélange initial ($[L^{3-}]_0 = 1.10^{-2}M$, $[Cu^{2+}]_0 = 5.10^{-3}M$).

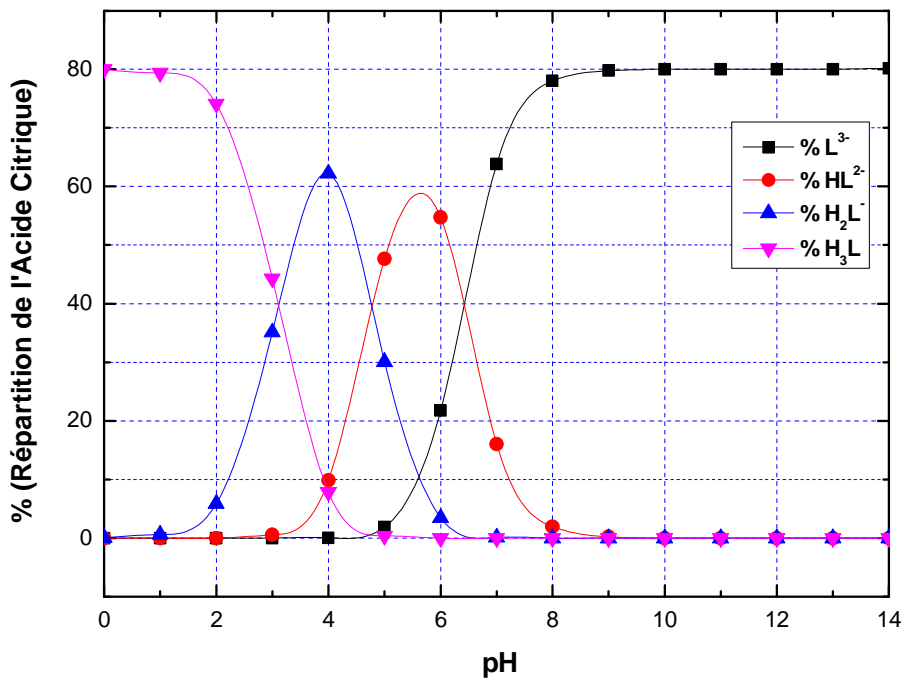


Figure IV-12 : Diagramme de répartition de l'Acide citrique en solution aqueuse utilisée dans la complexation du Cuivre (Cu II) pour un mélange initial ($[L^{3-}]_0 = 2.10^{-2}M$, $[Cu^{2+}]_0 = 5.10^{-3}M$).

La comparaison entre les *Figures IV-9, IV-10, IV-11 et IV-12* montre aussi comme dans le cas de l'EDTA que le mélange équimolaire est celui qui consomme presque tout l'acide citrique dans les équilibres de formation des complexes Cu-Acide citrique (CuL^- , CuHL , $\text{CuH}_3\text{L}^{2+}$) et des hydroxydes de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$), et ceci pour le domaine du pH entre 2 et 12, mais en augmentant l'excès d'acide citrique on remarque l'augmentation des quantités de ses différentes espèces (H_3L , H_2L^- , HL^{2-} , L^{3-}) qui est due essentiellement à l'accumulation de l'acide citrique qui n'a pas réagi dans les équilibres de complexation et la forme du diagramme de répartition s'approche de plus en plus de celle de la *Figure IV-7* où on a la répartition sans complexation.

IV – 4 – Influence du pH sur la formation des complexes ; Cu-EDTA, Cu-Acide citrique et des Hydroxydes de cuivre dans le milieu de complexation :

IV – 4 – 1 – Cas du ligand EDTA:

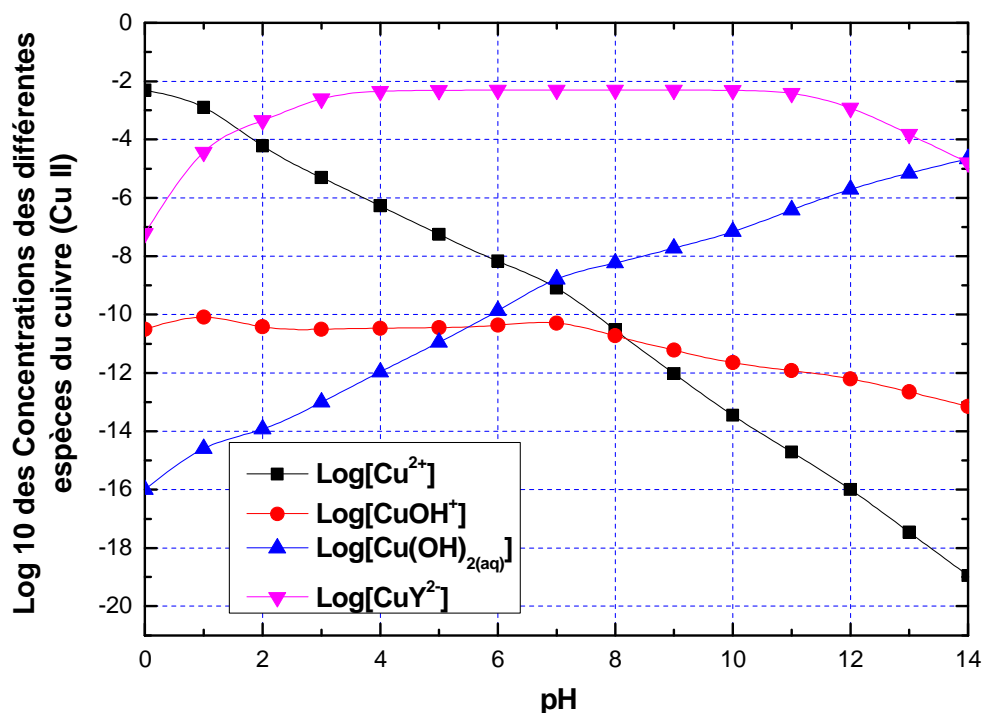


Figure IV- 13: Variation du logarithme décimal des concentrations du complexe (CuY^{2-}) et des hydroxydes de cuivre avec le pH du milieu de complexation pour un mélange équimolaire ($[\text{Y}^{4-}]_0 = [\text{Cu}^{2+}]_0 = 5.10^{-3} \text{ M}$).

D'après la figure représentant l'influence du pH sur les concentrations du complexe (CuY^{2-}) et des hydroxydes du cuivre (*Figure IV-13*), on remarque que la courbe du complexe formé représente un palier maximal dans la plage du pH allant de 4 à 10, tandis que la concentration du cuivre 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 ($\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$) formés qui consommeront d'avantage de cuivre avec la complexation. On peut dire aussi que l'espèce $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ se forme d'avantage par rapport à CuOH^+ .

La constante conditionnelle $K_{\text{Cu}'\text{Y}'}$, donne la relation entre les quantités qui intéressent l'analyste : la concentration du produit formé $[\text{CuY}^{2-}]$ ($\text{Y}=\text{EDTA}$), la concentration totale du métal non complexé $[\text{Cu}']$ (en considérant la réaction principale), et la concentration totale du coordinat non complexé $[\text{Y}']$.

Pour calculer la constante conditionnelle dans le cas de l'EDTA, nous utiliserons les coefficients de réactions secondaires α , introduits par Schwarzenbach et définis par les équations [28]:

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} = [\text{Cu}'] / [\text{Cu}] = 1 + [\text{OH}^-] \beta_1 + [\text{OH}^-]^2 \beta_2 + K_d [\text{OH}^-]^2 [\text{Cu}^{2+}] \quad (\text{IV-22})$$

Et

$$\alpha_{\text{Y}(\text{H})} = [\text{Y}'] / [\text{Y}] = 1 + [\text{H}^+] \beta_1 + [\text{H}^+]^2 \beta_2 + [\text{H}^+]^3 \beta_3 + [\text{H}^+]^4 \beta_4 \quad (\text{IV-23})$$

Tel que :

- $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$: sont les Produits des constantes de stabilité des formes acido-basiques de l'EDTA ou des hydroxydes de cuivre.

Pour l'EDTA : $\beta_1 = \frac{1}{K_{a1}}, \beta_2 = \frac{1}{K_{a1}} \frac{1}{K_{a2}}, \beta_3 = \frac{1}{K_{a1}} \frac{1}{K_{a2}} \frac{1}{K_{a3}}, \beta_4 = \frac{1}{K_{a1}} \frac{1}{K_{a2}} \frac{1}{K_{a3}} \frac{1}{K_{a4}}$

Pour les hydroxydes de cuivre : $\beta_1 = K_{m1}, \beta_2 = K_{m1} K_{m2} \cdot$

- K_{m1}, K_{m2} : sont les constantes de stabilité des complexes basiques mononucléaires ($\text{Cu}(\text{OH}^+), \text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$).
- K_d : la constante de stabilité du complexe di nucléaire ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$) [28].

Les coefficients des réactions secondaires constituent un moyen de chiffrer l'influence des réactions parasites, on pourrait les appeler «coefficients des réactions parasites». La constante de stabilité conditionnelle se calcule d'après la relation simple [28]:

$$K_{Cu^+Y'} = K_{CuY} / \alpha_{Cu(OH)} \cdot \alpha_{Y(H)} \quad (IV-24)$$

Soit :

$$\text{Log } K_{Cu^+Y'} = \text{Log } K_{CuY} - \text{Log } \alpha_{Cu(OH)} - \text{Log } \alpha_{Y(H)} \quad (IV-25)$$

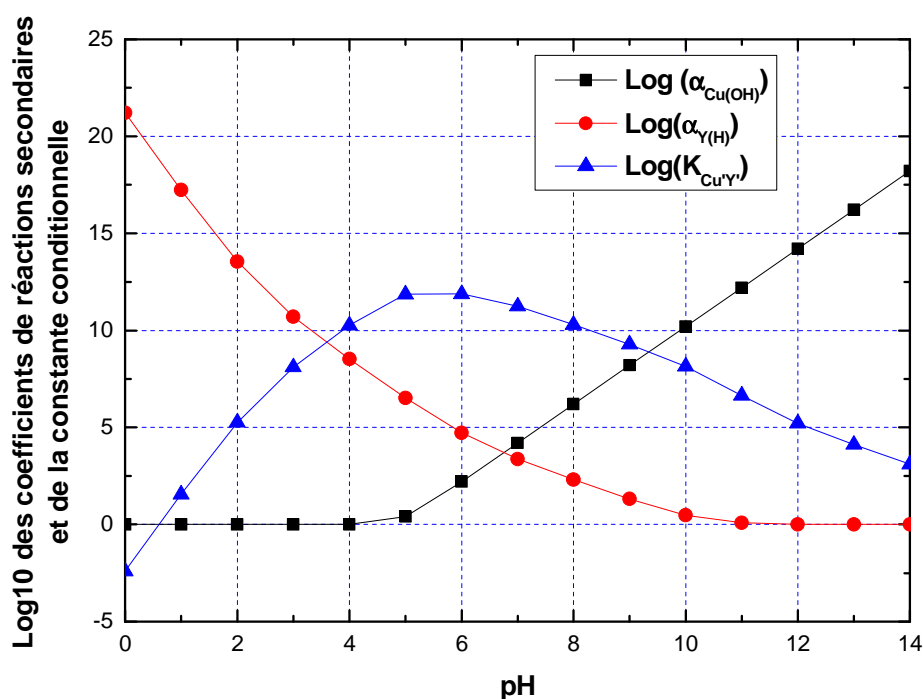


Figure IV-14 : variation du logarithme décimal des coefficients de réactions secondaires et de la constante conditionnelle avec le pH, pour un mélange équimolaire ($[Y^{4-}]_0 = [Cu^{2+}]_0 = 5.10^{-3} M$).

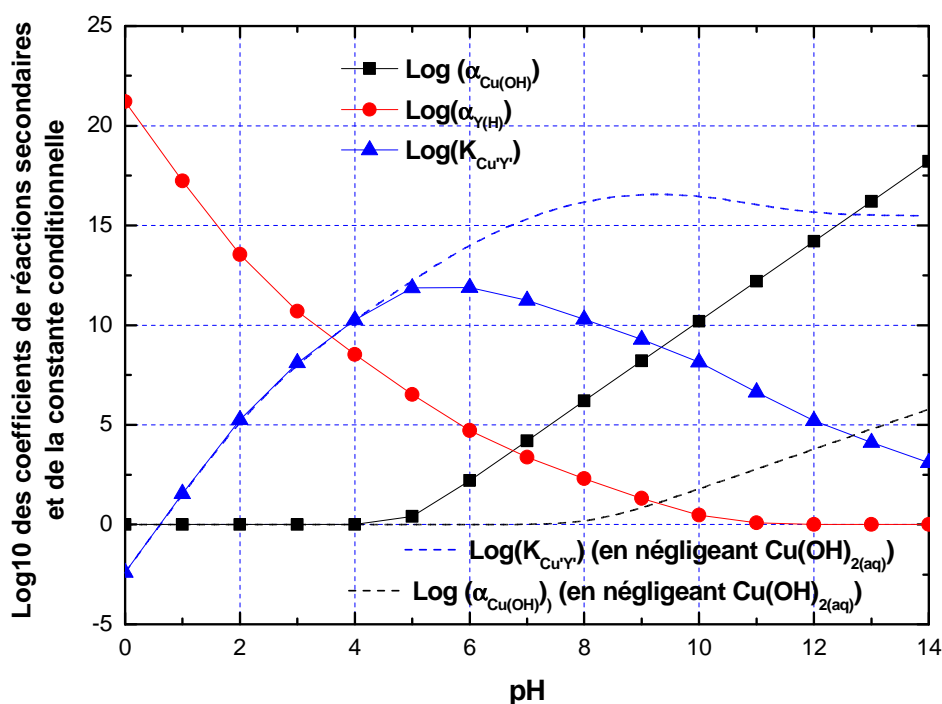


Figure IV-15 : influence de la formation du $\text{Cu(OH)}_{2(\text{aq})}$ sur l'allure de la courbe de constante conditionnelle et des courbes des coefficients de réactions secondaires dans le cas de l'EDTA.

Le tracé de la constante conditionnelle en fonction du pH (Figure IV-14) est dans le but de déterminer son optimum, qui représente le pH donnant la quantité maximale de complexes (Cu-EDTA) formés en tenant compte des quantités de cuivre et d'EDTA restantes ou n'ayant pas participées à la complexation représentés par les courbes de variation de $\alpha_{\text{Cu(OH)}}$ et de variation du $\alpha_{\text{Y(H)}}$.

La Figure IV-15 montre que la quantité formée en $\text{Cu(OH)}_{2(\text{aq})}$ fait déplacer l'optimum de la constante conditionnelle vers les pH légèrement acides (pH opt entre 5 et 6) dans le cas où elle est comptabilisée et vers les pH légèrement basiques (pH opt =9) dans le cas où ce complexe ne sera pas comptabilisé ou négligé et ceci montre sans doute l'importance de l'introduction de ce terme dans la précision des résultats. la référence intitulée «les complexes en chimie analytique» de A.RINGBOM donne des résultats en ne tenant pas compte des quantités de complexe $\text{Cu(OH)}_{2(\text{aq})}$ formés principalement dans le domaine basique, et les courbes obtenues par cet auteur sont presque les mêmes que celles en pointillés (discontinues) dans la Figure IV-15 dans le cas de l'EDTA et dans la Figure IV-19 en dessous pour l'acide citrique.

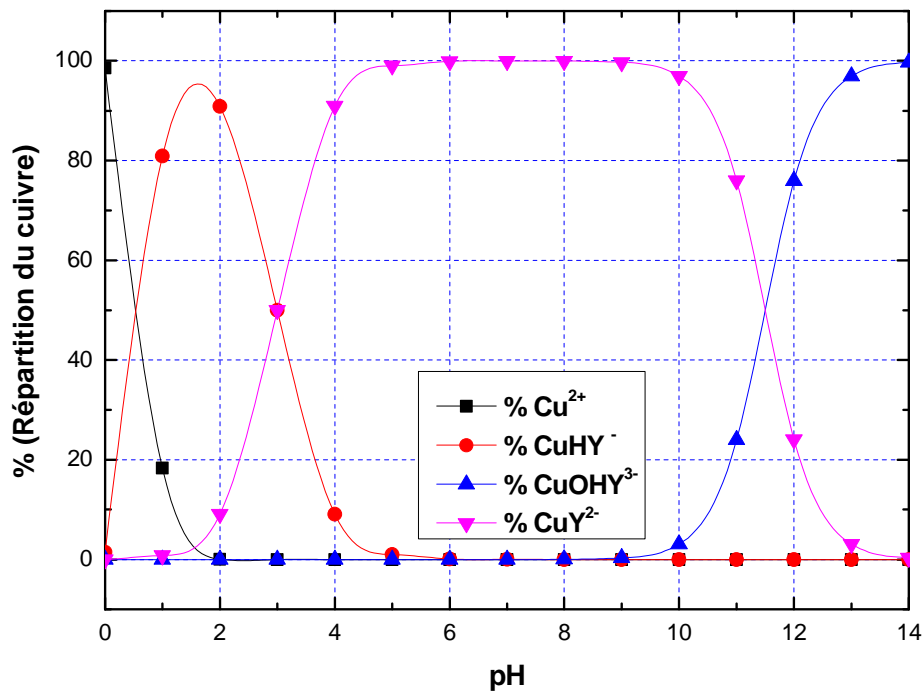


Figure IV -16: Diagramme de répartition du cuivre sur ses différents complexes avec l'EDTA en fonction du pH.

La Figure IV-16 représentant la répartition du cation métallique Cu^{2+} sur les différents complexes formés avec l'EDTA nous montre l'existence de trois types de complexes Cu-EDTA, et ceci suivant le domaine de pH du milieu réactionnel : le complexe acide CuHY^- formé dans le domaine acide et dont le maximum est atteint pour $\text{pH}=1.8$, le complexe le plus stable CuY^{2-} (avec une constante de stabilité de $K_1 = 10^{18.8}$) existant dans les deux domaines acide et basique, et dont le palier maximal s'étend de $\text{pH} = 5$ jusqu'à $\text{pH}=9$, et le complexe basique CuOHY^{3-} formé essentiellement à des pH élevés allant de $\text{pH}=10$ jusqu'à $\text{pH}=14$. Les deux complexes acide et basique sont considérés comme peu stables puisqu'ils ne donnent pas de paliers mais seulement des maximums.

IV – 4 – 2 – Cas du ligand acide citrique :

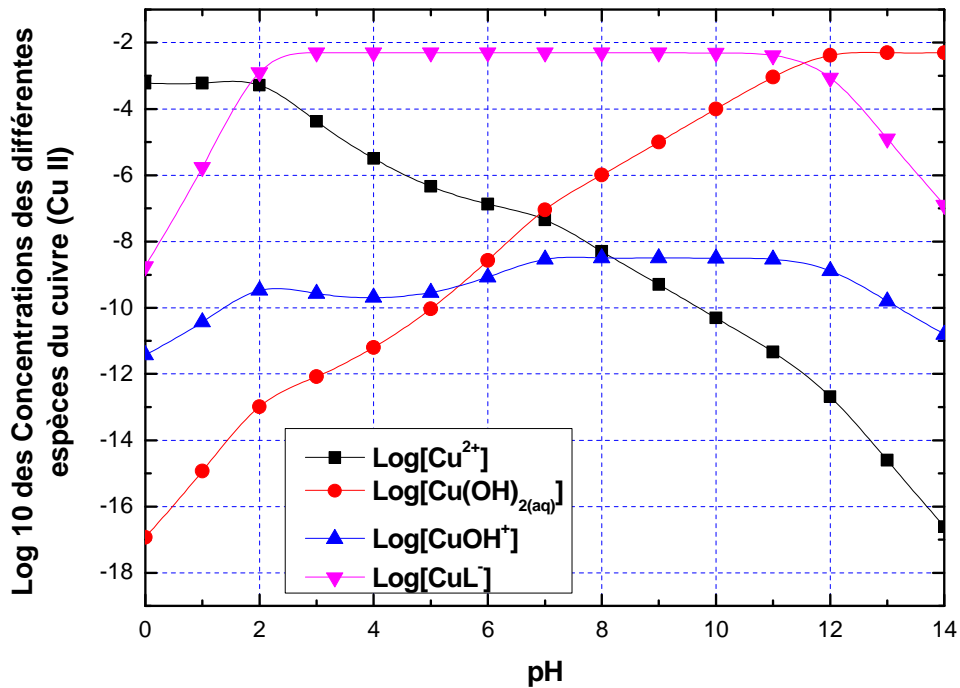


Figure IV-17: Variation du logarithme décimal des concentrations du complexe (CuL⁻) et des hydroxydes de cuivre avec le pH pour un mélange équimolaire ($[L^{3-}]_0 = [Cu^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} M$).

On remarque d'après la Figure IV-17, que le complexe CuL⁻ atteint sa quantité maximale représentée par un palier dans la plage de pH allant de 3 à 11, tandis que la concentration du cuivre restant diminue avec le pH, et ceci est dû à la formation du complexe CuL⁻ et l'augmentation des quantités du complexe hydroxyde Cu(OH)_{2(aq)}.

Pour le calcul de la constante conditionnelle dans le cas de l'acide citrique, nous utiliserons les coefficients de réactions secondaires α , définis par les équations ; (IV-22) et l'équation suivante [28] :

$$\alpha_{L(H)} = [L'] / [L] = 1 + [H^+] \beta_1 + [H^+]^2 \beta_2 + [H^+]^3 \beta_3 \quad (IV-26)$$

Tel que :

- $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$: les Produits des constantes de stabilité des formes acido-basiques de l'Acide citrique ou des hydroxydes de cuivre.
 - Pour l'acide citrique : $\beta_1 = \frac{1}{K_{a1}}$, $\beta_2 = \frac{1}{K_{a1}} \frac{1}{K_{a2}}$, $\beta_3 = \frac{1}{K_{a1}} \frac{1}{K_{a2}} \frac{1}{K_{a3}}$
 - Pour les hydroxydes de cuivre : $\beta_1 = K_{m1}$, $\beta_2 = K_{m1} K_{m2}$.
- K_{m1}, K_{m2} : les constantes de stabilité des complexes basiques mononucléaires ($\text{Cu}(\text{OH}^+)$, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$).
- K_d : la constante de stabilité du complexe di nucléaire ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$) [28].

Les coefficients de réactions secondaires dans le cas de l'acide citrique sont définis par [28]:

$$K_{\text{Cu}'\text{L}'} = K_{\text{CuL}} / \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} \alpha_{\text{L}(\text{H})} \quad (\text{IV-27})$$

Soit :

$$\text{Log } K_{\text{Cu}'\text{L}'} = \text{Log } K_{\text{CuL}} - \text{Log } \alpha_{\text{Cu}(\text{OH})} - \text{Log } \alpha_{\text{L}(\text{H})} \quad (\text{IV-28})$$

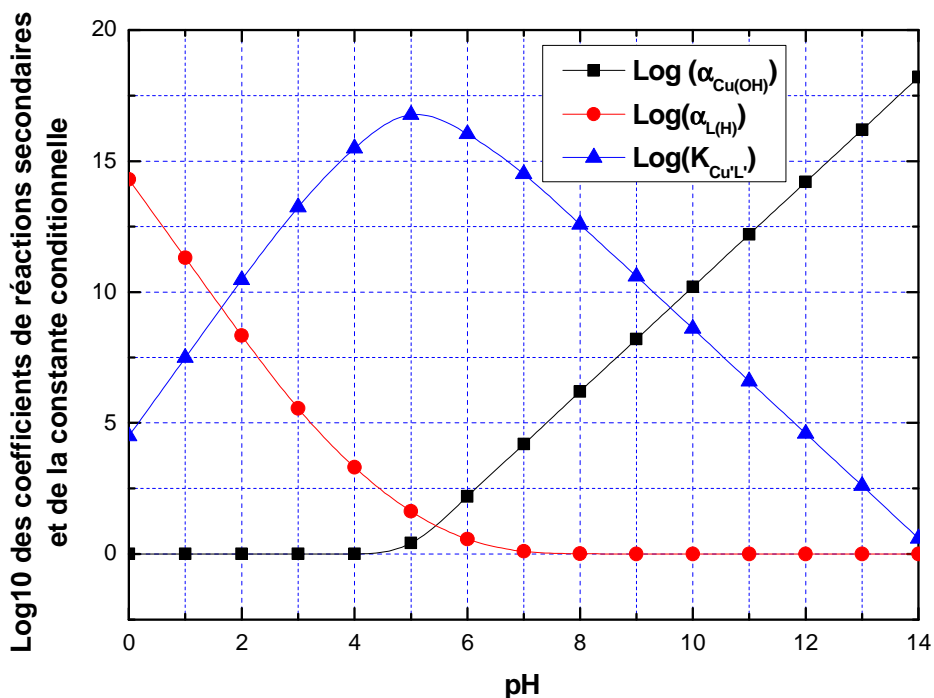


Figure IV-18 : variation du logarithme décimal des coefficients de réactions secondaires et de la constante conditionnelle avec le pH, pour un mélange équimolaire ($[L^3]_0 = [\text{Cu}^{2+}]_0 = 5.10^{-3} \text{M}$).

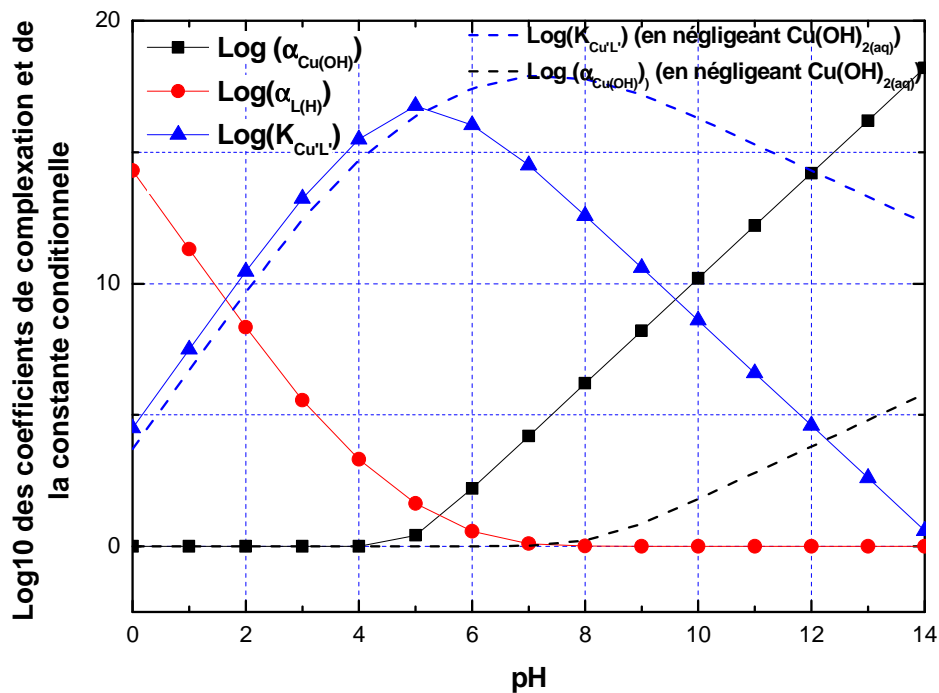


Figure IV-19 : influence de la formation du $\text{Cu(OH)}_{2(\text{aq})}$ sur l'allure de la courbe de constante conditionnelle et des courbes des coefficients de réactions secondaires dans le cas de l'acide citrique.

Le tracé du logarithme décimal de la constante conditionnelle en fonction du pH, dans la Figure IV-18 ($\text{Log } K_{\text{CuL}^-} = f(\text{pH})$), détermine l'optimum de cette constante qui désigne la quantité maximale du complexe CuL^- formée. Cet optimum est de $\text{pH} = 5$ pour les résultats donnés par le calcul.

Si on néglige la formation du complexe hydroxyde $\text{Cu(OH)}_{2(\text{aq})}$, l'optimum de la constante conditionnelle se déplacera vers le domaine de pH légèrement basique (pH entre 7 et 8) comme dans la Figure IV-19. Ceci est aussi le cas de certains ouvrages comme celui de A. RINGBOM dont les estimations obtenues, donnent les mêmes courbes que celles en pointillés (discontinues) dans la Figure IV-19.

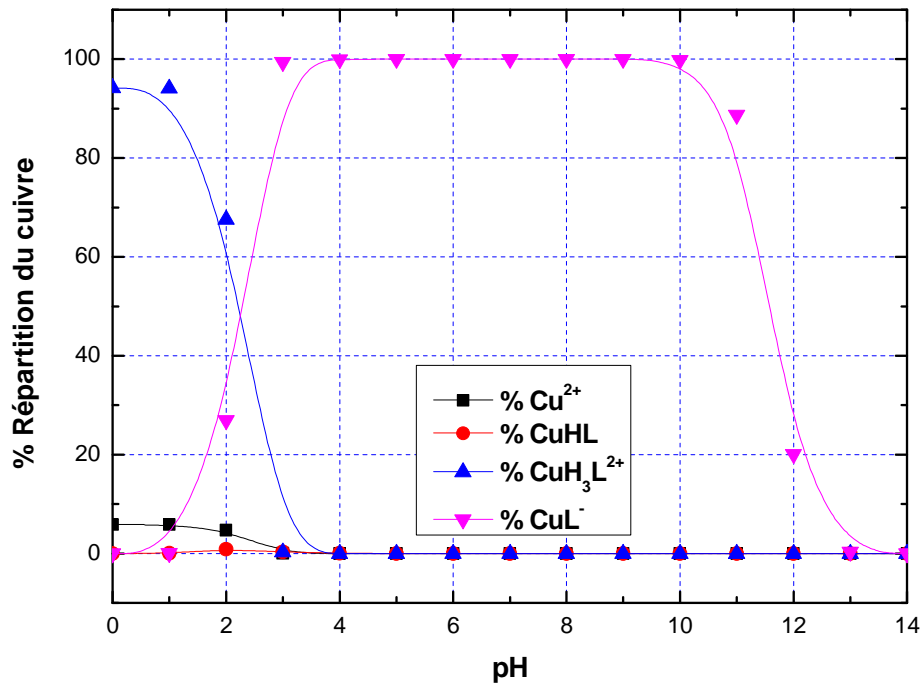


Figure IV-20: Diagramme de répartition du cuivre sur ses différents complexes avec l'acide citrique en fonction du pH.

D'après la Figure IV-20, qui montre la répartition du cuivre (Cu^{2+}) sur les différents complexes formés avec l'acide citrique, on constate l'existence de trois types de complexes ; un premier complexe acide $\text{CuH}_3\text{L}^{2+}$ dans le domaine acide jusqu'à $\text{pH}=4$, un deuxième complexe acide CuHL dont la quantité est très faible et presque nulle aux alentours de $\text{pH}=2$, et le complexe le plus stable CuL^- dont l'existence est dans les deux domaines acide et basique et le palier de sa quantité maximale (presque une répartition de 100%) s'étend de $\text{pH}= 4$ jusqu'à $\text{pH}=10$.

IV – 5 – Optimisation de l'excès des agents complexants dans le mélange initial :

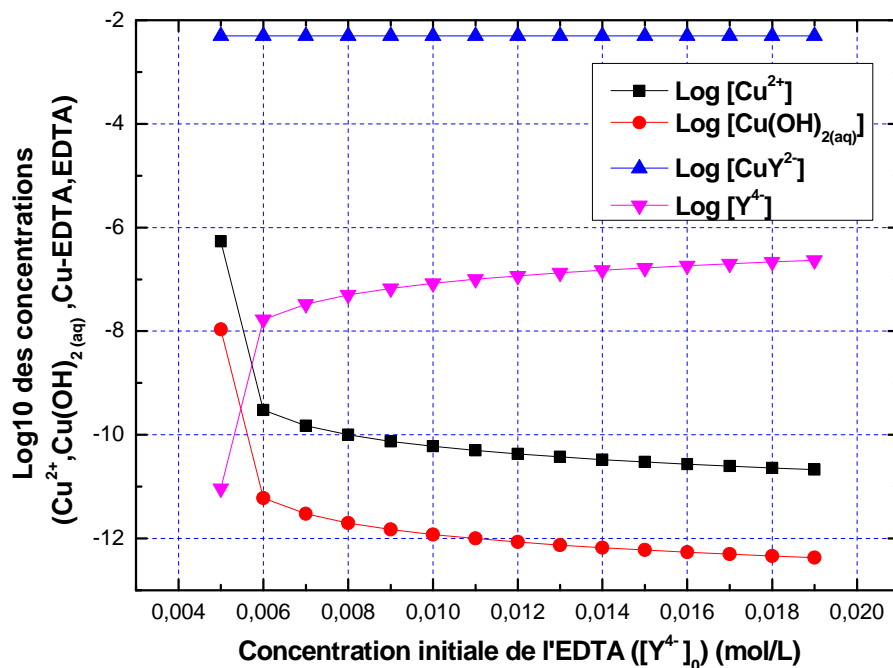


Figure IV-21: variation du logarithme Décimal des concentrations restantes en (Y^{4-} , Cu^{2+}) et formées en (CuY^{2-} , $Cu(OH)_{2(aq)}$), avec la concentration initiale en EDTA ($[Y^{4-}]_0$) pour $pH=6$.

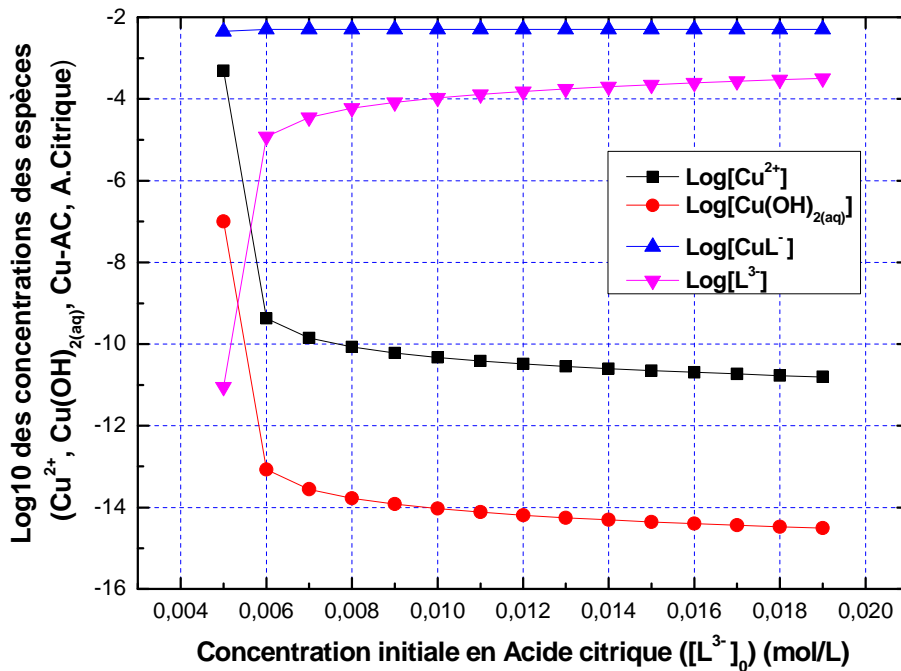


Figure IV-22: variation du logarithme Décimal des concentrations restantes en (L^{3-}, Cu^{2+}) et formées en $(CuL^-, Cu(OH)_2(aq))$ en fonction de la concentration initiale en acide citrique $[L^{3-}]_0$ pour $pH=5$.

Les courbes des Figures IV-21 et IV-22 donnent une information complémentaire à celles des premières figures (IV-3, IV-4, IV-5, IV-6, IV-9, IV-10, IV-11 et IV-12), puisque ces dernières indiquent que le mélange qui nous permet de consommer presque la totalité de l'EDTA ou de l'acide citrique est le mélange équimolaire, mais les courbes IV-21 et IV-22, nous montrent qu'il y'a des minimums d'excès d'EDTA et d'acide citrique qu'on doit prendre en considération à cause des réactions parasites pouvant former des complexes avec ces agents. D'après ces dernières courbes on constate aussi que le minimum d'excès de l'EDTA et de l'Acide citrique requis pour une bonne complexation du cuivre est de $[EDTA]_0 = [AC]_0 = 6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.



CHAPITRE V

V – Étude expérimentale de la complexation:

V – 1 – Introduction :

Ce chapitre aborde notre travail expérimental, qui sert essentiellement à déterminer la quantité des cations libres (non complexés) du cuivre (Cu^{2+}). Pour ce fait nous exposons tout d'abord les méthodes d'analyse utilisées dans nos expériences à savoir : l'UV-visible utilisée dans la complexation du cuivre avec l'acide citrique et la méthode volumétrique qui consiste dans notre cas en un dosage complexométrique par l'EDTA utilisé dans la complexation du cuivre avec l'EDTA.

V – 2 – Méthodes d'analyse :

VI – 2 – 1 – Spectrophotométrie par absorption de la lumière ultra violet – visible :

a – Le spectre UV-visible :

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre est désignée par l'«UV-Visible», parce qu'elle englobe les radiations perceptibles par l'œil humain (*Figure V-1*) [35].

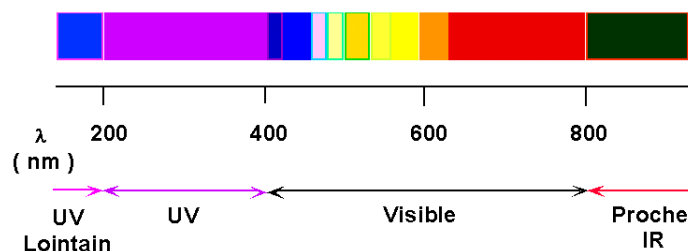


Figure V-1 : Domaine spectral de l'UV-visible [36].

b – Principe de fonctionnement de la méthode :

Un spectrophotomètre est conçu autour de trois modules : ceux de la *source* et du *système dispersif* (souvent conçu comme un monochromateur), qui constituent la partie optique et celui qui est responsable de la détection (*Figure V-2*). L'ensemble est réuni dans un bâti unique. Un compartiment échantillon est inséré sur le trajet optique après ou avant le système dispersif selon la conception du montage. Certains spectromètres sont réservés aux analyses de routine pour lesquelles il n'est pas besoin d'avoir une résolution élevée, sachant qu'en solution la plupart des composés conduisent à des spectres dépourvus de bandes fines.

Il est essentiel, en revanche, que ces instruments conduisent à des mesures d'absorbance précises sur une gamme étendue de concentrations [35].

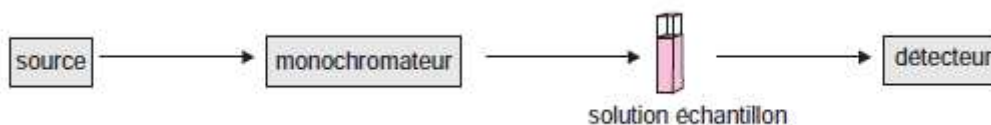


Figure V-2 : spectromètre de type séquentiel à optique normale [35].

D'une manière générale la méthode d'UV-visible apporte peu d'informations structurales, mais elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

$$A = \varepsilon_{\lambda} \ell c \quad (V-1)$$

A désigne l'absorbance, paramètre optique sans dimension, accessible au moyen du spectrophotomètre, ℓ est l'épaisseur (en cm) de la solution traversée, c la concentration molaire et ε_{λ} , le coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) à la longueur d'onde λ à laquelle on fait la mesure. Ce coefficient, (également appelé coefficient d'absorbance) propre au composé analysé, dépend en outre de la température et du solvant. Généralement sa valeur est repérée pour la seule longueur d'onde du maximum d'absorption. Elle peut varier sur une large plage allant de quelques unités à plus de 200 000.

La méthode d'UV-visible s'applique non seulement aux composés qui possèdent un spectre d'absorption dans le visible mais aussi à tous ceux qui conduisent au moyen d'un réactif spécifique à un dérivé permettant une mesure d'absorbance [35].

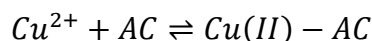
Les analyses UV-visible dans notre laboratoire ont été réalisées à l'aide du spectrophotomètre SHIMADZU - UV160U comme montré dans la figure suivante :



Figure V-3 : spectrophotomètre SHIMADZU-UV160U.

c – Application de la méthode :

Dans nos expériences de complexation du cuivre avec l'acide citrique:



Où AC désigne toutes les formes acido-basiques de l'acide citrique non complexées et $\text{Cu(II)} - \text{AC}$ le complexe que l'on note Cu-Acide citrique.

On suit le déroulement de cette réaction en mesurant la concentration restante ou non complexée du cuivre (Cu^{2+}). pour cela on a fait passer des solutions de sulfate de cuivre (CuSO_4) à des concentrations différentes à travers l'UV-visible et on a obtenu les trois spectres de l'annexe A (Figure A-3), qui confirment la longueur d'onde maximale à laquelle absorbe le cation métallique (Cu^{2+}) ($\lambda = 226 \text{ nm}$) et qui est proche de celle du complexe Cu(II)-AC (à $\lambda = 233 \text{ nm}$) (Figure A-4), les courbes d'étalonnage ont été tracées par la suite pour le cuivre dans lesquelles sont présentées les absorbances en fonction de concentrations connues (Figures A-1,A-2).

Les concentrations résiduelles du cuivre sont déterminées par mesures des absorbances après chaque expérience de complexation en suivant les trois étapes ci-dessous:

- 1- On verse directement une quantité de 50 ml de cyclohexane dans la solution de complexation, après un temps d'agitation bien déterminé, afin de séparer la quantité

formée du complexe Cu(II)-AC (le complexe absorbe aussi à la longueur d'onde du cuivre $\lambda = 226$ nm).

- 2- La séparation physique des deux phases (organique et aqueuse) est assurée à l'aide d'une ampoule à décanter.
- 3- On fait passer une quantité de la phase aqueuse prélevée dans le spectrophotomètre pour obtenir l'absorbance et déterminer la concentration résiduelle du cation Cu^{2+} .

VI – 2 – 2 – La méthode 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 [30].

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 [30].

b – Le dosage complexométrique par l'EDTA

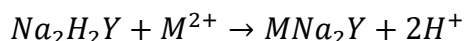
Le dosage complexométrique est l'application classique d'une réaction de formation de complexe. On fait réagir deux réactifs formant un complexe et l'on détermine le point d'équivalence par une méthode appropriée. Dans ce type de dosage on emploie largement des réactifs organiques qui ont reçu la dénomination 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 [30] :



c – Principe du dosage complexométrique:

Pour appliquer cette méthode, on emploie généralement des indicateurs métallochromes issus de plusieurs familles chimiques. Pour nos expériences on a utilisé le noir ériochrome T (ou noir solochrome) appartenant à la famille des dérivées azoïques comportant dans leur structure des fonctions phénols (*Figure V-4*) [32].

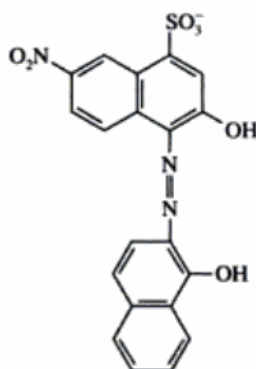


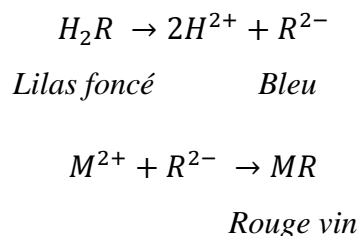
Figure V-4 : Structure du noir ériochrome T (NET) [32].

Le noir ériochrome T n'est pas un indicateur sélectif puisqu'il se complexe avec de nombreux ions métalliques : Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , et Ti (IV) [32]. Il donne avec ces métaux des complexes solubles de couleur rouge vin. Ces complexes sont moins stables que les complexes des mêmes métaux comprenant le complexon III [30].

Lors du titrage par l'EDTA, les complexes (ceux formés après l'ajout du NET) se décomposent par suite de fixation des ions métalliques, et il se forme des complexes plus stables avec le complexon III. Quand aux anions de l'indicateur liés à ces complexes, ils

passent dans la solution. Au point équivalent, la coloration rouge vin de la solution vire au bleu par suite de l'accumulation de celle-ci des anions de l'indicateur [30].

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 [30] :



La méthode de dosage complexométrique par l'EDTA a été appliquée pour les expériences de la complexation du cuivre avec l'EDTA sauf pour l'influence de la force ionique (μ) ou on a utilisé l'analyse par absorption UV-visible. Ensuite le complexe formé est extrait par l'addition du cyclohexane.

V – 3 – Protocole expérimental :

L'étude de l'équilibre de complexation du Cuivre dans notre expérience consiste à la mise en contact intime de deux solutions aqueuses (en batch), la première contenant le sulfate de cuivre ($CuSO_4$) à 10^{-2} M et la seconde renfermant l'agent complexant (EDTA ou acide citrique). Les deux solutions ont un même volume de 50 ml et le pH du mélange mesuré sans correction est de 2.53 dans le cas du cuivre avec l'EDTA et de 2.00 pour le cuivre avec l'acide citrique. Chaque étape de cette étude a pour but de déterminer les valeurs optimales suivantes: temps de contact, concentration initiale de l'agent complexant (EDTA, Acide citrique), pH, Température et vitesse d'agitation. Chaque étape utilise les valeurs optimales des étapes précédentes jusqu'à ce qu'on arrive à rassembler tous les optimums et à atteindre les concentrations résiduelles les plus basses du cuivre.

V – 4 – Résultats et discussions :

V – 4 – 1 – Temps de contact :

L'étude de la complexation du Cuivre par un agent complexant (EDTA ou Acide citrique), implique de toute évidence la détermination du temps de contact, temps qui correspond à l'équilibre de complexation. Dans ce cas la procédure expérimentale suivie consiste à mettre plusieurs mélanges de solutions équimolaires contenant le cation métallique

(Cu^{2+}) et l'agent complexant sous agitation pour des durées différentes allant de 5 à 30 minutes et d'analyser directement chaque solution à la fin pour déterminer la quantité restante du cuivre.

a – Cas du ligand EDTA :

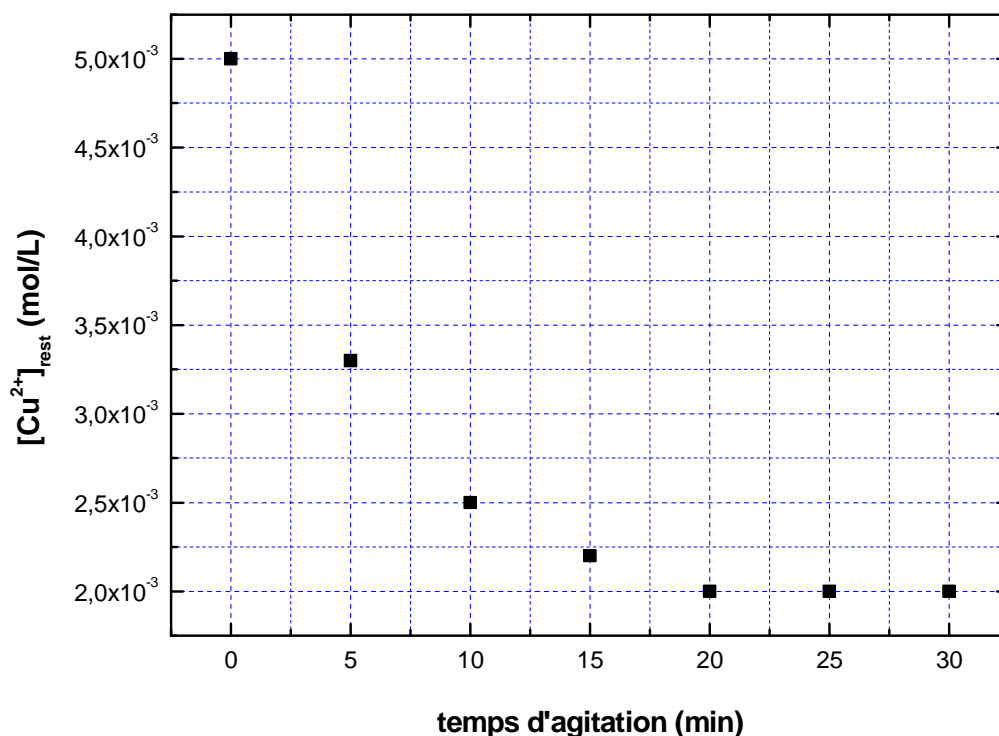


Figure V-5 : Influence du temps d'agitation sur la complexation des ions Cu^{2+} avec l'EDTA.

Conditions expérimentales : (force ionique $\mu=0.1\text{M}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0=[\text{Y}^{4-}]_0= 5.10^{-3}\text{M}$, $\text{pH}=2.53$,
 $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ et vitesse d'agitation = 400 tours/min).

On peut constater d'après la *Figure V-5* que le temps d'agitation est un facteur déterminant et essentiel pour l'équilibre de complexation, car cet équilibre ne sera atteint qu'après une certaine durée. On remarque qu'au cours d'un certain temps une diminution progressive de la quantité de cuivre restante, mais au-delà de 20 minutes on obtient un palier montrant que la concentration résiduelle de Cu^{2+} devient constante, la concentration du cuivre non complexée atteinte après cette durée est de $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ et ceci pour un mélange initial équimolaire de $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{Y}^{4-}]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$).

b – Cas du ligand Acide citrique :

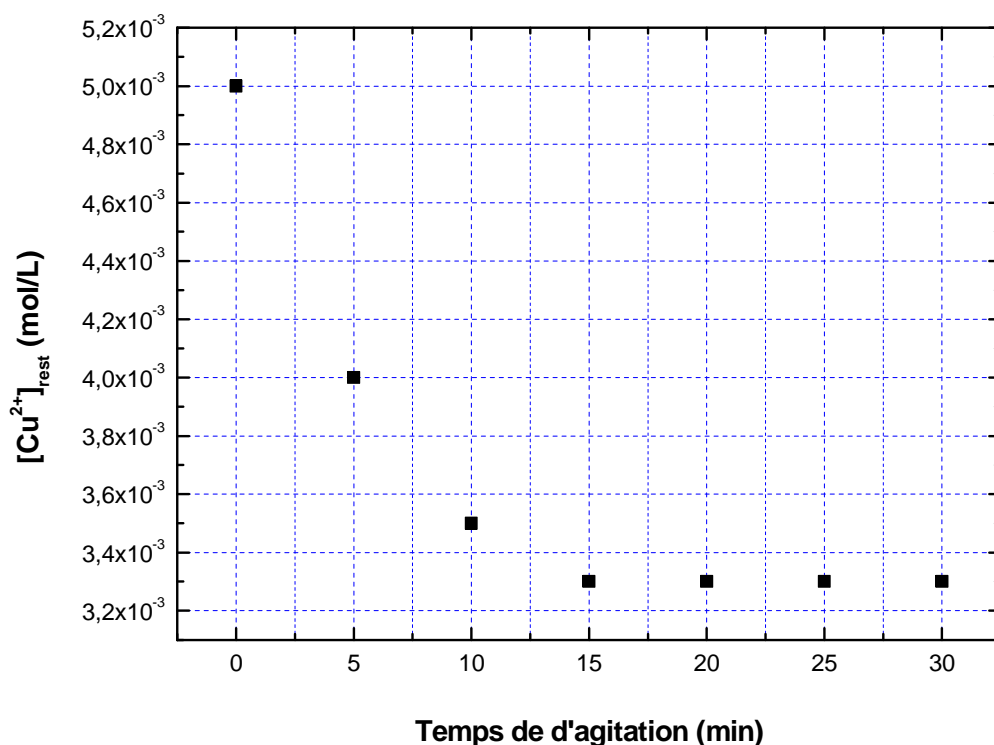


Figure V-6 : Influence du temps d'agitation sur la complexation des ions Cu^{2+} avec L'acide citrique.

Conditions expérimentales : (force ionique $\mu=0.5\text{M}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = [\text{L}^3]_0 = 5.10^{-3}\text{M}$, $\text{pH}=2.00$, $T = 23\text{ }^\circ\text{C}$ et vitesse d'agitation = 400 tours/min).

D'après la *Figure V-6* correspondant à l'acide citrique, on remarque aussi une diminution de la concentration du cuivre avec le temps d'agitation pour atteindre un palier et une concentration constante d'environ $[\text{Cu}^{2+}] = 3.3 \times 10^{-3}\text{ M}$ à $t = 15$ minutes.

V – 4 – 2 – Influence de la concentration initiale du ligand :

La concentration de l'agent complexant joue un rôle essentiel dans l'élimination du cuivre. En ce sens il est évident qu'une étude expérimentale de la réaction de complexation du cuivre faisant varier les quantités initiales de l'EDTA et de l'acide citrique s'impose afin de déterminer la concentration optimale de ces agents qui vont éliminer le maximum de cuivre. La procédure expérimentale à suivre dans cette étude consiste à mettre plusieurs mélanges de solutions qui contiennent le cation métallique (Cu^{2+}) à une concentration de 5.10^{-3} M et

l'agent complexant (EDTA ou Acide citrique) à des concentrations variables allant de 2.10^{-3} à 2.10^{-2} M sous agitation pour les temps de contact déterminés précédemment (20 minutes pour l'EDTA et 15 minutes pour l'acide citrique), puis d'analyser toutes les solutions afin de déterminer la concentration restante du cuivre. Le pH de la solution a été mesuré sans aucune correction (sa valeur est de 2.53 pour l'EDTA et 2.00 pour l'acide citrique),

a – Cas du ligand EDTA :

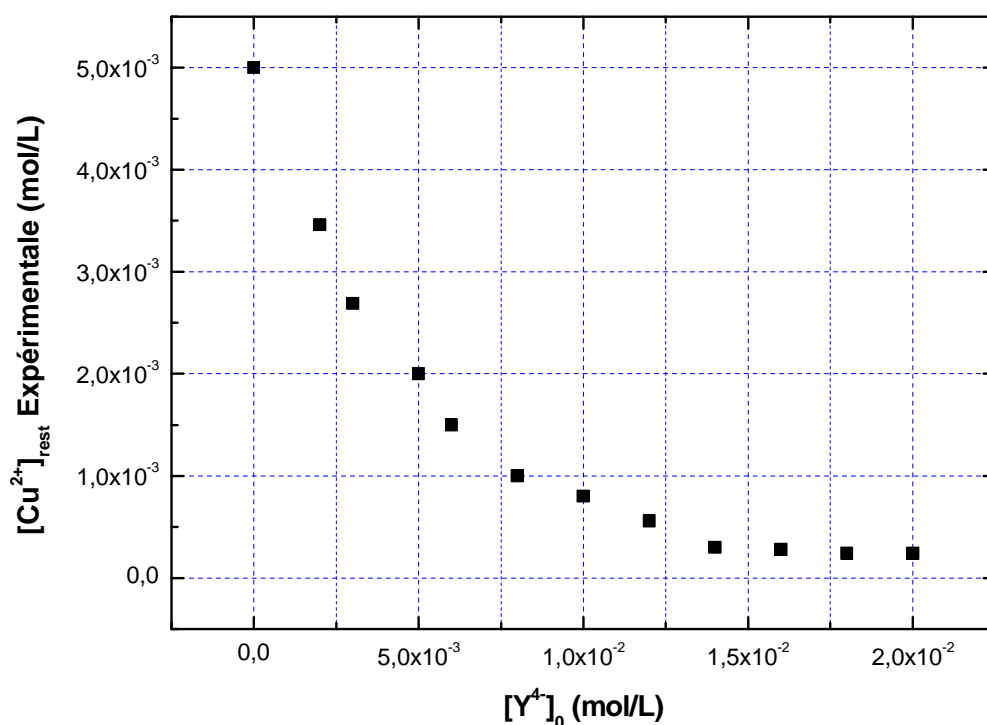


Fig. V-7: Influence de la concentration initiale du ligand EDTA sur la complexation des ions Cu^{2+} (Valeurs expérimentales).

Conditions expérimentales : (force ionique $\mu=0.1M$, $[Cu^{2+}]_0= 5.10^{-3}M$, $pH=2,53$, $T = 23 \text{ }^\circ C$ et vitesse d'agitation = 400 tours/min).

On remarque d'après la *Figure V-7* que la concentration de cuivre restante ou non complexée au cours de l'expérience 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 $[Y^{4-}]_0 = 8 \times 10^{-3}$ M, jusqu'à atteindre un palier et une concentration de cuivre presque constante aux alentours de $[Cu^{2+}]_{rest} = 3 \times 10^{-4}$ M, correspondant à une concentration excessive d'EDTA de 1.4×10^{-2} M ($[Y^{4-}]_0 = 1.4 \times 10^{-2}$ M). Ce qui conduit à déduire un minimum d'excès de l'agent complexant à partir duquel la

variation de la concentration restante du cation métallique n'est plus notable par rapport à sa concentration initiale.

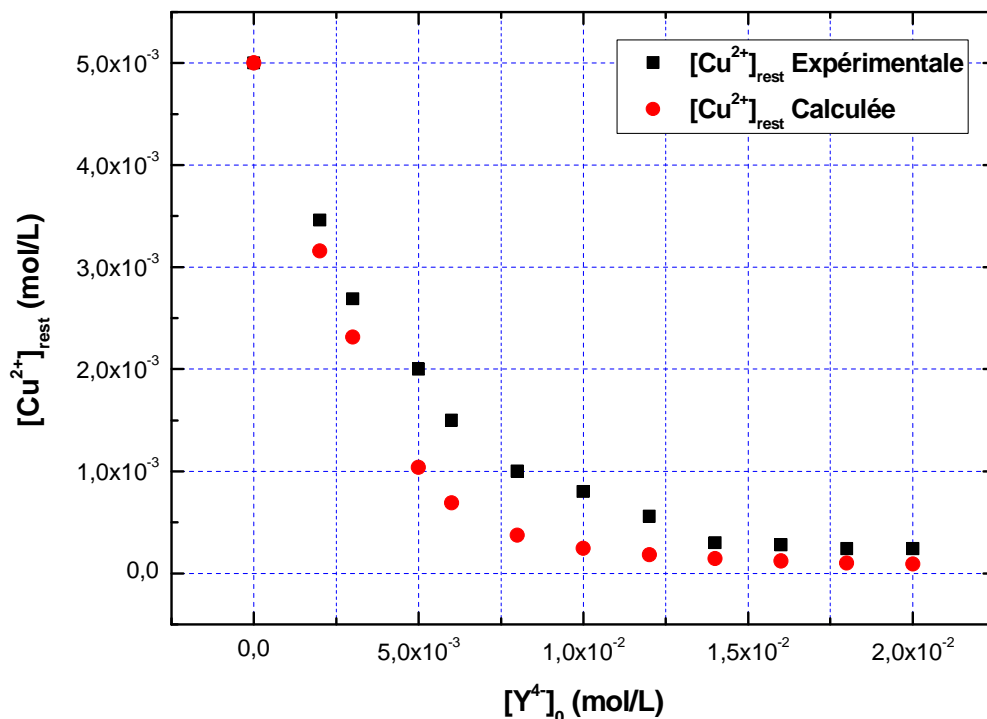


Fig. V-8 : comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des concentrations de cuivre restantes en fonction de la concentration initiale d'EDTA dans le mélange.

Conditions expérimentales : (force ionique $\mu=0.1M$, $[Cu^{2+}]_0=5.10^{-3}M$, $pH=2.53$, $T=23\text{ }^\circ C$ et vitesse d'agitation = 400 tours/min).

On remarque d'après la Figure V-8, l'existence d'un petit écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales des concentrations de cuivre non complexé en fonction de la concentration d'EDTA ajoutée et que les valeurs calculées sont légèrement inférieures aux valeurs expérimentales. La courbe des valeurs calculées des concentrations de cuivre restantes, montre une allure similaire à celle des valeurs expérimentales et son palier est atteint pour une concentration de cuivre de $[Cu^{2+}]_{rest} = 2.46 \times 10^{-4} M$ correspondant à une concentration excessive d'EDTA de $1.0 \times 10^{-2} M$ ($[Y^4]_0 = 1.0 \times 10^{-2} M$).

b – Cas du ligand Acide citrique :

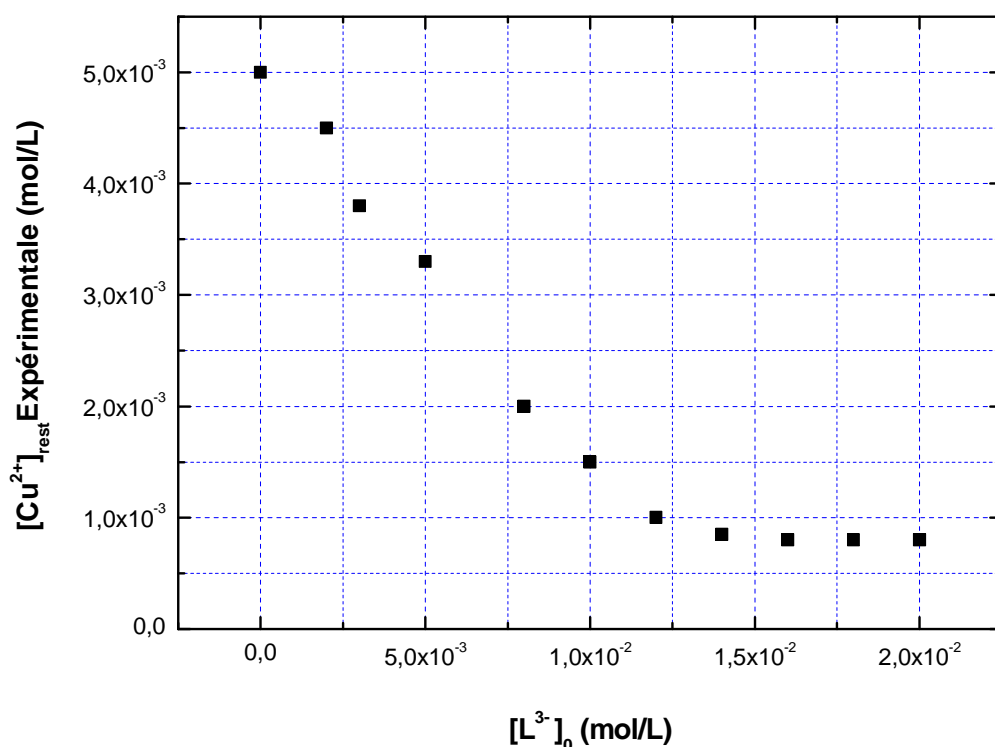


Figure V-9: Influence de la concentration initiale du ligand Acide citrique sur la complexation des ions Cu^{2+} (Valeurs expérimentales).

Conditions expérimentales : (force ionique $\mu=0,5M$, $[Cu^{2+}]_0=5,10^{-3}M$, $pH=2,00$, $T=23\text{ }^\circ C$ et vitesse d'agitation =400 tours/min).

D'après le Figure V-9, on remarque une importante diminution de la concentration de cuivre avec l'augmentation de celle de l'acide citrique jusqu'à atteindre un palier et une concentration presque constante aux alentours de $[Cu^{2+}] = 8,5 \times 10^{-4} M$ correspondant à une concentration initiale excessive d'Acide citrique de $[AC]_0 = 1,4 \times 10^{-2} M$.

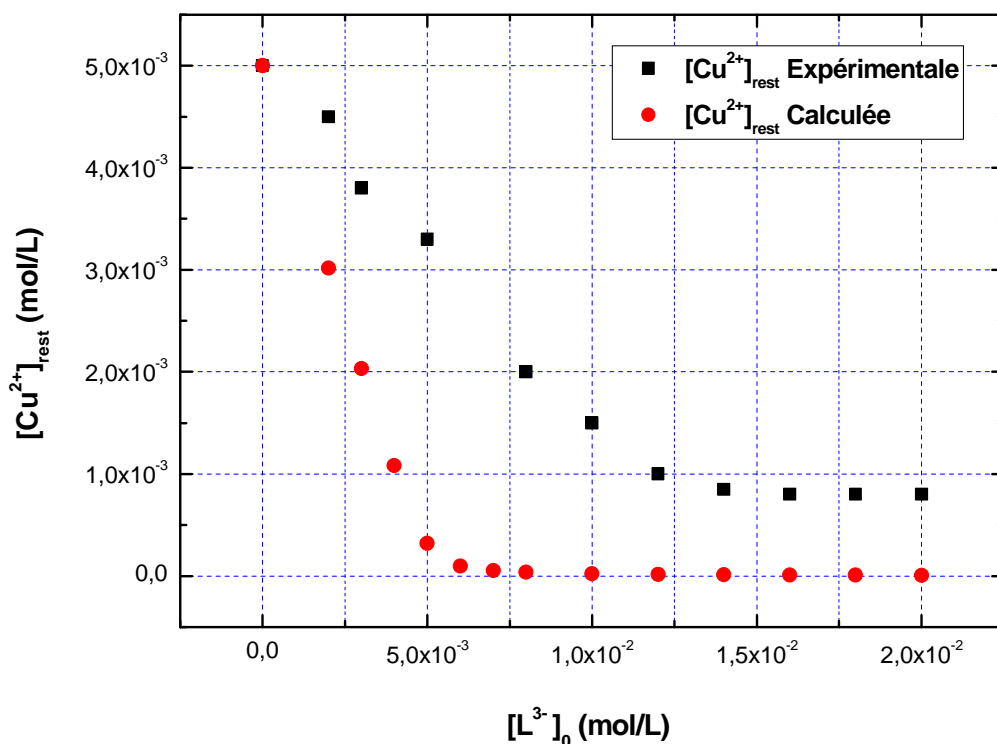


Figure V-10: comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées des concentrations de cuivre restantes en fonction de la concentration initiale d'Acide citrique dans le mélange.

Conditions expérimentales : (force ionique $\mu=0.5M$, $[Cu^{2+}]_0= 5.10^{-3}M$, $pH=2.00$, $T = 23 ^\circ C$ et vitesse d'agitation = 400 tours/min).

La comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées de la concentration de cuivre restante dans la *Figure V-10*, montre un écart entre ces valeurs et montre aussi que les valeurs calculées sont inférieures aux valeurs expérimentales. La courbe des valeurs calculées possède une allure similaire à celle de l'expérience et la concentration de cuivre minimale atteinte pour le calcul est de $[Cu^{2+}] = 9.76 \times 10^{-5} M$ pour une concentration d'acide citrique de $[L^{3-}]_0 = 6 \times 10^{-3} M$.

V – 4 – 3 – influence du pH:

Le pH reste l'un des paramètres déterminants et essentiels dans le rendement de la réaction de complexation puisque les agents complexants (EDTA, Acide citrique) sont des

acides qui se dissocient dans des équilibres acido-basiques. En plus de ça, l'ajustement du pH de notre solution de cuivre jusqu'au domaine basique montre clairement le début de formation d'un précipité bleu qui est probablement celui de l'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$) à partir d'un $\text{pH}=9$ (Figure V-11). Donc il est essentiel d'étudier l'influence de ce paramètre en suivant les mêmes procédures expérimentales précédentes (réaction en batch) tout en utilisant les valeurs des paramètres déterminés dans les deux expériences précédentes (temps de contact, concentration initiale du ligand). L'ajustement du pH a été effectué au moyen d'une base forte NaOH avec une normalité de 0.5 N.



(a)

(b)

Figure V-11 : formation du précipité dans la solution de sulfate de cuivre ; (a)- la solution avant l'ajustement du pH ($\text{pH}=2.53$), (b)- la solution au début de formation du précipité à $\text{pH}=9$.

a – Cas du ligand EDTA :

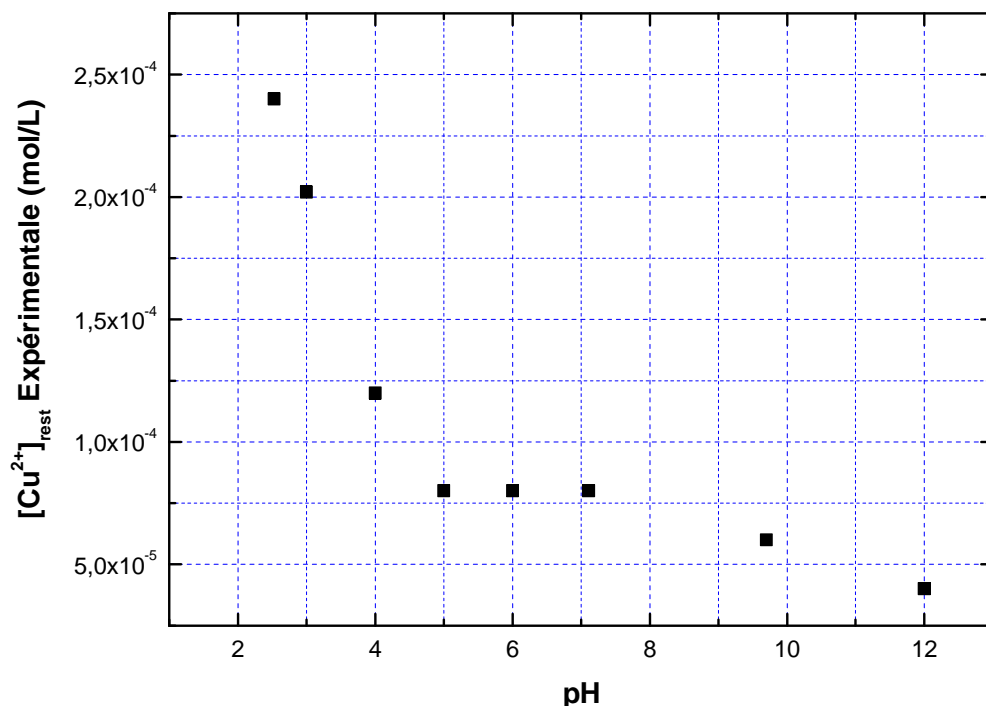


Figure V-12 : Influence du pH sur la complexation des ions Cu^{2+} avec l'EDTA.

Conditions expérimentales : (Force ionique $\mu=0.1\text{M}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0=5.10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Y}^{4-}]_0= 1.4.10^{-2}\text{ M}$, $T = 23^\circ\text{C}$ et vitesse d'agitation = 400 tours/min).

D'après la Figure V-12 on remarque que la concentration du cuivre diminue considérablement avec l'augmentation du pH dans le domaine acide (entre $\text{pH}=2.53$ et $\text{pH}=5$) jusqu'à atteindre une concentration de $[\text{Cu}^{2+}] = 8 \times 10^{-5}\text{ M}$ à $\text{pH}=5$, 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 Cu-EDTA qui atteint son maximum dans le domaine légèrement acide. Puis la concentration du cuivre devient constante entre $\text{pH}=5$ et $\text{pH}=7$, pour diminuer légèrement à nouveau à $\text{pH}=9.7$ et $\text{pH}=12$, probablement à cause de l'apparition des complexes hydroxydes du cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})^+$ et le précipité $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$) (Figure V-11). Ces résultats confirment que la meilleure élimination du cuivre est obtenue aux pH légèrement acides et que notre pH optimal est de 5.

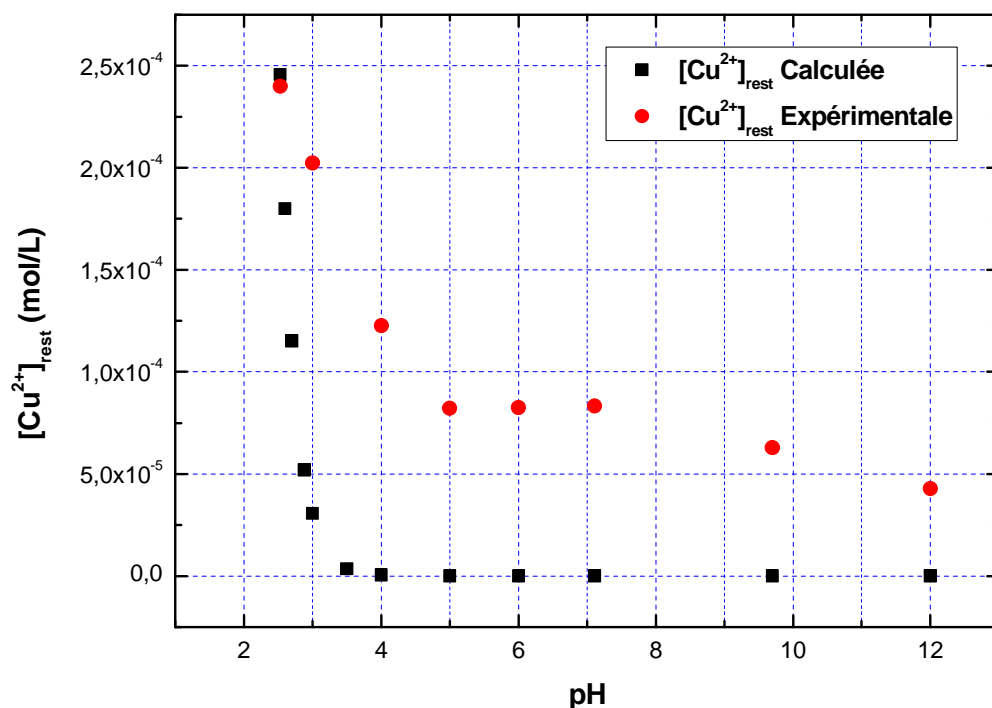


Figure V-13 : comparaison entre la variation des valeurs expérimentales et des valeurs calculées du cuivre restant en fonction du pH pour le ligand EDTA.

Conditions expérimentales : (Force ionique $\mu=0.1M$, $[Cu^{2+}]_0=5.10^{-3} M$, $T = 23 \text{ }^\circ C$ et vitesse d'agitation = 400 tours/min).

La Figure V-13 montre l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées du cuivre restant en fonction du pH. On remarque que les valeurs calculées sont nettement inférieures à celles obtenues par l'expérience et que ces valeurs présentent une allure similaire aux valeurs expérimentales. La concentration minimale calculée de $[Cu^{2+}]$ est de $3.67 \times 10^{-7} M$ à un pH=4. L'importance de cet écart est essentiellement due à la précision des mesures expérimentales (petites erreurs de mesure des volumes des solutions, petites erreurs lors du titrage complexométrique, ou encore lors de l'analyse par UV-visible).

b – Cas du ligand Acide citrique :

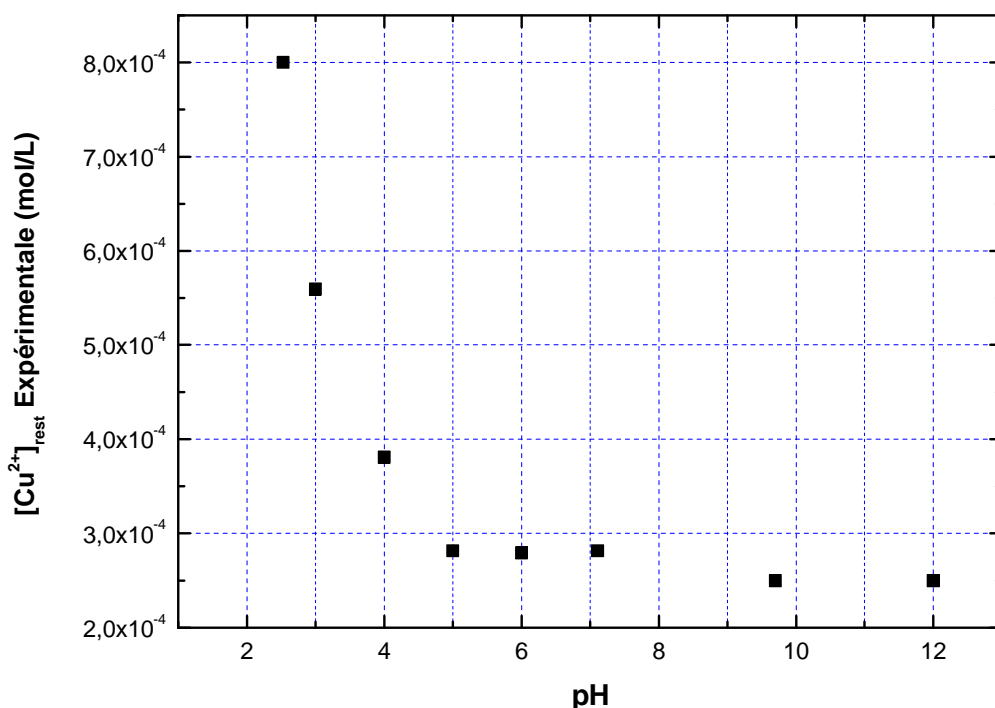


Figure V-14: Influence du pH sur la complexation des ions Cu^{2+} avec L'Acide citrique.

Conditions expérimentales : (Force ionique $\mu=0.5M$, $[Cu^{2+}]_0=5.10^{-3} M$, $[L^3]_0= 1.4.10^{-2} M$, $T = 23^\circ C$ et vitesse d'agitation = 400 tours/min).

D'après la Figure V-14 de l'acide citrique, on remarque une importante diminution de la concentration du cuivre restant avec l'augmentation du pH dans le domaine acide (entre $pH=2.53$ et $pH=5$) jusqu'à atteindre une concentration minimale de cuivre $[Cu^{2+}] = 2.8 \times 10^{-4} M$ à $pH=5$; et comme ce qui a été constaté dans le cas de l'EDTA, cette variation est essentiellement dû à la déprotonation progressive des groupements carboxyles de cet acide, favorisant ainsi l'augmentation de la concentration du complexe Cu-Acide citrique qui atteint un maximum dans la zone légèrement acide. La concentration du cuivre devient ensuite constante entre $pH=5$ et $pH=7$ pour diminuer légèrement à nouveau à $pH=9.7$ et $pH=12$, à cause de la formation des hydroxydes $Cu(OH)_{2(s)}$ dans le domaine basique. Donc notre pH optimal est dans le domaine légèrement acide à $pH= 5$.

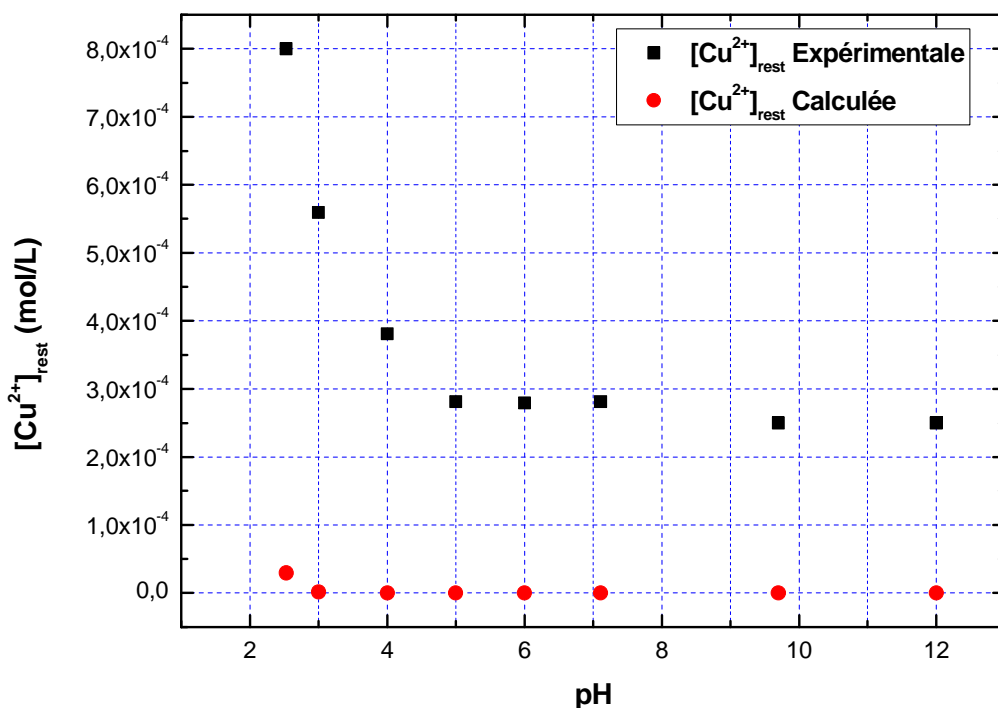


Figure V-15: comparaison entre la variation des valeurs expérimentales et des valeurs calculées du cuivre restant en fonction du pH, pour le ligand Acide citrique.

Conditions expérimentales : (Force ionique $\mu=0.5M$, $[Cu^{2+}]_0=5.10^{-3} M$, $T = 23 \text{ }^\circ C$ et vitesse d'agitation = 400 tours/min).

Dans la *Figure V-15*, On constate d'après la comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées du cuivre restant en fonction du pH, que les valeurs calculées sont nettement inférieures aux valeurs expérimentales ($[Cu^{2+}]$ minimale calculée = $10^{-8} M$ à pH= 4 et $[Cu^{2+}]$ minimale expérimentale = $2.8 \times 10^{-4} M$ à pH=5). Cet écart est comme dans la *Figure V-13* dû aux erreurs de précision des mesures expérimentales.

V – 4 – 4 – influence de la température :

La température constitue également un paramètre très important dans le rendement d'une réaction chimique. La constante d'équilibre de toute réaction est liée à la température d'après la loi de Van't Hoff [37] :

$$K_c = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}} \quad (\text{V-2})$$

Tel que

- K_c : constante d'équilibre.
- ΔG_0 : est l'enthalpie libre dans les conditions standards de température et pression (Joule).
- T : la température à laquelle se déroule la réaction (en °K).
- R : la constante des gaz parfaits ($R=8.31 \text{ J/mol.K}$).

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 de 23°C à 76 °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 ligand EDTA :

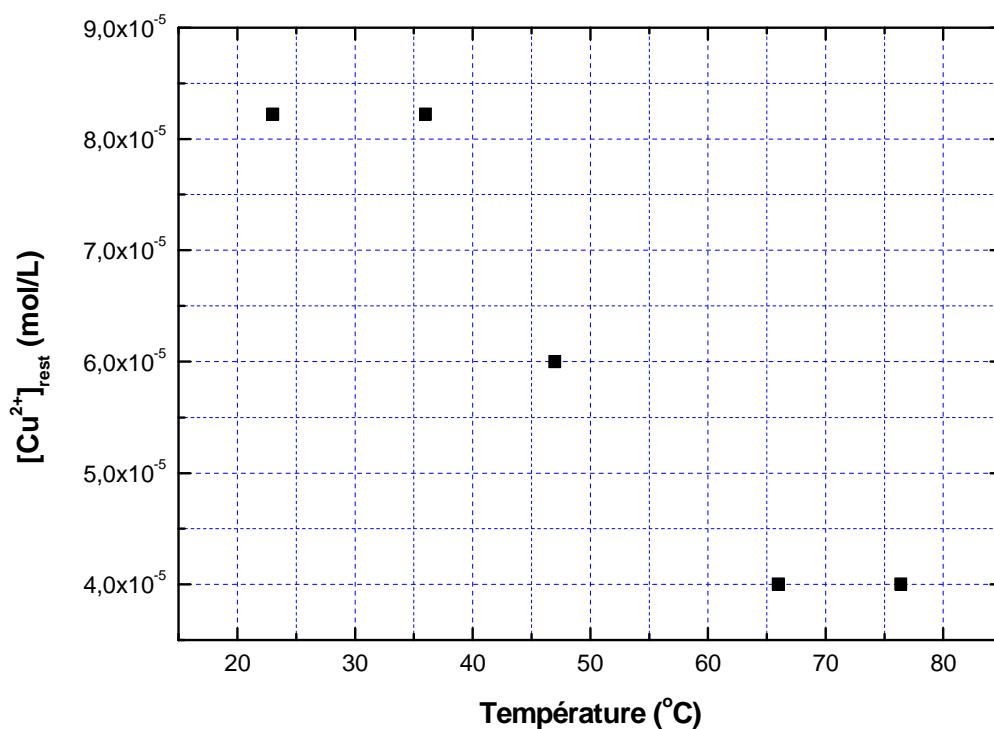


Figure V-16: Influence de la température sur la complexation des ions Cu^{2+} avec l'EDTA.

Conditions expérimentales : (Force ionique $\mu=0.1\text{M}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0=5.10^{-3}\text{M}$, $[\text{Y}^{4-}]_0=1.4.10^{-2}\text{M}$, $\text{pH}=5$ et vitesse d'agitation = 400 tours /min).

On constate d'après la Figure V-16. qu'il y'a une diminution de la concentration résiduelle du cuivre avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une concentration $[\text{Cu}^{2+}] = 4 \times 10^{-5}\text{M}$ à partir d'une température de $T=66\text{ }^\circ\text{C}$. Donc la température fait augmenter l'efficacité de la réaction de complexation pour une importante élimination du cuivre.

b – Cas du ligand Acide citrique :

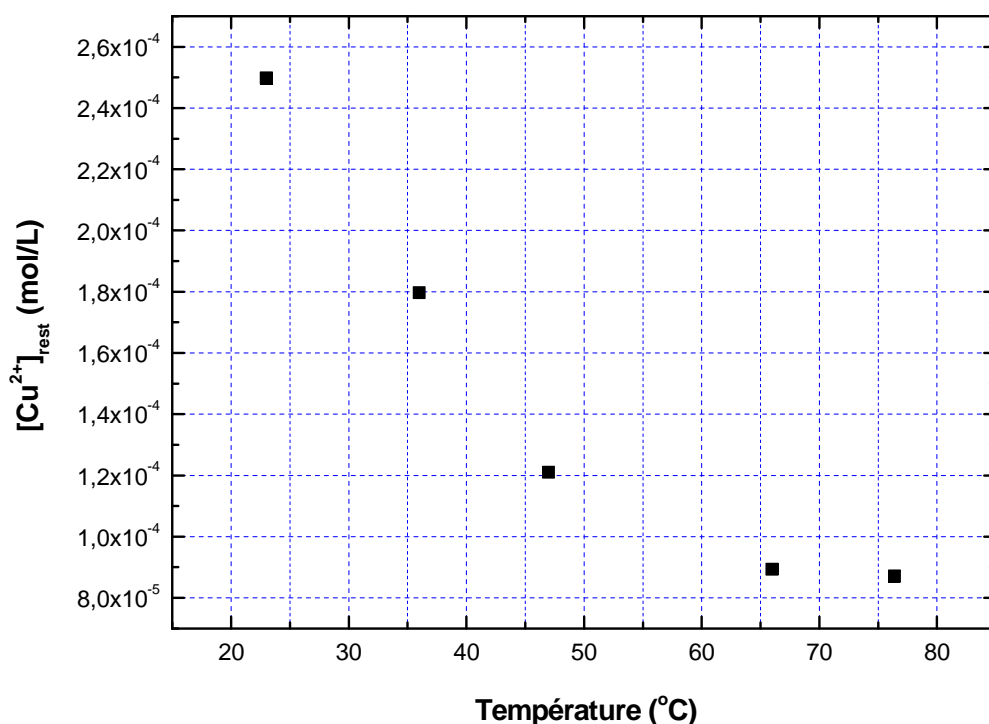


Figure V-17: Influence de la température sur la complexation des ions Cu^{2+} avec l'Acide citrique.

Conditions expérimentales : (Force ionique $\mu=0.5\text{M}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0=5.10^{-3}\text{M}$, $[\text{L}^3]_0=1.4.10^{-2}\text{M}$, $\text{pH}=5$, vitesse d'agitation = 400 tours /min).

On remarque aussi dans la *Figure V-17*, la diminution de la concentration restante du cuivre avec l'augmentation de la température du milieu réactionnel jusqu'à atteindre une concentration résiduelle de $[\text{Cu}^{2+}] = 8.93 \times 10^{-5}\text{M}$ à une température de $T=66^\circ\text{C}$.

Dans l'industrie, On aura généralement besoin de grandes dépenses énergétiques pour augmenter la température du milieu réactionnel, et le coût énergétique serait largement plus important que ces diminutions obtenues pour la concentration. Donc l'opération ne sera pas bénéfique, c'est pour cela qu'en pratique on préfère travailler à la température ambiante ($T = 23^\circ\text{C}$).

V – 4 – 5 – influence de la vitesse d'agitation :

L'agitation du milieu réactionnel a pour but d'homogénéiser les concentrations des différentes espèces et d'augmenter la vitesse de réaction ainsi que la surface de contact entre les réactifs (ligands-cations) [30]. Dans cette expérience on fait varier la vitesse d'agitation de 400 tours/min à 1000 tours/min tout en utilisant les valeurs des paramètres déterminés précédemment.

a – Cas du ligand EDTA :

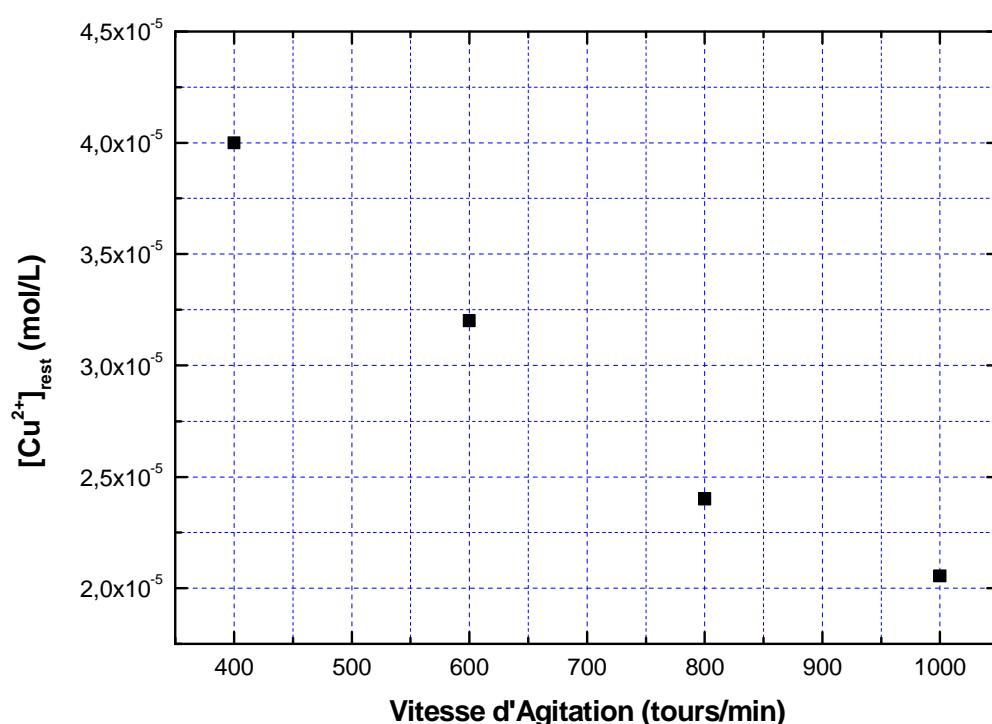


Figure V-18: Influence de la vitesse d'agitation sur la complexation des ions Cu^{2+} avec l'EDTA.

Conditions expérimentales : (Force ionique $\mu=0.1M$, $[Cu^{2+}]_0=5.10^{-3} M$, $[Y^{4-}]_0=1.4.10^{-2} M$, $pH=5$, $T=66^{\circ}C$).

D'après la Figure V-18. On observe une diminution de la concentration résiduelle en cuivre avec l'augmentation de la vitesse d'agitation dans le milieu réactionnel. Cette concentration atteint la valeur de $[Cu^{2+}] = 2.055 \times 10^{-5} M$ pour une agitation de 1000 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).

b – Cas du ligand Acide citrique :

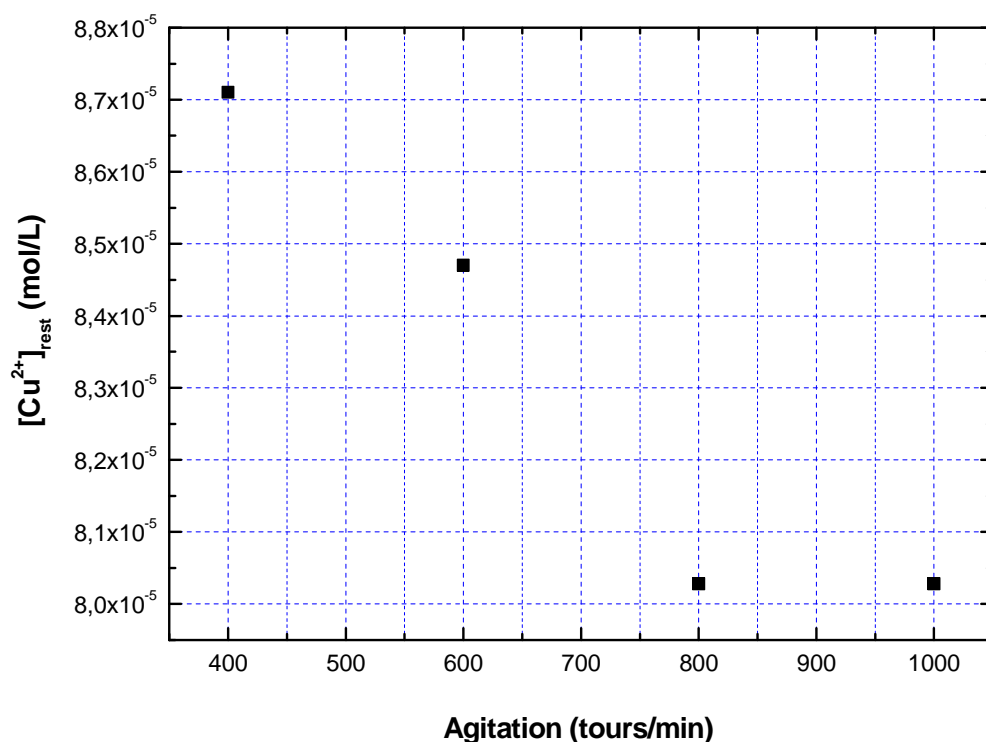


Figure V-19: Influence de la vitesse d'agitation sur la complexation des ions Cu^{2+} avec l'Acide citrique.

Conditions expérimentales : (Force ionique $\mu=0.5\text{M}$, $[\text{Cu}^{2+}]_0=5.10^{-3}\text{M}$, $[\text{L}^3]_0=1.4.10^{-2}\text{M}$, $\text{pH}=5$, $T=66^\circ\text{C}$).

La Figure V-19 montre aussi une diminution de la concentration du cuivre restant avec l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à atteindre une concentration de $[\text{Cu}^{2+}] = 8,028 \times 10^{-5}\text{M}$ et cela pour une vitesse d'agitation de 800 tours/min.

V – 4 – 6 – influence de la concentration du sel NaCl :

Au cours des précédentes expériences, on a opéré à une force ionique de $\mu=0.1M$ pour l'EDTA et de $\mu = 0.5M$ pour l'acide citrique en ajoutant des quantités bien déterminées de NaCl aux mélanges réactionnels au début de chaque expérience ; la quantité de sel ajouté est calculée à partir de l'équation de la force ionique :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (V-3)$$

Dans cette dernière expérience, on étudie l'influence de la force ionique (μ) sur le rendement de la réaction de complexation en faisant varier les quantités du sel ajoutées aux mélanges réactionnels dans lesquels on a rassemblé les valeurs des paramètres trouvés dans les expériences précédentes, (temps de contact, pH, excès de l'agent complexant, température et agitation).

a – Cas du ligand EDTA :

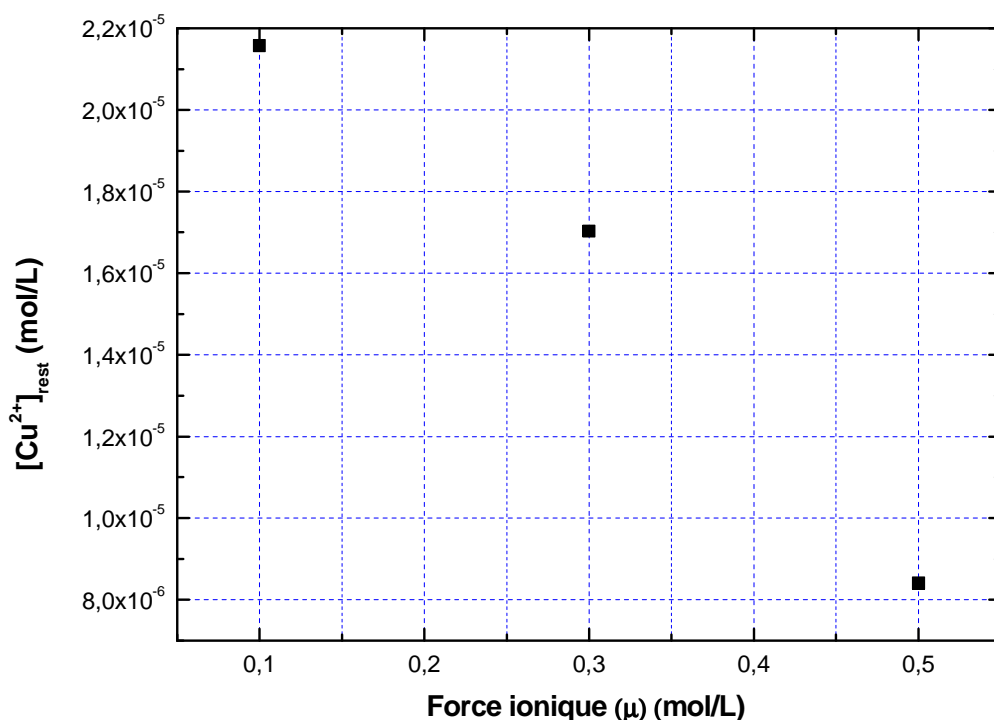


Figure V-20 : Influence de la force ionique sur la complexation des ions Cu^{2+} avec l'EDTA.

Conditions expérimentales: ($[Cu^{2+}]_0=5.10^{-3} M$, $[Y^4]_0= 1.4.10^{-2} M$, $pH=5$, $T=66^\circ C$,
vitesse d'agitation = 1000 tours/min).

On remarque d'après la *Figure V-20* une légère diminution de la concentration du cuivre restant ou non complexé avec l'augmentation de la force ionique, (allant d'une concentration de $[Cu^{2+}] = 2.157 \times 10^{-5}$ M pour une force ionique de 0.1M jusqu'à $[Cu^{2+}] = 8.405 \times 10^{-6}$ M pour une force ionique de 0.5 M).

b – Cas du ligand Acide citrique :

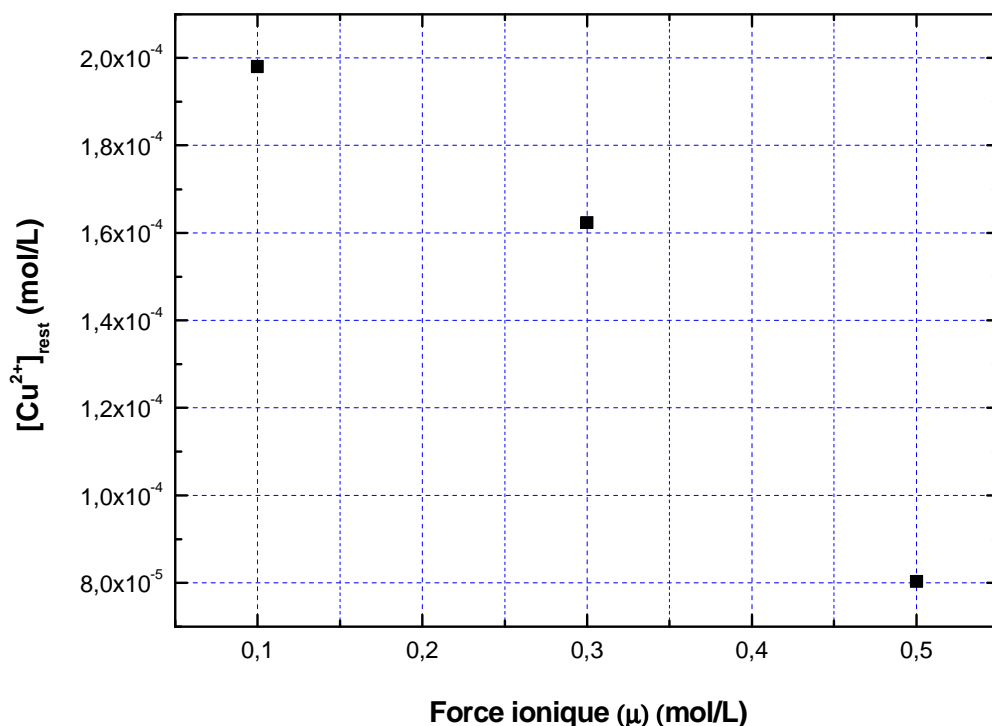


Figure V- 21: Influence de la force ionique sur la complexation des ions Cu^{2+} avec l'Acide citrique.

*Conditions expérimentales : ($[Cu^{2+}]_0 = 5.10^{-3}$ M, $[L^{3-}]_0 = 1.4.10^{-2}$ M, pH=5, $T=66^\circ C$,
vitesse d'agitation = 800 tours/min).*

On constate aussi d'après la *Figure V-21*, la diminution de la concentration en cuivre restant avec la force ionique dans le cas de l'acide citrique (allant d'une concentration de $[Cu^{2+}] = 1.98 \times 10^{-4}$ M pour une force ionique de 0.1M jusqu'à une concentration de $[Cu^{2+}] = 8.028 \times 10^{-5}$ M pour une force ionique de 0.5M).

Ces légères diminutions de concentration avec la force ionique sont probablement dues à la formation du précipité de sel métallique, $CuCl_{2(s)}$ [9]. Donc L'augmentation de la valeur de

la force ionique n'améliore pas réellement l'élimination du cuivre mais cause la formation du précipité $\text{CuCl}_{2(s)}$ qui fait diminuer sa concentration en solution.

V – 4 – 7 – Comparaison entre les résultats de l'acide citrique et de l'EDTA:

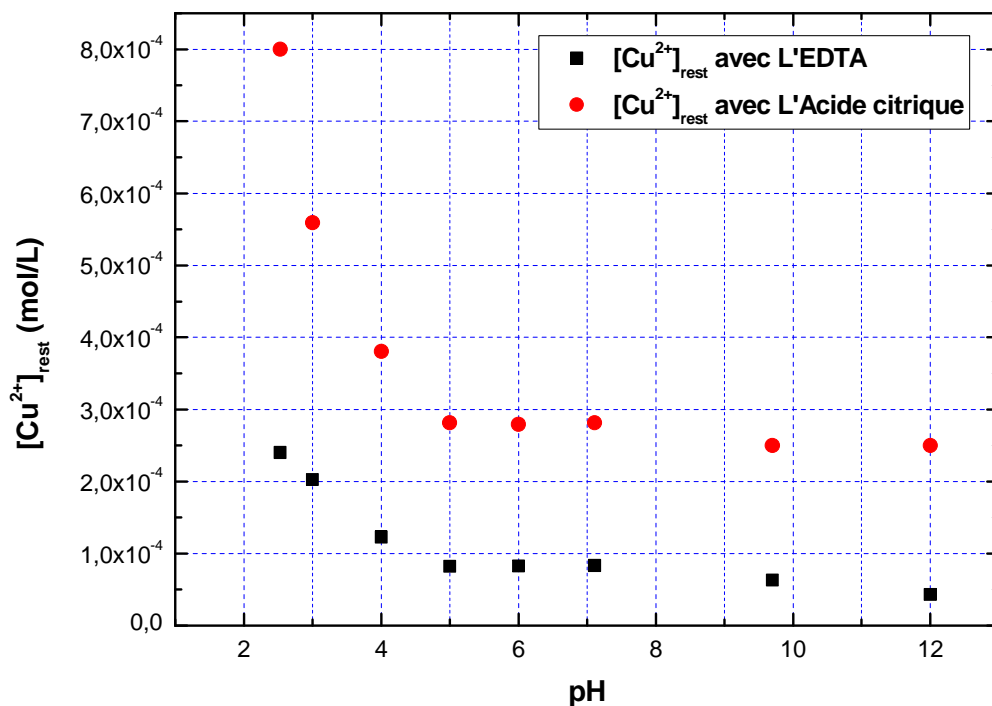


Figure V-22 : comparaison entre les valeurs expérimentales de l'EDTA et l'Acide citrique dans l'élimination du cuivre en fonction du pH.

Pour l'EDTA : (Force ionique $\mu=0.1M$, $[\text{Cu}^{2+}]_0=5.10^{-3} M$, $[\text{Y}^{4-}]_0= 1.4.10^{-2} M$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$,
vitesse d'agitation = 400 tours/min).

Pour l'AC : (Force ionique $\mu=0.5M$, $[\text{Cu}^{2+}]_0=5.10^{-3} M$ / $[\text{L}^{3-}]_0= 1.4.10^{-2} M$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$,
vitesse d'agitation = 400 tours/min).

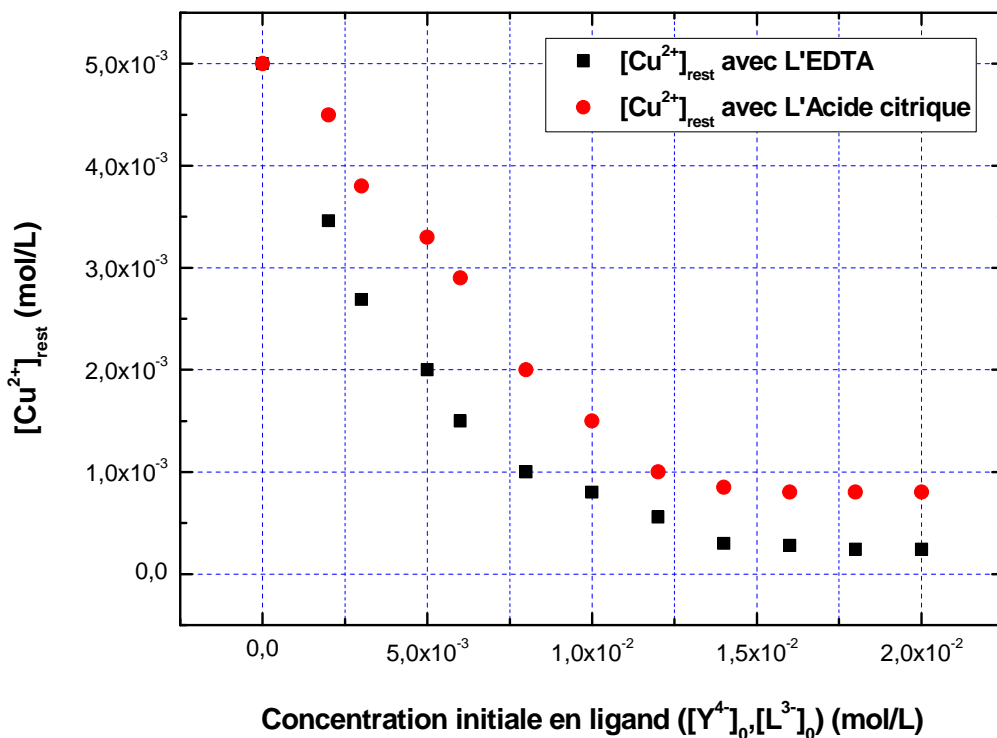


Figure V-23 : comparaison entre l'EDTA et l'Acide citrique dans l'élimination du cuivre en fonction de leurs excès.

Conditions expérimentales Pour l'EDTA : (Force ionique $\mu=0.1M$, $[Cu^{2+}]_0=5.10^{-3} M$, $pH = 2.53$, $T = 23 ^\circ C$, vitesse d'agitation = 400 tours/min).

Conditions expérimentales Pour l'AC : (Force ionique $\mu=0.5M$, $[Cu^{2+}]_0=5.10^{-3} M$, $pH = 2.00$, $T = 23 ^\circ C$, vitesse d'agitation = 400 tours/min).

On remarque clairement d'après les figures expérimentales V-22 et V-23, que les concentrations résiduelles du cuivre obtenues pour l'EDTA sont inférieures à celles obtenues pour l'acide citrique, malgré que ce dernier est à une force ionique de $\mu=0.5 M$ et l'EDTA à $\mu=0.1 M$ (la concentration du cuivre diminue avec la force ionique). On atteint une concentration $[Cu^{2+}]$ minimale = $8 \times 10^{-5} M$ à $pH=5$ pour l'EDTA et $2.8 \times 10^{-4} M$ à $pH=5$ pour l'acide citrique.

Ceci montre que l'EDTA est plus efficace et forme un complexe plus stable que l'acide citrique. Enfaite les agents chélatants comme l'EDTA se comportent à la fois comme échangeurs de cation qui échangent l'hydrogène avec le cation métallique et une base de Lewis qui donne des doublets électroniques, et le résultat de ces deux propriétés sont des

structures octaédriques très stable formés avec les métaux bivalents comme le cuivre. Notons que constante de stabilité de l'EDTA avec le cuivre est: $K_1= 18.8$ à la force ionique $\mu=0.1$ M et celle de l'Acide citrique avec le cuivre est: $K_1= 18$ à la force ionique $\mu=0.5$ M [28].

V – 4 – 8 – Influence de la concentration du perméat sur le rendement de l'ultrafiltration :

Nous supposons que la quantité complexée du cation est retenue par la membrane de l'ultrafiltration, la concentration du perméat c'est donc la concentration du cation libre ou non complexé. Nous avons tracé des courbes montrant l'influence de la concentration du perméat sur le rendement de l'ultrafiltration qui doit être calculé par la formule suivante :

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) .100 \quad (\text{V- 4})$$

Avec : C_0 = concentration en soluté dans la solution.

C_p = concentration en soluté dans le perméat.

a – Cas du ligand EDTA :

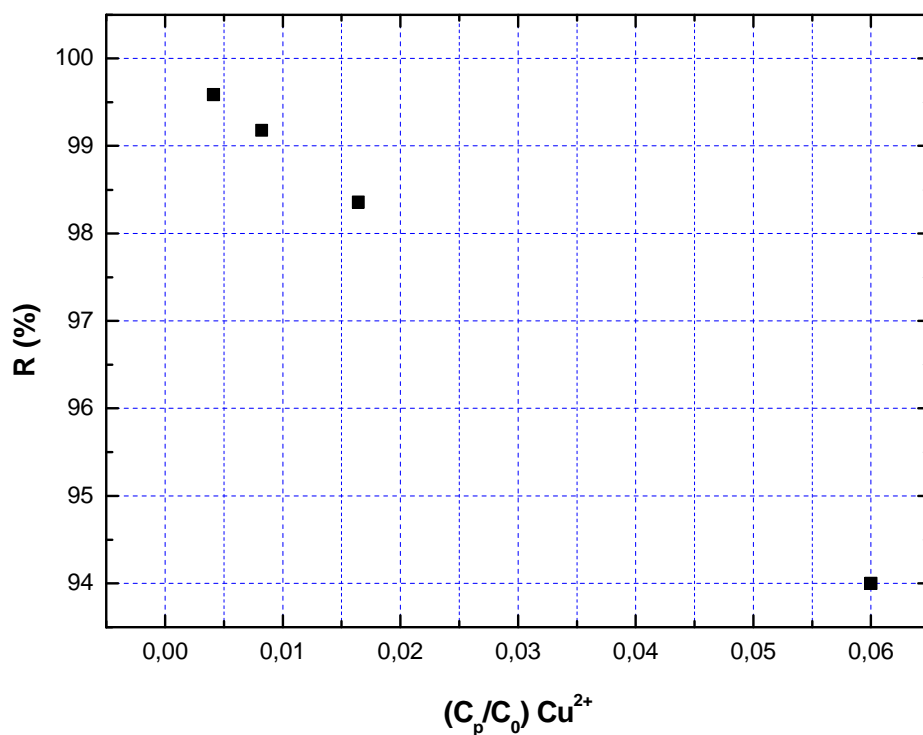


Figure V-24 : Influence de la concentration de Cu^{2+} libre (perméat) sur le rendement d'ultrafiltration (cas du ligand EDTA).

Conditions expérimentales : (Force ionique $\mu=0.1\text{M}$ / $[\text{Cu}^{2+}]_0=5.10^{-3}\text{M}$).

b – Cas du ligand Acide citrique :

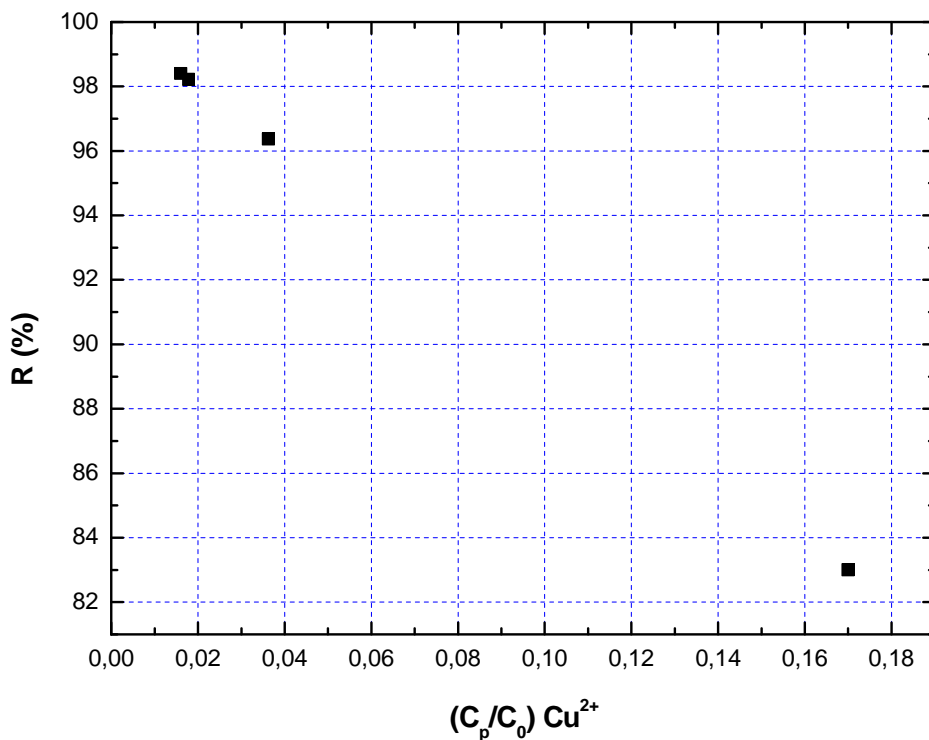


Figure V-25 : Influence de la concentration de Cu^{2+} libre (perméat) sur le rendement d'ultrafiltration (cas du ligand acide citrique).

Conditions expérimentales : (Force ionique $\mu=0.5 \text{ M}$ / $[\text{Cu}^{2+}]_0=5.10^{-3} \text{ M}$).

Les résultats donnés par les figures V-24 et V-25 montrent que si la concentration du perméat diminue, le rendement de l'ultrafiltration augmente, ce qui veut dire qu'un bon rendement de séparation est déduit par une grande partie complexée du cation. Le rendement maximal obtenu après avoir rassemblé toutes les valeurs des paramètres déterminés dans les précédentes expériences (temps de contact, excès de l'agent complexant, pH, température et agitation) est de $R = 99,589 \%$ pour l'EDTA et $R = 98,3944 \%$ pour l'acide citrique.

V – 4 – 9 – Comparaison des rendements d’ultrafiltration obtenus avec les travaux de Pascal Reiller *et al.*, et Hojeong Kim *et al.* :

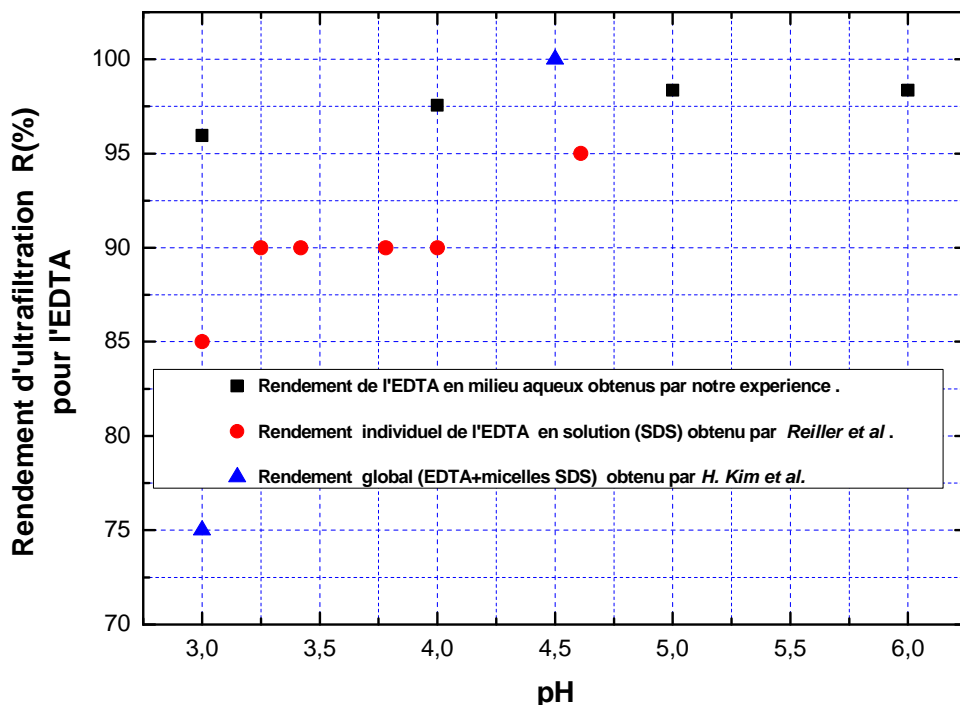


Figure V-26 : Comparaison des rendements d’ultrafiltration obtenus par nos expériences avec les travaux de Pascal Reiller *et al.*, et Hojeong Kim *et al.*, obtenus en solution de tensioactifs (SDS), en fonction du pH après complexation avec l’EDTA [21], [22].

Conditions expérimentales pour nos travaux : (Force ionique $\mu=0.1M$, $[Cu^{2+}]_0=5.10^{-3} M$, $[Y^4]_0=1.4 10^{-2}M$).

Conditions expérimentales pour Pascal Reiller *et al.* : ($[Cu^{2+}]_0=5.10^{-3} M$, $[SDS]=5.10^{-2}M$, $[Y^4]_0=5.10^{-2}M$).

Conditions expérimentales pour Hojeong Kim *et al.* : ($[Cu^{2+}]_0=5.10^{-3} M$, $[SDS]=5.10^{-2}M$).

La Figure V-26, montre la comparaison entre les valeurs des rendements d’ultrafiltration de notre expérience effectuée en milieu aqueux et celles obtenues pour des solutions du tensioactif SDS (dodécylsulfate de sodium). On remarque pour les trois travaux l’augmentation de la valeur du rendement d’ultrafiltration avec le pH et l’existence des écarts est certainement due à l’addition du tensioactif avec une concentration initiale de $5.10^{-2}M$ dans les travaux des deux auteurs. Les micelles (agrégats de particules) formées par les

molécules du tensioactif possèdent des sites de charges négatives qui attirent et fixent les ions métalliques et améliore ainsi la récupération du métal obtenue par l'EDTA [21].

Cette comparaison montre aussi que les rendements obtenus par notre expérience sont compris entre le rendement individuel propre à l'EDTA en présence de l'EDTA obtenu par *Reiller et al* et le rendement amélioré ou global obtenu par le système (EDTA-micelles de l'EDTA), établi par *H. Kim et al*.

Les valeurs des trois rendements restent proches et c'est ce qui prouve que nos résultats sont dans les normes de l'ultrafiltration avec l'EDTA. Notre expérience atteint un rendement optimal de 98,356% pour un pH=5, les expériences de *Reiller et al*. atteignent 95 % pour un pH optimal de 4.61 [22], et les travaux de *H. Kim et al*. atteignent quand à eux presque 100% (séparation presque totale) pour un pH de 4.5 [21].

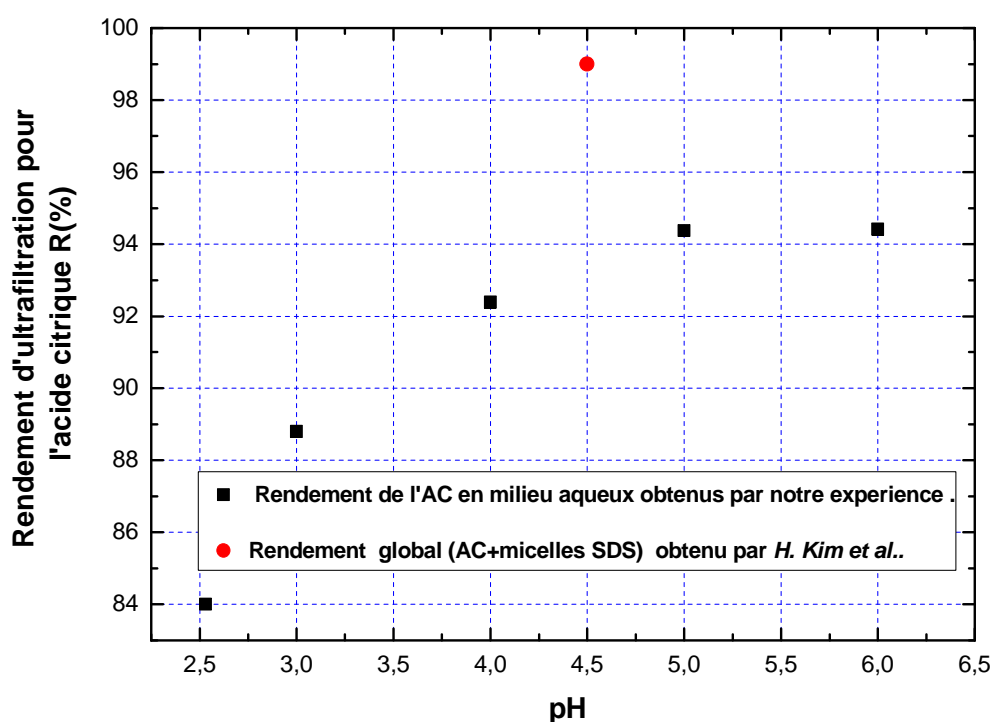


Figure V-27 : Comparaison des rendements d'ultrafiltration obtenus par nos expériences avec les travaux de Hojeong Kim et al, obtenus pour le traitement de solutions de tensioactifs (SDS), en fonction du pH après complexation avec l'acide citrique [21].

Conditions expérimentales pour nos travaux : (Force ionique $\mu=0.5M$, $[Cu^{2+}]_0=5.10^{-3} M$, $[L^{3-}]_0=1.4 10^{-2}M$).

Conditions expérimentales pour Hojeong Kim et al : ($[Cu^{2+}]_0=5.10^{-3} M$, $[SDS]=5.10^{-2}M$).

La comparaison de nos résultats expérimentaux pour l'acide citrique avec les travaux de *H. Kim et al*, montre que ce dernier a obtenu un rendement global du système (Acide citrique-SDS) de presque 99 % à un pH = 4.5 [21], alors que le notre est de 94,372% pour un pH optimal de 5.



CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale :

Le principal objectif de cette étude était de déterminer les meilleures conditions des deux réactions de complexation du cuivre Cu(II) avec l'EDTA et l'acide citrique, à savoir le pH du milieu, la concentration initiale des agents complexants, la température et l'agitation, et ceci pour atteindre les meilleurs rendements de séparation par ultrafiltration de ce métal.

Après avoir consulté de nombreux ouvrages et travaux de recherche effectués en techniques de complexation et d'ultrafiltration, nous avons situé dans une synthèse bibliographique, les problèmes des métaux lourds dans l'environnement et les différents procédés de traitement, puis abordé les méthodes de séparation membranaires et en particulier l'ultrafiltration en insistant sur le couplage complexation-ultrafiltration. Ensuite les études menées sur les notions théoriques des équilibres de complexation nous ont permis de comprendre le comportement des métaux et des agents complexants et la stabilité des différents types de complexes acides et basiques dans le milieu.

Notre étude s'est divisée en deux étapes principales :

Dans la première étape, on a effectué une modélisation des équilibres de complexation des deux réactions, en se basant sur les valeurs des constantes de stabilités des différents composés formés dans le milieu de la réaction, et sur les bilans de masses du métal (Cu(II)) et des deux agents complexants (EDTA et acide citrique). Nous avons ensuite obtenu un système d'équations algébriques non linéaires, dont la résolution numérique avec le logiciel MATLAB 7 nous a donné les résultats suivants :

- La concentration du complexe formé CuY^{2-} augmente avec le pH et atteint un palier maximal dans le domaine de pH [4-10], pour diminuer à nouveau dans le domaine basique à partir de pH=10. Le complexe acide CuHY^- et basique CuOHY^{3-} ne sont pas stables puisqu'ils ne présentent pas de paliers.
- La concentration du complexe CuL^- formé avec l'acide citrique augmente aussi avec le pH et atteint une valeur maximale dans le domaine de pH [3-11], puis diminue à nouveau à partir de pH=11. Les deux formes acides CuHL et $\text{CuH}_3\text{L}^{2+}$ ne sont pas stables puisqu'elles ne présentent pas aussi de paliers.

- Le cuivre (II) donne naissance à trois complexes basiques, Deux mononucléaires (CuOH^+ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$) et un complexe dinucléaire ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2$) et leurs concentrations augmentent avec le pH et deviennent non négligeables dans le domaine basique.
- Les variations des constantes conditionnelles qui prennent en compte les réactions parasites ou secondaires (équilibres acido-basiques des deux ligands et réactions de formation des complexes basiques du cuivre $\text{Cu}(\text{OH})^+$ et $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$), donnent des valeurs optimales à pH=6 pour la formation du complexe CuY^{2-} et à pH=5 pour le complexe CuL^- , ce qui prouve que la meilleure stabilité pour ces complexes est obtenue dans le domaine légèrement acide.
- La concentration du cuivre Cu(II) diminue avec l'augmentation des concentrations initiales des deux ligands, jusqu'à atteindre un palier dans lequel la variation devient faible ou presque négligeable. Pour une concentration initiale de cuivre de $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, La concentration excessive minimale de l'EDTA est de $[\text{Y}^{4-}]_0 = 10^{-2} \text{M}$ à pH =2.53 et celle de l'acide citrique est $[\text{L}^{3-}]_0 = 6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ à pH=2.00.

La deuxième étape est une étude expérimentale dans laquelle l'analyse de la quantité restante de Cu^{2+} a été effectuée par dosage complexométrique avec l'EDTA en présence de l'indicateur métallochrome NET (noir ériochrome T) pour les réactions de complexation du cuivre avec l'EDTA, et par absorption UV-visible pour la réaction de complexation du cuivre avec l'acide citrique. Cette étude montre que l'élimination sera plus importante pour la cation Cu^{2+} :

- Si les concentrations des ligands augmentent,
- Si la température du milieu augmente,
- Si la vitesse d'agitation augmente,

La concentration résiduelle du cuivre diminue aussi avec l'augmentation du pH puis devient constante dans le domaine de pH [5-7], ensuite elle diminue à nouveau mais faiblement dans le domaine basique à cause de la formation du précipité $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ qui est déjà visible à partir de pH=9.

Bien que la concentration résiduelle du cuivre diminue avec l'augmentation de la température (meilleure élimination à $T=66^\circ\text{C}$), 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 d'une concentration initiale de cuivre de $[\text{Cu}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, sont donc :

- temps de contact= 20 min, $[\text{Y}^{4-}]_0 = 1.4 \cdot 10^{-2}\text{M}$, $\text{pH}=5$, $T=23^{\circ}\text{C}$ et vitesse d'agitation = 1000 tours / min pour l'EDTA à une force ionique $\mu=0.1\text{M}$.
- temps de contact=15 min, $[\text{L}^{3-}]_0 = 1.4 \cdot 10^{-2}\text{M}$, $\text{pH}=5$, $T=23^{\circ}\text{C}$ et vitesse d'agitation = 800 tours / min pour l'acide citrique à une force ionique $\mu=0.5\text{M}$.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés a montré de faibles écarts avec des précisions acceptables. Les rendements d'ultrafiltration ont été tracés en fonction de la concentration du perméat (cation libre) en supposant que la quantité du cation complexée est retenue par la membrane. Les rendements d'ultrafiltration atteints sont de $R = 99,589\%$ pour l'EDTA et $R= 98,3944\%$ pour l'acide citrique, avec des concentrations résiduelles minimales du cuivre de $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{rest}}=2.157 \times 10^{-5}\text{M}$ pour l'EDTA et $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{rest}} = 8.028 \times 10^{-5}\text{M}$ pour l'acide citrique.

Les rendements d'ultrafiltration obtenus ont été comparés avec les travaux de Hojeong Kim et *al.* et ceux de Reiller et *al.* et cette comparaison a montré que nos résultats étaient bien dans les normes puisqu'ils étaient proches des valeurs des deux auteurs.



ANNEXES



ANNEXE A

Tableau A-1 : Constantes de stabilité des complexes métalliques avec les ions hydroxyde [28],[33].

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				
Tl⁺	0	0.8				
Tl³⁺	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 l'acide citrique [9], [28].

Ion métallique	Complexe	Constituant	Force ionique	log K_{stab}
H⁺	HL	H + L		6.40
	H ₂ L	H+HL	0.5	4.76
	H ₃ L	H+H ₂ L	0.5	3.13
Al³⁺	AlHL	Al +HL	0.5	7.0
	AlL	Al+L	0.5	20.0
	AlOHL	Al+OH+L	0.5	30.6
Ba²⁺	BaHL	Ba+HL	0.5	2.4
Be²⁺	BeH ₃ L	Be + 2H + HL	0.5	11.7
	BeH ₂ L	Be + H + HL	0.5	8.0
	BeHL	Be+HL	0.5	4.3
Ca²⁺	CaH ₃ L	Ca + 2H + HL	0.5	10.9
	CaH ₂ L	Ca + H + HL	0.5	8.4
	CaHL	Ca + HL	0.5	3.5
Cd²⁺	CdH ₂ L	Cd + H + HL	0.5	7.9
	CdHL	Cd + HL	0.5	4.0
	CdL	Cd + L	0.5	11.3
Co²⁺	CoH ₂ L	Co + H + HL	0.5	8.9
	CoHL	Co + HL	0.5	4.4
	CoL	Co + L	0.5	12.5
Cu²⁺	CuH ₃ L	Cu + 2H + HL	0.5	12.0
	CuHL	Cu + HL	0.5	6.1
	CuL	Cu + L	0.5	18
Fe²⁺	FeH ₂ L	Fe + H + HL	0.5	7.3
	FeHL	Fe + HL	0.5	3.1
	FeL	Fe + L	0.5	15.5
Fe³⁺	FeH ₂ L	Fe + H + HL	0.5	12.2
	FeHL	Fe + HL	0.5	10.9
	FeL	Fe + L	0.5	25.0
Mg²⁺	MgH ₂ L	Mg + H + HL	0.5	7.1
	MgHL	Mg+HL	0.5	2.8
Mn²⁺	MnH ₂ L	Mn + H + HL	0.5	8.0
	MnHL	Mn + HL	0.5	3.4
Ni²⁺	NiH ₂ L	Ni + H + HL	0.5	9.0
	NiHL	Ni + HL	0.5	4.8
	NiL	Ni+L	0.5	14.3
Pb²⁺	PbH ₂ L	Pb + H + HL	0.5	11.2
	PbHL	Pb + HL	0.5	5.2
	PbL	Pb+L	0.5	12.3
Ra²⁺	RaHL	Ra + HL	0.5	2.1
Sr²⁺	SrHL	Sr + HL	0.5	2.8
UO₂²⁺	UO ₂ HL	UO ₂ + HL	0.5	8.2
	UO ₂ (HL) ₂	UO ₂ + 2HL	0.5	10.8
Mg²⁺	ZnH ₂ L	Zn + H + HL	0.5	8.7
	ZnHL	Zn + HL	0.5	4.5
	ZnL	Zn + L	0.5	11.4

**Tableau A-3 : Constantes de stabilité des complexes métalliques avec quelques aminoacides
(à $\mu = 0.1M$ et $T=20^\circ C$)[28].**

<i>Logarithmes des constantes</i>										
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	
Hf 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	
Mg 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-3 (suite)

Logarithmes des constantes

Ion	EGTA		HEDTA		NTA		
	K_{MHL}^H	K_{ML}	K_{ML}	K_{MOHL}^{OH}	K_{ML}	K_{MOHL}^{OH}	$K_{M_2L}^M$
Al³⁺						8,5	6,0
Ba²⁺	5,47	8,4	6,2		4,8		
Ca²⁺	3,8	11,0	8,0		6,4		
Ce³⁺					10,1		4,4
Cd²⁺	3,5	15,6	13,0		10,1		
Co²⁺		12,3	14,4		10,6		
Cu²⁺	4,4	17	17,4		12,7	4,7	3,6
Fe²⁺			12,2	5,0	8,8	3,4	
Fe³⁺			19,8	10,1	15,9	9,9	8,4
Hj²⁺	3,0	23,2	20,1		12,7	8,6	
In³⁺					15		9,6
La³⁺		15,6	13,22		10,4		7,7
Mj²⁺	7,7	5,2	5,2		5,4		
Mn²⁺	5,0	11,5	10,7		7,4		
Ni²⁺	6,0	12,0	17,0		11,3		4,5
Pb²⁺	5,3	13,0	15,5		11,8		
Sr²⁺	5,4	8,5	6,8		5,0		
Th⁴⁺				8,6			
Y³⁺					11,4		9,0
Zn²⁺	5,2	12,8	14,5		10,5		

Tableau A-4 : Produits de solubilité des sels métalliques peu solubles du cuivre (I) et (II)
 (à $\mu = 0.1M$ et $T=20^\circ C$) [28].

Sel	- log K_s	
	$\mu = 0$	$\mu = 0.1$ (ou autre valeur signalée)
Cuivre, Cu^I		
CuOH		14, var.
CuSCN		12,7 var.
CuCl	6,73	6,5
CuBr	8,28	8,0
CuI	11,96	11,7
Cuivre, Cu^{II}		
Cu(OH) ₂	18,59	18,2
Cu(OH) ₂ (CuO)	19,66	19,3
CuCrO ₄	5,44	4,6
Cu ₂ [Fe(CN) ₆]		15,9, var.
CuCO ₃	9,63	8,8
Cu ₂ P ₂ O ₇		15,1, var.
Cu ₃ (AsO ₄) ₂		35,1
CuS	35,2	34,4
Cu(IO ₃) ₂	7,13	6,5
CuC ₂ O ₄	7,54	6,7
Cu (oxinate) ₂	29,7	29,1

Tableau A-5 : Logarithmes de $\alpha_{L(H)}$ pour quelques anions aminocarboxyliques [28].

pH	Glycine	Acide Iminodi- acétique	DCTA	DTPA	EDTA	EGTA	HEDTA	NTA
0	12.1	12.2	24.1	28.4	21.4	23.3	17.9	14.4
1	10.1	10.2	20.1	23.5	17.4	19.3	15.0	11.4
2	8.3	8.3	16.2	18.8	13.7	15.6	12.0	8.7
3	6.8	6.7	12.8	14.9	10.8	12.7	9.4	7.0
4	5.7	5.5	10.1	11.8	8.6	10.5	7.2	5.8
5	4.7	4.5	8.0	9.3	6.6	8.5	5.3	4.8
6	3.7	3.5	6.2	7.3	4.8	6.5	3.9	3.8
7	2.7	2.5	4.9	5.3	3.4	4.5	2.8	2.8
8	1.7	1.5	3.8	3.3	2.3	2.5	1.8	1.8
9	0.7	0.6	2.8	1.7	1.4	0.9	0.9	0.9
10	0.2	0.1	1.8	0.7	0.5	0.1	0.2	0.2
11			0.9	0.1	0.1			
12			0.2					
Constantes utilisées $\mu = 0.1$								
log K₁	9.66	9.46	11.78	10.56	10.34	9.54	9.81	9.81
log K₂	2.47	2.73	6.20	8.69	6.24	8.93	5.41	2.57
log K₃			3.60	4.37	2.75	2.73	2.72	1.97
log K₄			2.51	2.87	2.07	2.08		
log K₅				1.94				

Tableau A-6 : Logarithmes des valeurs de $\alpha_{M(L)}$ du Cuivre(II) avec divers coordinats (à $\mu=0.1M$ et $T=20^{\circ}C$)[28].

Ion métallique et coordinat	Concentration	μ	pH															
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Hydroxyde		0,1										0,2	0,8	1,7	2,7	3,7	4,7	5,7
Tetren	0,1	0,1			2,8	6,3	9,4	12,0	14,8	17,6	20,3	22,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3	23,3
EDTA	0,1	0,5		1,9	4,6	6,8	8,7	10,7	12,5	13,9	15,0	16,0	16,8	17,3	18,0	18,9	18,9	18,9
	0,01	0,1		1,5	4,2	6,3	8,2	10,2	12,0	13,4	14,5	15,5	16,3	16,8	17,5	18,4	18,4	18,4
DCTA	0,01	0,1		1,5	4,4	6,9	9,2	11,3	13,1	14,4	15,5	16,5	17,5	18,4	19,1	19,3	19,3	19,3
Trien	0,1	0,1			0,1	2,6	5,4	8,4	11,3	13,9	16,1	17,9	19,1	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4
Den	0,1	0,1				0,5	3,2	5,7	7,8	9,8	12,9	16,5	18,7	19,3	19,3	19,3	19,3	19,3
DTPA	0,01	0,1			2,8	5,7	7,8	9,5	11,2	13,2	15,1	16,7	17,8	18,4	18,5	18,5	18,5	18,5
Phénanthroline	0,01	0,1	2,1	3,5	5,9	8,8	11,8	13,9	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8	14,8
Tren	0,1	0,1					1,1	4,1	7,1	10,1	13,0	15,6	17,1	17,7	17,8	17,8	17,8	17,8
TEA	0,1	0,1					0,1	0,7	1,9	3,7	6,0	8,1	10,1	12,3	15,0	17,9	20,9	20,9
EGTA	0,01	0,1		0,1	1,8	3,7	5,1	6,5	8,5	10,5	12,5	14,1	14,9	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Sulfo-salicylate	0,1	0,1				0,2	1,0	2,0	3,4	5,3	7,3	9,3	11,3	13,1	14,3	14,5	14,5	14,5
Citrate	0,1	0,5			0,2	0,8	2,9	5,1	6,7	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0	15,0	15,0
NTA	0,1	0,5		0,3	2,6	4,3	5,5	6,5	7,5	8,8	10,5	12,3	13,9	14,1	14,3	15,1	16,1	16,1
	0,01	0,1		0,1	2,0	3,7	4,9	5,9	6,8	7,9	9,1	10,6	12,0	12,6	13,4	14,4	15,4	15,4
Picolate	0,1	0,1	2,4	4,4	6,4	8,4	10,4	12,0	12,8	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0
Ammoniac	1	0,1						0,2	1,2	3,6	7,1	10,6	12,2	12,7	12,7	12,7	12,7	12,7
	0,1	0,1							0,2	1,2	3,6	6,7	8,2	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6
	0,01	0,1								0,2	1,2	3,3	4,5	4,9	4,9	5,1	5,8	5,8
Acétyl-acétonate	0,01	0,1				0,3	1,2	2,8	4,7	6,7	8,5	9,9	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3
Pyrophosphate	0,1	1					0,1	1,1	2,8	4,3	5,9	6,8	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Oxalate	0,1	0,5	0,5	1,1	3,1	4,9	6,3	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9
Tartrate	0,1	1			0,1	1,0	2,5	3,1	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,3	3,8	4,7	4,7	4,7
Acétate	0,1	1					0,3	0,9	1,1	1,1	1,1	1,3	1,8	2,7	3,7	4,7	4,7	4,7

Tableau A-7 : Logarithmes des Constantes conditionnelles des complexes métal-EDTA. (à $\mu=0.1M$ et $T=20^{\circ}C$)[28].

Métal	pH															
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Ag					0,7	1,7	2,8	3,9	5,0	5,9	6,8	7,1	6,8	5,0	2,2	
Al			3,0	5,4	7,5	9,6	10,4	8,5	6,6	4,5	2,4					
Ba						1,3	3,0	4,4	5,5	6,4	7,3	7,7	7,8	7,7	7,3	
Bi	1,4	5,3	8,6	10,6	11,8	12,8	13,6	14,0	14,1	14,0	13,9	13,3	12,4	11,4	10,4	
Ca					2,2	4,1	5,9	7,3	8,4	9,3	10,2	10,6	10,7	10,4	9,7	
Cd		1,0	3,8	6,0	7,9	9,9	11,7	13,1	14,2	15,0	15,5	14,4	12,0	8,4	4,5	
Co		1,0	3,7	5,9	7,8	9,7	11,5	12,9	13,9	14,5	14,7	14,0	12,1			
Cu		3,4	6,1	8,3	10,2	12,2	14,0	15,4	16,3	16,6	16,6	16,1	15,7	15,6	15,6	
Fe^{II}			1,5	3,7	5,7	7,7	9,5	10,9	12,0	12,8	13,2	12,7	11,8	10,8	9,8	
Fe^{III}	5,1	8,2	11,5	13,9	14,7	14,8	14,6	14,1	13,7	13,6	14,0	14,3	14,4	14,4	14,4	
Hg^{II}	3,5	6,5	9,2	11,1	11,3	11,3	11,1	10,5	9,6	8,8	8,4	7,7	6,8	5,8	4,8	
La			1,7	4,6	6,8	8,8	10,6	12,0	13,1	14,0	14,6	14,3	13,5	12,5	11,5	
Mg						2,1	3,9	5,3	6,4	7,3	8,2	8,5	8,2	7,4		
Mn			1,4	3,6	5,5	7,4	9,2	10,6	11,7	12,6	13,4	13,4	12,6	11,6	10,6	
Ni		3,4	6,1	8,2	10,1	12,0	13,8	15,2	16,3	17,1	17,4	16,9				
Pb		2,4	5,2	7,4	9,4	11,4	13,2	14,5	15,2	15,2	14,8	13,9	10,6	7,6	4,6	
Sr						2,0	3,8	5,2	6,3	7,2	8,1	8,5	8,6	8,5	8,0	
Th	1,8	5,8	9,5	12,4	14,5	15,8	16,7	17,4	18,2	19,1	20,0	20,4	20,5	20,5	20,5	
Zn		1,1	3,8	6,0	7,9	9,9	11,7	13,1	14,2	14,9	13,6	11,0	8,0	4,7	1,0	
log $\alpha_{Y(H)}$	21,4	17,4	13,7	10,8	8,6	6,6	4,8	3,4	2,3	1,4	0,5	0,1	0	0	0	

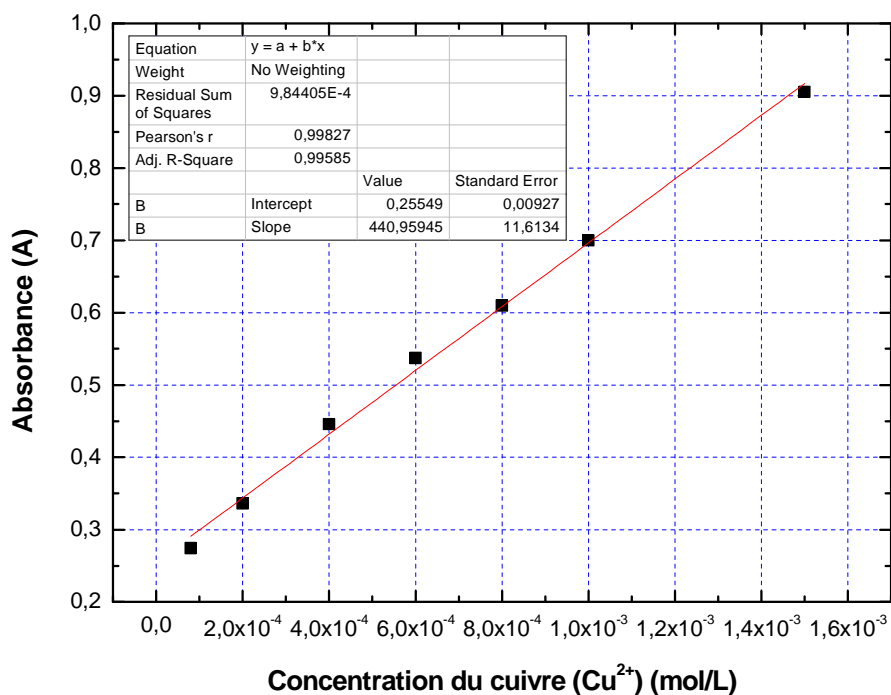


Figure A-1 : Courbe d'étalonnage de l'absorption du sulfate de cuivre (CuSO_4) en UV-visible pour les faibles concentrations ($[\text{Cu}^{2+}] < 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) (à $\lambda = 226 \text{ nm}$).

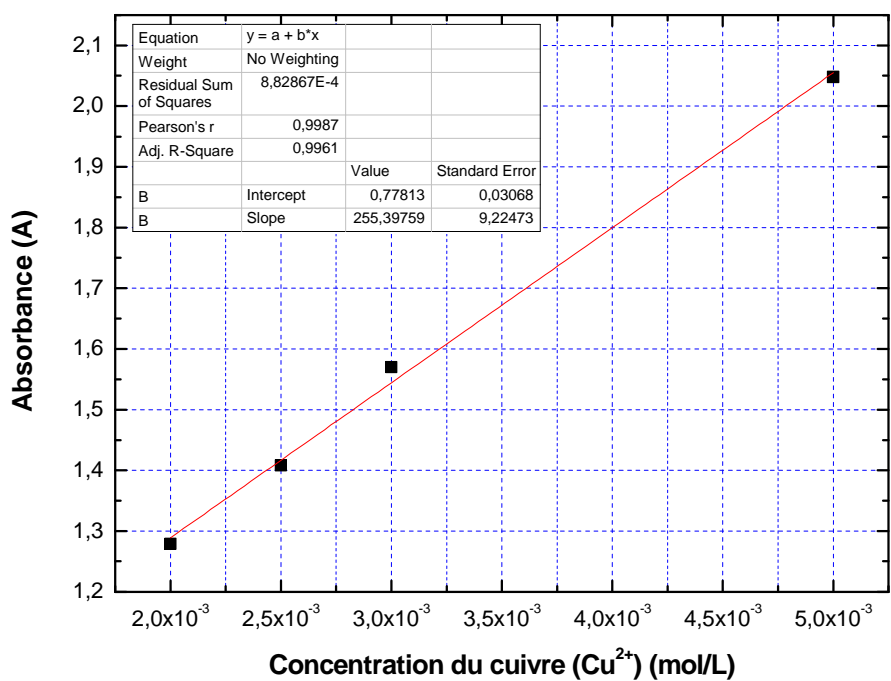


Figure A-2 : Courbe d'étalonnage de l'absorption du sulfate de cuivre (CuSO_4) en UV-visible pour les grandes concentrations ($[\text{Cu}^{2+}] > 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) (à $\lambda = 226 \text{ nm}$).

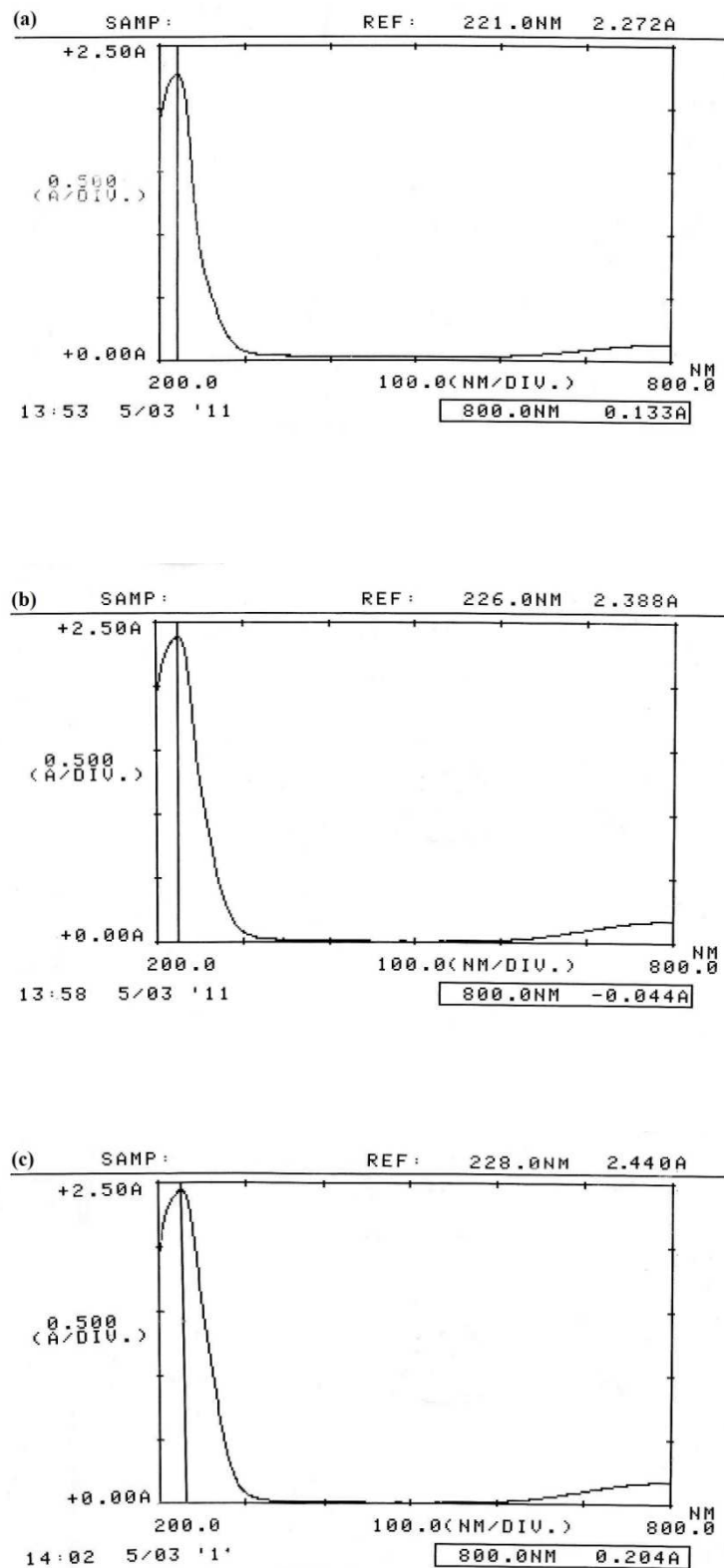


Figure A-3 : Spectres d'absorption UV-visible du sulfate de cuivre (CuSO_4) à pH=5

((a)- $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$, (b)- $[\text{Cu}^{2+}] = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, (c)- $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$).

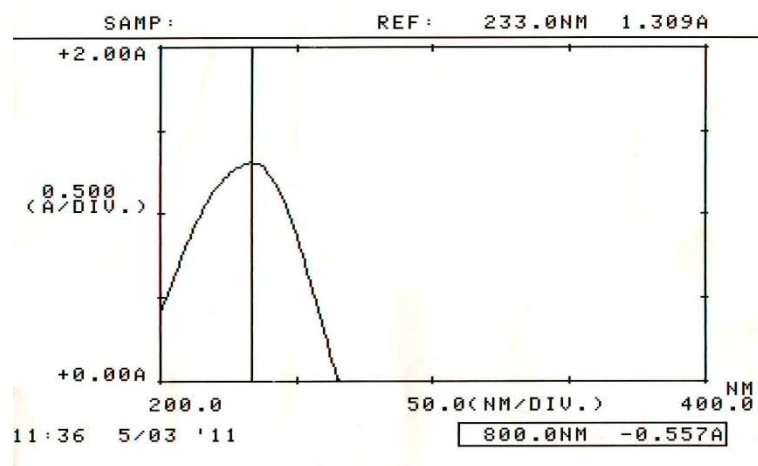


Figure A-4 : Spectre d'absorption UV-visible du complexe Cu-acide citrique à pH=2.00.



ANNEXE B

Tableau B-1: propriétés physico-chimiques de l'acide citrique ($C_6H_8O_7$) [9].

Général

Nom IUPAC	acide 2-hydroxypropane-1,2,3 tricarboxylique.
Synonymes	acide 3-carboxy-3-hydroxypentanedioïque.
Apparence	cristaux incolores. (anhydre). cristaux blancs, faiblement déliquescents (monohydrate).

Propriétés Chimiques

Formule Brute	$C_6H_8O_7$.
Masse Molaire	192,1235 $g \cdot mol^{-1}$ 210.14 $g \cdot mol^{-1}$ (monohydrate)
pKa	C 37,51 %, H 4,2 %, O 58,29 %, 3,13 4,76 6,40

Propriétés physiques

T° fusion	426 K (153 °C)
T° ébullition	Se décompose au-dessous du point d'ébullition à 175 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau 592 $g \cdot l^{-1}$ à 20°C. Soluble dans l'éther, l'acétate d'éthyle; insoluble dans le benzène, le chloroforme. Soluble dans l'éthanol (383 $g \cdot l^{-1}$ à 25 °C).
Masse volumique	1,665 $g \cdot cm^{-3}$ (20 °C)
T° d'auto-inflammation	1 010 °C
Point d'éclair	100 °C
Limites d'explosivité dans l'air	0,28–2,29 % vol

Tableau B-2 : propriétés physico-chimiques du sel disodique de l'EDTA (Éthylène Diamine Tétra Acétique) [9].

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 B-3 : propriétés physico-chimiques du sulfate de cuivre (CuSO_4) [9].

Général

Nom IUPAC	Sulfate de cuivre (II).
Synonymes	Couperose Sulfate cuprique
Apparence	cristaux blancs hygroscopiques. (anhydre). solide bleu de forme variable. (pentahydrate).

Propriétés chimiques

Formule Brute	CuSO_4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (hydraté)
Masse Molaire	$159,609 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ Cu 39,81 %, O 40,1 %, S 20,09 %, $249,6 \text{ g/mol}$ (pentahydrate)

Propriétés physiques

T° fusion	(décomposition) : $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (pentahydrate)
T°ébullition	Se décompose au-dessous du point d'ébullition à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (anhydre).
Solubilité	dans l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$: $203 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ (anhydre). dans l'eau à $0 \text{ }^\circ\text{C}$: $317 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ (pentahydrate).
Masse volumique	$3,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (anhydre). $2,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (pentahydrate).

Tableau B-4: propriétés physico-chimiques du cyclohexane (C₆H₁₂) [9].

Général

Nom IUPAC	Cyclohexane.
Apparence	liquide incolore

Propriétés Chimiques

Formule Brute	C ₆ H ₁₂ .
Masse Molaire	84,1595 g·mol ⁻¹ C 85,63 %, H 14,37 %

Propriétés physiques

T° fusion	6,47 °C
T° ébullition	80,75 °C
Solubilité	<p>dans l'eau : nulle, Sol. dans l'alcool, l'éther, l'acétone; Miscible avec l'huile d'olive; 100 ml de méthanol dissout 57 g à 20 °C</p>
Masse volumique	0,7786 g·cm ⁻³
T° d'auto-inflammation	260 °C
Point d'éclair	-18 °C (coupelle fermée)
Limites d'explosivité dans l'air	1,3–8,4 % vol
Pression de vapeur saturante	à 20 °C : 12,7 kPa
Viscosité dynamique	0,98 mPa·s à 20 °C
Point Critique	280,3 °C, 40,7 bar

Tableau B-5: propriétés physico-chimiques de l'hydroxyde de sodium (soude) (NaOH) [9].

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 B-6: propriétés physico-chimiques du Chlorure de sodium (NaCl) [9].

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 B-7 : propriétés physiques et atomiques du cuivre bivalent (Cu (II)) [9].

Informations Générales	
Symbole, Numéro atomique	Cu, 29
Série chimique	Métaux de transition
Groupe, Période, Bloc	11, 4, d
Dureté	3
Couleur	Orange cuivré, métallique
Masse volumique	8.96 g/cm ³ à 20°C
Propriétés atomiques	
Masse atomique	63,546 ± 0,003 u
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Rayon atomique (Van Der Waals)	140 pm
État(s) d'oxydation	2, 1
Isotopes	2 isotopes stables ; ⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu
Propriétés physiques	
Température de fusion	1 084,62 °C
Température d'ébullition	2 562 °C
Rayon ionique	0.096nm (+1) ; 0.069(+3)
Energie de première ionisation	743.5 kJ/mol
Energie de deuxième ionisation	1946kJ/mol
Potentiel standard	+0.522V (Cu ⁺ / Cu) ; +0.345V (Cu ²⁺ /Cu)



BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1]- DJAMAL-EDDINE AKRETCHE, metals removal from industrial effluents, water purification and management, Springer, Oviedo, 2009.
- [2]- CLAUD BLIEFERT, ROBERT PERRAUD, Chimie de l'environnement. Air, Eau, Sol, Déchets, De Boeck & lacier, Bruxelles, 2001.
- [3]- F.EDELIN, Tribune de l'eau : élimination des métaux lourds [N°5], septembre-octobre 1993.
- [4]- 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.
- [5]- M. CHIKHI MUSTAPHA, Thèse de fin d'étude : traitement des eaux chromates au niveau du complexe, pelles et grues de Ain Smara (CPG), par adsorption, couplage complexation adsorption et extraction, Université Mentouri. Constantine, 2007.
- [6]- ARRIS SIHEM, Thèse de Doctorat : Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales, Université Mentouri. Constantine, 2008.
- [7]- DOMINIQUE LISON, ROBERT LAUWERYS, Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 5^{ème} édition, MASSON, 2007.
- [8]- ROBERT R. LAUWERYS, Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 4^{ème} édition, Paris, 2003.
- [9]- Wikipédia, L'encyclopédie libre, Articles : Mercure, plomb, Chrome, et acide citrique, <http://fr.wikipedia.org>.
- [10]- F.EDELIN, Tribune de l'eau : Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, [N°1], janvier-février 1993.

- [11]- 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.
- [12]- P. DRISCOLL, Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal, Water Environment Federation, Manual of Practice No.FD-3, Third Edition, Alexandria, USA, 2008.
- [13]- NEUTRALAC, portail du groupe Lohist, Eaux usées et traitement des boues, <http://www.neutralac.com/fr/eaux-usees-precipitation-metaux.html>.
- [14]- REMY GHIDOSSIA, DAMIEN VEYRETA et PHILIPPE MOULINB, Estimation des pertes de charges dans des fibres creuses : Production d'eau potable par ultrafiltration, *17^{ème} Congrès Français de Mécanique, Troyes, Septembre 2005*.
- [15]- GREGORIO CRINI, PIERRE-MARIE BADOT, ÉRIC GUIBAL, Chitine et chitosane: Du biopolymère à l'application, Presse Universitaire du franche comté, 2009.
- [16]- TACKESHI MATSUURA, Synthetic membranes and membrane separation processes, CRC Press, 1993.
- [17]- GRÉGORIO CRINI, PIERRE-MARIE BADOT, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, biosorption et oxydation chimique. Presse Universitaire du franche comté, 2007.
- [18]- LEOS J.ZEMAN, ANDREW L.ZIDNEY, Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and applications, Marcel Dekker, 1996, New York.
- [19]- DEGRÉMONT .SA , Mémento Technique de l'eau, Lavoisier Tec &Doc, 2005.
- [20]- JEAN-MARC BERLAND ET CATHERINE JUERY, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Office International de l'Eau SNIDE, Paris, Décembre 2002,
- [21]- HOJEONG KIM, KITAE BAEK, JULIA LEE, JAVED IQBAL, JI-WON YANG ,Comparaison of separation methods of Heavy metal from surfactant micellar solutions for the recovery of surfactant, *Desalination* 191, pp186-192, ELSEVIER, 2006.

- [22]- PASCAL REILLER, DANIEL LEMORDANT, AMOR HAFIANE, CHRISTOPHE MOULIN, AND CATHERINE BEAUCAIRE , Extraction and release of metal ions by Micellar-Enhanced Ultrafiltration: Influence of complexation and pH, *Journal of Colloid and interface science*177, ARTICLE NO.0066, pp519-527, Academic Press, 1996.
- [23]- S.PETROV, V.NENOV. Removal and recovery of Copper from wastewater by a complexation-Ultrafiltration process, *Desalination*162, pp201-209, ELSEVIER, 2004.
- [24]- RAFFAELE MOLINARI, SAVERIO GALLO, PIETRO ARGURIO, Metal ions removal from wastewater or washing water from contaminated soil by Ultrafiltration-complexation, *Water Research* 38, pp593-600, ELSEVIER, 2003.
- [25]- A.ALPA TOVA, S.VERBYCH, M.BRYK, R.NIGMATULLIN, N.HILAL, Ultrafiltration of water containing natural organic matter: Heavy metal removing in the hybrid complexation-Ultrafiltration process, *Separation and purification Technologies* 40, pp155-162, ELSEVIER, 2004.
- [26]- CORNELIU COJOCARU, GRAZYNA ZAKRZEWSKA-TRZNADEL, AGNIESZKA JAWORSKA, 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*169, pp599-609, ELSEVIER, 2009.
- [27]- KATARINA TRIVUNAC, SLAVICA STEVANOVIC, Removal of heavy metal ions from water by complexation-assisted Ultrafiltration, *CHEMOSPHERE*, pp1-6, ELSEVIER, 2005.
- [28]- A.RINGBOM, *Les complexes en chimie analytique*, 1967, Dunod, Paris.
- [29]- VERNON L. SNOEYINK, DAVID JENKINS, *Water Chemistry*, 1980, JOHN WILEY & SONS, New York.
- [30]- NEDJAR. ZOHIR, METERFI SOUAD, KHELFAOUI AMEL , *Thèse de fin d'étude : Etude de la complexation de quelques métaux lourds en vue de leur élimination par Ultrafiltration.* Université Mentouri Constantine, 2001.

- [31]- JEAN-LOUIS BURGOT , Chimie analytique et équilibres ioniques, 2006, édition médicale internationale et Tec & Doc Lavoisier,Paris.
- [32]- A.SKOOG, H.OVER, DONALD, M.WEST, F.JAMES HOLLER, Chimie analytique,1997, De Boeck Université.
- [33]- 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.
- [34]- J, Y.GAL. , Etude analytique des réactions chimiques dans l'eau. , 1980, Dunod , Paris.
- [35]- FRANCIS ROUESSAC, ANNICK ROUESSAC, Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6^e édition, Dunod, Paris, 2004.
- [36]- Processus de vieillissement photochimique,
<http://membres.multimania.fr/monneylaurent/webbox.html>.
- [37]- De la Thermodynamique aux Procédés : concepts et simulations,
http://nte.mines-albi.fr/ThermoPro/co/uc_LoiVantHoff.html.

Résumé :

L'ultrafiltration est considérée comme un filtre moléculaire bien adapté à la séparation des grosses molécules. Mais elle reste inefficace dans la séparation des cations métalliques à cause de leurs faibles tailles. Pour cela la solution mise en considération pour dépasser 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.

Dans ce présent travail on s'intéresse tout particulièrement à la complexation du cuivre (II) avec les deux ligands, EDTA et l'acide citrique. Le but principal de l'étude est l'optimisation des conditions de complexation du métal avec ces deux ligands ; à savoir le pH, la concentration initiale du ligand, la température et la vitesse d'agitation et ceci dans le but d'obtenir les meilleurs rendements de séparation du métal par ultrafiltration. L'étude est passée par deux étapes :

La première consiste en une modélisation des deux réactions de complexation. Les résultats obtenus pour une concentration initiale du cuivre $[Cu^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ M, ont montré que le complexe Cu-EDTA atteint une concentration maximale et la meilleure stabilité dans le domaine du pH [4-10]. Le complexe Cu-Acide citrique donne quand à lui la meilleure stabilité dans le domaine de pH [3-11]. Le calcul de la constante conditionnelle qui tient compte l'influence des réactions parasites dans le milieu a montré un optimum à pH=6 pour l'EDTA et pH=5 pour l'acide citrique.

La deuxième étape est celle de l'étude expérimentale qui montre que les concentrations résiduelles de cuivre diminuent avec l'augmentation de la concentration des agents complexants, avec l'augmentation du pH ainsi qu'avec l'augmentation de la température et la vitesse d'agitation. Les concentrations résiduelles de cuivre obtenues par l'expérience sont : $[Cu^{2+}] = 2.157 \times 10^{-5}$ M pour l'EDTA et $[Cu^{2+}] = 8.028 \times 10^{-5}$ M pour l'acide citrique. Les rendements d'ultrafiltration atteints dans le calcul en utilisant les résultats expérimentaux de la complexation sont de $R = 99,589$ % pour l'EDTA et $R = 98,3944$ % pour l'acide citrique.

Mots clés : Ultrafiltration, Complexation, Cuivre (II), EDTA, Acide citrique, MATLAB.