



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement et de la Recherche Scientifique
Université Dr Moulay Tahar de Saïda
Faculté des Sciences et Technologies



Département de Chimie

Mémoire de licence

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Minérale

Thème

Extraction de cadmium (II) par membrane liquide émulsionnée

Présenté par : Benaïssa Asmaa
Bensira Aïssa

Soutenu le : 30 / 06 /2013

Devant le jury composé de :

| | | |
|-----------------------|------------------|--------------------------------|
| Mr M. Adjdir | Président | MCB Université de SAIDA |
| Mr K. Allali | Examineur | MAA Université de SAIDA |
| Mr B. Guezzen | Examineur | MAA Université de SAIDA |
| Mr B. Medjahed | Encadreur | MAA Université de SAIDA |

Année universitaire : 2012 /2013

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'université "Dr Moulay Tahar" de Saida au département de chimie de l'université.

Nous avons l'honneur d'exprimer ici nos respectueuses gratitudees à notre encadreur Monsieur B.Medjahed pour sa compréhension et ses conseils durant toute la période de préparation de ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer nos profondes reconnaissances à Dr M.KAID maitre de conférence A* a l'université de SAIDA pour son aide bienveillante et les conseils qu'ils nous a toujours prodigué*

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur Adjdir Mehdi, pour son aide et son soutien, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.

J'adresse ma profonde reconnaissance au Mr Guezzen pour son aide et son soutien, qu'il m'a apporté en vue de concrétiser ce travail pour avoir accepté de participer à ce jury.

Ma gratitude va à Monsieur Allali , pour avoir accepté de participer à ce jury.

Nous remercions très chaleureusement madame Kourate , Monsieur Hamani.

Dedicaces

Je dédie ce modeste travail

*A mes chers parents, à ceux qui sont ma raison d'être et qui ont offert toute leur vie pour moi,
par leurs sacrifices pour mon bonheur et la réussite dans mes études.*

Mon cher Mari

Mes frères

Mes sœurs

A ma belle mère, mon beau père , qui m'ont soutenu durant cette année

A toute ma famille et mes amies

*A tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à ma formation depuis mon premier
cycle d'études*

A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant mes études

A mon oncle §Maguerbi Belarbi§ Rahimaho Allah

A toute la promotion de Chimie 2012/2013

Dédicaces

Sans l'aide de Dieu ce travail n'aurait pas été fait.

Je tiens à dédier ce travail en signe de respect et de reconnaissance :

A ma mère al hadja Messouda

Pour leur soutien tout au long de ces 24 années qui passe de ma vie.

Qu'ils trouvent ici le témoignage de mon amour.

Que mon dieu les garde.

A mes frères ; Tiffour, Ali, Abdellah, Alharrachi, Mohamed.

Que mon dieu les garde

A mes sœurs : Brika, Gotba, Salma, Fatma, Khadija

Que mon dieu les garde.

A mes tantes et à mes oncles.

Je tiens à remercier tout mes amis

,Abdelbasset, Mhamed 'H', Mustapha, Messaud, Kuidar, Kadiro, Brahim, Omar

*Pour que ne s'affecte jamais de nos mémoire les moments passés ensemble, et ceux qui sont
à venir.*

A tout la famille Bensira et tout les habitants de Sidi Tiffour.

En fin à tous les étudiants de la filière de Chimie Minéral.

2012_2013.

Sommaire

II. Introduction

II.1. Généralités sur les membranes

II.1.1. Définition de la membrane

II.2. Classification des membranes

II.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation

II.2.2. Classification d'après la morphologie

II.2.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes

II.2.4. Classification d'après la nature chimique

II.3 Applications

II.3.1. Analyses environnementales et industrielles

II.3.2. Analyse biomédicale

II.4. Avantages

II.5. Les membranes liquides

II.6. Choix de la membrane liquide

II.7. Types de membranes liquides

II.7.1. Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV)

II.7.2. Membrane liquide supportée (MLS)

II.8.1. Introduction

II.8.2. Avantage des membranes liquides émulsionnées

II.8.3. Principe de la technique de membrane liquide émulsionnée

III. Généralité

III.1. Propriétés

III.2. EXTRACTANT: Aliquat 336

III.2.1. Propriétés physico chimiques

III.3. Applications

III.4. Tensioactif

III.4.1. Définition

III.4.2. Tensioactifs non ioniques

III.4.3. Propriétés des tensioactifs

III.4.3.1. Adsorption aux interfaces

III.5. Quelques types de tensioactifs et leur utilisation en esthétique

III.6.1. Propriétés physico-chimiques

III.6.2. Avantages des tensioactifs non ioniques

Introduction

IV. Techniques d'analyse

IV.1. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

IV.2. La loi de Beer Lambert

IV.3. Le matériel

IV.3.1. Spectrophotomètres mono-faisceau

IV.3.2. Spectrophotomètres à double faisceau

IV.4. Dosage du Cd(II) par le PAR

Introduction

I. Présentation d'extractant

II. Présentation de Surfactant

III. les réactifs et les matériels utilisés

IV. METHODE D'EXPERIMENTATION

IV.1. Préparation des solutions

IV.1.1. Préparation de la solution mère de cadmium

IV.1.2. Préparation de la solution mère du sel d'ammonium quaternaire

IV.1.3. Préparation de la solution du Tween 20

IV.1.4. Préparation de la solution de PAR

IV.1.5. Préparation de l'émulsion

IV.2. Procédure d'extraction

V. Méthode d'analyse du cadmium

VI. Détermination des conditions optimales de l'extraction

1. Effet du temps d'agitation sur la formation de l'émulsion

2. Effet du rapport volumique

3. Effet du PH
4. Effet de la concentration d'extractant
5. Effet de la force ionique
6. Effet de la température
7. Effet de la concentration de la phase d'épuration

I. La courbe étalonnage

II. Cinétique d'extraction

III. Effet de rapport volumique

IV. Effet de la concentration de l'extractant

VI. Effet de la variation de la force ionique

VI.1. Effet de l'ajout du sel NaNO_3

VI.2. L'effet de l'ajout du sel KSCN

VII. Etude de la nature et du taux des espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation

VIII. Effet de la concentration de la phase d'épuration

VIII. Effet de la temperature

Conclusion et perspectives

Bibliographie

Liste des abréviations

| | |
|------------------------|---|
| Cd (II) | <i>Cadmium</i> |
| (MLV) | <i>Membrane liquide épaisse ou volumique</i> |
| (MLS) | <i>Membrane liquide supportée</i> |
| (MLE) | <i>Membrane liquide émulsionnés</i> |
| (ELL) | <i>Extractions liquide-liquide</i> |
| (EPS) | <i>Extractions en phase solide</i> |
| Aliquat 336 | <i>N-méthyle-N, N-dioctyloctan-1-chlorure d'ammonium(C₂₅H₅₄NCl)</i> |
| Tween 20 | <i>C₅₈H₁₁₄O₂₆</i> |
| PAR | <i>4-(2-pyridylazo) résorcinol</i> |
| R | <i>Rendement d'extraction.</i> |
| V_{aq} | <i>Volume de phase aqueuse.</i> |
| V_{org} | <i>Volume de la phase organique.</i> |
| μ | <i>La force ionique.</i> |
| r | <i>Le rapport volumique</i> |

Liste des tableaux

| Tableau N° | Titre |
|------------|---|
| Tableau 01 | <i>Les isotopes de Cadmium et leurs abondances</i> |
| Tableau 02 | <i>Propriétés physico-chimiques d'Aliquat</i> |
| Tableau 03 | <i>Quelques types de tensioactifs et leur utilisation en esthétique</i> |
| Tableau 04 | <i>Propriétés physico-chimiques du Tween 20</i> |
| Tableau 05 | <i>Informations générales sur le PAR</i> |
| Tableau 06 | <i>Résultats pour la Cinétique d'extractions du Cd⁺²</i> |
| Tableau 07 | <i>Résultat pour l'effet d'extractant sur le rendement</i> |
| Tableau 08 | <i>Effet du pH sur le rendement d'extraction</i> |
| Tableau 09 | Résultats pour l'effet de l'ajout de KSC |
| Tableau 10 | Taux des espèces présentes dans la phase aqueuse externe |
| Tableau 11 | Résultats de l'effet de la concentration de HNO ₃ |
| Tableau 12 | Effet de la température sur le rendement d'extraction |

Liste des figures

| Figure N° | Titre |
|------------------|---|
| Figure 1 | <i>Schéma d'une membrane sélective</i> |
| Figure 2 | <i>Différents types de membranes</i> |
| Figure 3 | <i>Schéma de membranes liquides</i> |
| Figure 4 | <i>Membrane liquide volumique</i> |
| Figure 5 | <i>Membrane liquide supportée</i> |
| Figure 6 | <i>Représentation de procédé de MLE</i> |
| Figure 7 | <i>Représentation schématique d'un tensioactif</i> |
| Figure 8 | <i>Adsorption des tensioactifs aux interfaces</i> |
| Figure 9 | <i>Exemple de tensioactifs non ionique</i> |
| Figure 10 | <i>Le spectre électromagnétique</i> |
| Figure 11 | <i>Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur</i> |
| Figure 12 | <i>Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type double faisceau</i> |
| Figure 13 | <i>Structure développée du complexant PAR</i> |
| Figure 14 | <i>Structure du l'Aliquat336</i> |
| Figure 15 | <i>Structure du Tween 20</i> |
| Figure 16 | <i>Courbe d'étalonnage</i> |
| Figure 17 | <i>Cinétique d'extractions du Cd (II)</i> |
| Figure 18 | <i>Effet de rapport volumique sur le rendement d'extraction</i> |

- Figure 19** *Rendement d'extraction en fonction de la concentration d'Aliquat*
- Figure 20** *Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du Cd(II)*
- Figure 21** *Effet de l'ajout de nitrate de sodium*
- Figure 22** *Effet de KSCN sur le rendement d'extraction du Cd(II)*
- Figure 23** *Effet de la concentration de la phase d'épuration*
- Figure 24** *Effet de la température sur le rendement d'extraction*

Introduction Générale

Les métaux apparaissent à des concentrations souvent très élevées dans beaucoup de rejets industriels solides (à matrices complexes) ou liquides (organiques et/ou inorganiques), provoquant des risques certains de pollution en raison de leur toxicité élevée et leur large propagation environnementale.

Sur le plan industriel, on confronte souvent des rejets difficilement valorisables. Le recours au stockage de ces rejets dans les décharges ou des enceintes contrôlées ne justifie pas l'absence totale de risque de pollution des sols et des eaux des nappes phréatiques par effet d'infiltration de métaux toxiques. Devant ces soucis, plusieurs efforts ont été engagés par les communautés industrielles et scientifiques tant sur le plan de récupération et recyclage que sur le plan de la préservation de l'environnement, conformément à la législation en vigueur qui devient de plus en plus stricte [1].

Dans le domaine d'hydrométallurgie, l'extraction et la préconcentration de métaux constituent un défi et un enjeu économique importants.

Les techniques conventionnelles d'extraction d'ions métalliques à partir de matrices environnementales incluent les procédés suivants: La précipitation, l'extraction par solvant, l'échange ionique, l'adsorption et la récupération électrochimique. Ces derniers, qui sont actuellement les plus employés dans les techniques de traitement, peuvent être moins rentables en vue des contraintes d'ordres législatives, techniques ou économiques.

Dans une extraction par MLE, les processus d'extraction et d'épuration se produisent simultanément. L'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE) a été utilisée comme une alternative à l'extraction liquide –liquide classique et à la séparation par les membranes solide polymériques. D'où sa première apparition, à l'échelle industrielle date depuis 1982, voir l'extraction du zinc [1].

Le présent mémoire est divisé en trois grandes parties :

- ❖ Une partie théorique dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions nécessaires pour la compréhension de ce que nous avons fait,
- ❖ Une partie expérimentale consacrée à la description de l'ensemble des expériences menées pour l'étude des différents paramètres qui influencent l'extraction de cadmium (II),
- ❖ Une partie résultats et discussion dans laquelle sont présentés nos résultats,
- ❖ Enfin, le mémoire est finalisé par une conclusion générale

Chapitre I

I. Introduction

Les métaux lourds possèdent de nombreux synonymes, tels que: éléments traces, éléments entraces, éléments rares et éléments essentiels ou non essentiels. Il désigne également et parfois les métaux situés à partir de la quatrième période du tableau périodique (à partir du potassium), tels que l'aluminium, cadmium, cuivre, nickel, plomb et zinc [2].

Dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de numéro atomique élevé et une masse volumique importante (supérieure à 5 grammes par centimètre cube) et présentant un danger pour l'environnement et / ou pour l'homme [3]. Dans ce travail on s'intéresse au Cadmium vu sa toxicité pour l'environnement.

I.1. Généralités

Le cadmium est un élément chimique appartenant au groupe IIB des métaux de transition dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev.

C'est un métal blanc argent, légèrement bleuté. Il est très malléable et ductile. Son abondance dans la lithosphère est estimée à 0,15 g/t, c'est donc un métal relativement rare. Il n'existe pas de minerais de cadmium en quantités métallurgiquement exploitables; le plus connu est la greenokite (sulfure de cadmium); il révèle sa présence dans les minerais de zinc par des taches

I.2. Les propriétés du cadmium

I.2.1. Propriétés physiques

Le cadmium est un métal ayant des propriétés physiques proches de celle du Zinc. Il fond à 320,9 °C et bout à 767 °C. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse spécifique (densité) est de 8 650 kg/m³. Il est ductile (résistance à l'étirement), malléable (résistance à l'aplatissement) et résiste à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux.

I.2.2. Propriétés chimiques

Sa structure électronique : $[\text{Kr}]^{36} 4d^{10} 5s^2$ avec un numéro atomique 48 et une masse atomique d'environ 112,4 g/mol [4]. La masse volumique est d'environ 8,7 g/cm³, le classant de ce fait dans le groupe anciennement dénommé « métaux lourds », défini par une masse volumique supérieure à 5 g/cm³.

Le cadmium est un métal blanc argent, légèrement bleuté. Cet élément, appartenant à la famille des métaux de transition, possède sept isotopes naturels stables et un radioactif (*).

Tableau 01: les isotopes de Cadmium et leurs abondances

| | | | | | | | | |
|--------------|-----|-----|------|------|------|------|-----|------|
| Isotope | 106 | 108 | 110 | 112 | 114 | 116 | 118 | 113* |
| Abondance, % | 1,3 | 0,9 | 12,0 | 13,0 | 24,0 | 29,0 | 7,5 | 12,3 |

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est déplacé par le zinc métallique en solution : il est moins réactif que le zinc.

En solution, il se trouve principalement sous la forme de cation, à l'état d'oxydation +II [2].

Il s'oxyde très peu à la température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium.

Réagissant avec les acides comme avec les bases, il est soluble dans l'acide nitrique ; dilué dans les acide chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds.

Le rayon de cet ion et sa configuration électronique ressemblent pour beaucoup à ceux du calcium. Cette analogie se traduit par des comportements en solution et une réactivité aux interfaces solide/solution voisins (ex. système carbonate : [6,7]).

A température ordinaire et à sec, le cadmium n'est pas attaqué par l'oxygène, il s'oxyde lentement en présence d'humidité.

Le nitrate de cadmium est un oxydant puissant qui peut réagir violemment avec les substances organiques facilement combustibles et les produits réducteurs.

I.3. Domaines d'utilisations

Le cadmium est principalement utilisé dans:

- La métallisation des surfaces par des procédés électrolytiques ou par trempage (cadmiage) [4,8].

- La fabrication des accumulateurs électriques où entre 75 et 80% de la production mondiale servent à la production de piles et d'accumulateurs NiCd portables et le reste entre dans la composition des piles et accumulateurs industriels. On estime que les piles et les accumulateurs portables contiennent en moyenne 13% de cadmium en poids et les accumulateurs industriels 8% [8,10]. [05]

- Des pigments de couleur rouge et jaune dans la fabrication de peintures, de verres, d'émaux ou de matières plastiques. Pigments jaune à base de sulfure de cadmium (CdS), rouge avec Cd(S, Se), orange par mélange des deux précédents) [4, 8,9].
- Des stabilisants pour des matières plastiques et certains polymères comme le polychlorure de vinyle, afin de leur conférer une plus grande résistance à la chaleur et aux rayonnements ultraviolets [4,8].
- La soudure ou la brasure des alliages.
- Additive pour certains verres [9].
- La production des métaux non-ferreux.
- La production des engrais phosphatés [10]

I.4 .Toxicité

Le cadmium est un élément toxique dont la valeur utilisée de concentration autorisée pour certains rejets industriels au niveau de la communauté européenne, varie entre 0,05 mg/l à 0,2mg/l selon le domaine d'activité

Les valeurs limites, de concentration du cadmium dans les rejets d'effluents liquides selon la réglementation algérienne, sont de 0,07 mg/l pour les effluents liquides industriels des applications du cadmium

I.5. Effets du cadmium sur la santé et l'environnement

I.5.1. Effets du cadmium sur la santé humaine

Le cadmium est un produit:

- **Irritant:** Le cadmium n'est pas corrosif, mais par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau, il peut provoquer une réaction inflammatoire.
- **Nocif:** L'inhalation, l'ingestion ou la pénétration cutanée peut entraîner la mort, nuire à la santé de manière aiguë ou chronique, entraîner des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter leur fréquence (mutagène), peut induire des cancers. Chez l'homme, le cadmium est principalement stocké dans le foie et les reins (50%).

Le cadmium a été désigné comme cancérogène par l'Organisation de la Santé Mondiale (OMS) et par le programme de la toxicologie national des États Unis, il peut produire ou augmenter la fréquence d'effets nocifs non héréditaires dans la progéniture (substances tératogènes) ou porter atteinte aux fonctions et/ou capacités reproductives mâles ou femelles Peut aussi par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, même en très petites quantités provoquer des irritations dans l'estomac conduisant à des vomissements et des diarrhées[06]

des insuffisances rénales et, à fortes doses, des bronchites chroniques, des fibroses, des emphysèmes, des atteintes au système osseux, des calculs rénaux et des augmentations dans la pression artérielle [2, 4, 9,11]

I.5.2 Effets du cadmium sur l'environnement

Le cadmium se trouve dans la nature à l'état de trace, malgré ses faibles teneurs, il est considéré comme assez mobile et assez facilement biodisponible et toxique [3].

Les principales sources de cadmium dans l'environnement sont:

Dans le sol, on le trouve sous forme échangeable dans les argiles et la matière organique qui lui permet d'être absorbé par les plantes, sous forme de complexes ou associés à des molécules organiques. Ainsi, Il peut soit passé dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit de migrer en profondeur pour aller contaminer les nappes phréatiques [2-3].

En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques [8], il est absorbé par les algues et les poissons.

Chapitre II

II. Introduction

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important dans le domaine de purification. Ces procédés peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées et pour la production de l'eau potable.

Actuellement les procédés membranaires ouvrent de nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources d'eau, notamment les océans. Auparavant, ils étaient difficilement utilisables pour des raisons techniques ou économiques [12].

L'élément le plus important est bien sûr la membrane elle-même. Au sens large, une membrane est une interface séparant deux milieux et contrôlant le transport des constituants d'une manière sélective.

II.1. Généralités

Les procédés à membranes, industrialisés à partir des années soixante, se développent encore à un rythme rapide, il existe maintenant une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité est à l'origine des applications dans des domaines très différents.

II.1.1. Définition de la membrane

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes, sous l'action d'une force motrice de transfert (figure 1).

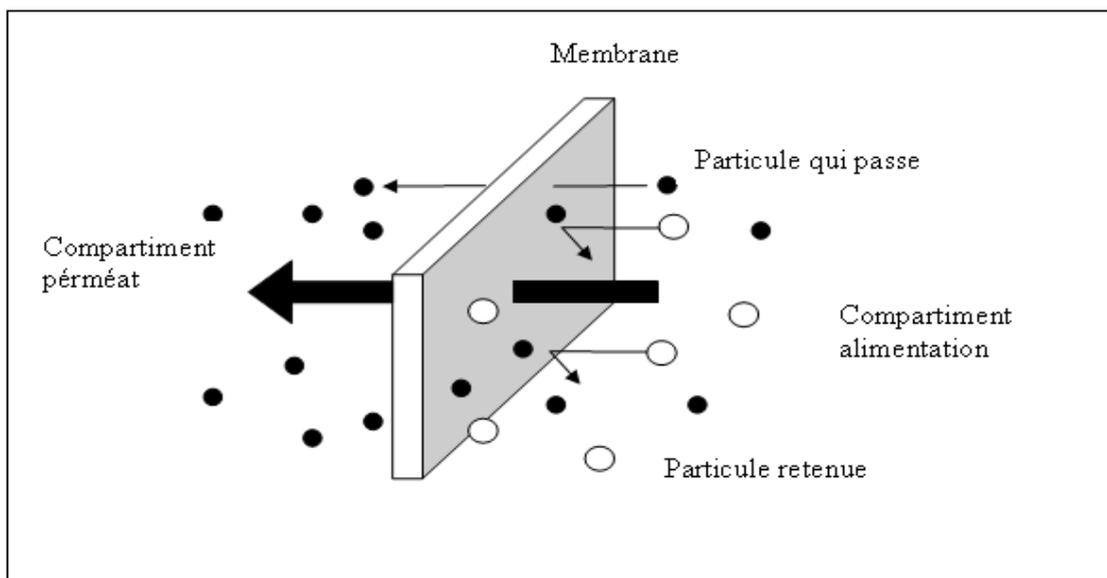


Figure -1- : Schéma d'une membrane sélective

Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être [13] :

- ✓ La dimension et la forme.
- ✓ La nature chimique.
- ✓ L'état physique.
- ✓ La charge électrique...etc.

II.2. Classification des membranes

Insistons d'abord sur le fait que la comparaison des membranes, en vue d'un type de séparation donné, repose essentiellement sur la mesure de leurs performances (perméabilité au solvant, sélectivité ou rétention, et durée de vie) dans les conditions réelles.

On peut cependant estimer qu'une membrane est plus apte qu'une autre à séparation, grâce à certains critères tels que la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie [13]

II.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation dans les membranes sont complexes et encore partiellement compris. Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique. La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

- Membranes poreuses (MF, UF, NF), où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles importants mais aussi les forces de surface peuvent jouer un rôle important comme en NF; où les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :
 - plus grands que 50 nm (MF, UF);
 - 2 à 50 nm (UF);
 - plus petits que 2 nm (NF).
- Membranes non poreuses (perméation de gaz, pervaporation, osmose inverse (OI)), ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la Membranes échangeuses d'ions. Ces types de membranes considérées comme un type spécial de membranes non poreuses, consistent de gels denses ayant une charge positive (Échangeuses d'anions) ou négative (échangeuses des cations).

II.2.2. Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- Membranes à structure symétrique : Ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope);
- Membranes à structure asymétrique : La structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes); on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :
- Membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase par exemple);
- Membranes composites : Ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :

Peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité.

Couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

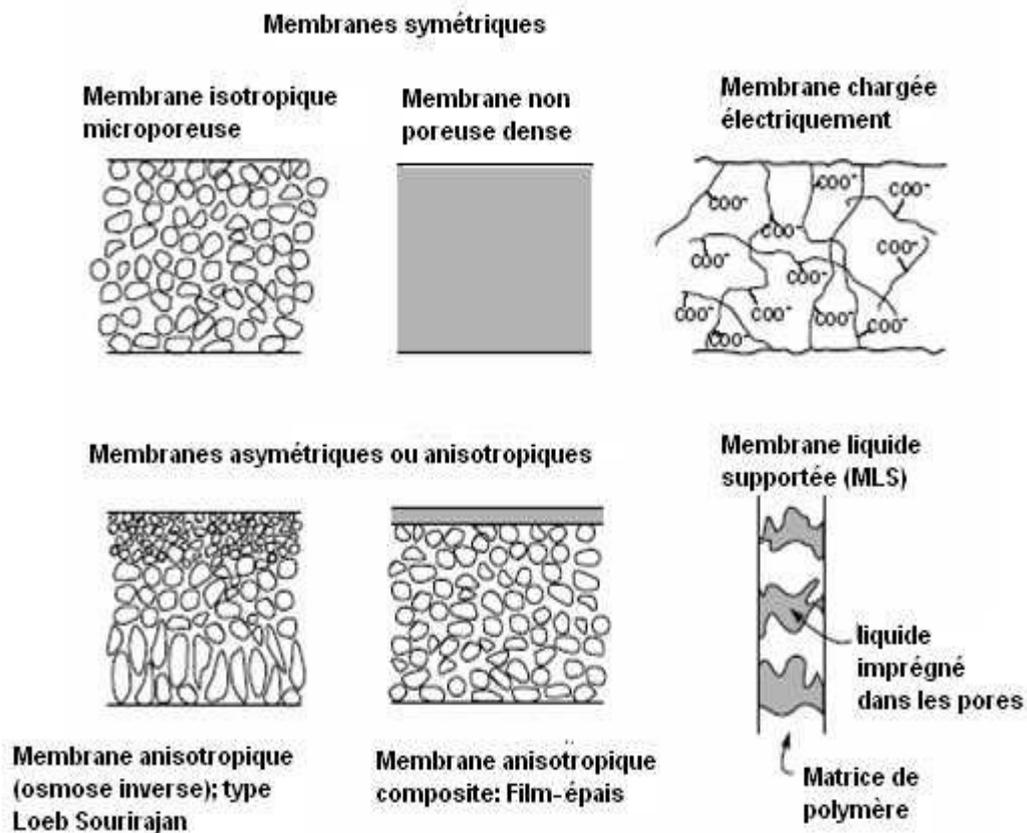


Figure 2 : Différents types de membranes

La plupart des membranes commerciales de MF, UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées.

II.2.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- Membranes planes.
- Membranes cylindriques :

- tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm).

- creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm).

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules.

II.2.4. Classification d'après la nature chimique

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques. Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple) [5], la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites à partir de polymères ou de matériaux inorganiques.

Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

- Dérivés de la cellulose : Ces polymères considérés généralement comme plus hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption;
- Polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore)
- Polysulfone (PS) et polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, avec une meilleure stabilité chimique mécanique et thermique.

Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques [15].

II.3 Applications

II.3.1 Analyses environnementales et industrielles

En présence des membranes, la séparation des gaz revient plus économique de point de vue énergie parce que le processus aura lieu sans transition de phase. Elles sont également meilleures pour l'environnement puisque l'approche de la séparation membranaire nécessite l'utilisation de peu de produits chimiques, qui sont relativement simples et non nocifs.

Par rapport à des autres techniques classiques, les membranes peuvent offrir un moyen simple, facile et efficace (processus de bas entretien). Il y a divers applications qui peuvent être étudiées par les mêmes formulations de base.

Le processus est généralement réalisé dans les conditions atmosphériques, qui en plus sont une énergie efficace pour des applications sensibles, dans les industries pharmaceutiques et alimentaires.

- Des modules peuvent être ajoutés et optimisés dans la conception du processus et cela pour réaliser la séparation désirée.
- Le processus est continu et les membranes ne nécessitent pas de régénération fréquente contrairement à d'autres procédés chimiques.urs systèmes ont un faible coût d'investissement.

II.3.2. Analyse biomédicale

Les techniques d'extraction par membrane ont été appliquées à la détermination de divers composés, principalement les médicaments mais également d'autres composés, dans les fluides biologiques (plasma sanguin, urine...etc.). Dans ces applications, la sélectivité est cruciale aussi bien que la possibilité d'automation [14].

II.4. Avantages

Les techniques de membranes peuvent fournir des avantages clairs et importants par rapport aux autres techniques d'extraction telle que l'extraction liquide-liquide (ELL) ou l'extraction en phase solide (EPS), en particulier ; la sélectivité, la puissance d'enrichissement et le potentiel d'automation [14].

II.5. Les membranes liquides

Elles se définissent comme une phase organique non miscible à l'eau, séparant deux milieux aqueux [15]. Elles se comportent comme une barrière semi-perméable permettant la migration d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase aqueuse source (phase 1) vers la phase aqueuse réceptrice (phase 2) [16].

Deux possibilités pour obtenir une membrane liquide, voir la figure 3.

- a) Membrane liquide supportée (MLS)
 b) Membrane liquide émulsionnée (MLE)

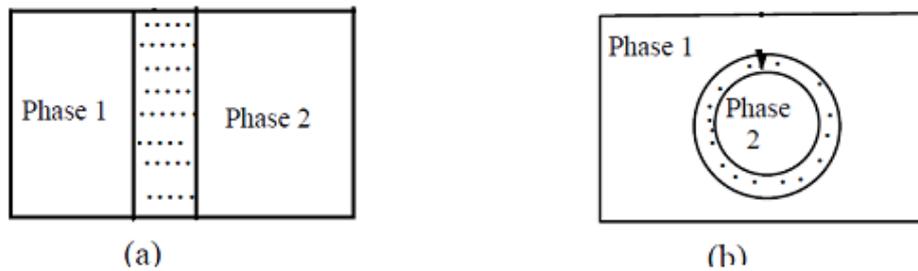


Figure -3- : Schéma de membranes liquides

II.6. Choix de la membrane liquide

La membrane est utilisée pour isoler ou extraire une substance ou un groupe de substances d'un mélange. Elle est le principal facteur influençant l'efficacité de l'extraction.

Elle doit :

- ❖ Etre insoluble (ou peu soluble) dans l'eau, afin d'éviter la perte de membrane dans la phase aqueuse
- ❖ Avoir une bonne stabilité chimique (être chimiquement inerte et thermiquement stable)
- ❖ Avoir une viscosité plutôt faible, afin de ne pas limiter le transfert de matière
- ❖ Avoir une faible tension interfaciale, afin d'assurer un bon contact entre les phases
- ❖ Avoir une pression de vapeur saturante faible
- ❖ N'être ni toxique, ni inflammable
- ❖ Avoir une densité différente par rapport à celle de l'eau, afin que la phase aqueuse et la phase organique puissent se séparer par simple décantation [17].

II.7. Types de membranes liquides

Il existe trois types de membranes liquides : volumiques, à émulsion et supportée [18]

II.7.1. Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV)

Ce type de membrane liquide est utilisé à l'échelle du laboratoire dans le but de tester de nouveaux procédés séparatifs ou bien d'améliorer l'efficacité des systèmes déjà existants. La figure 4 montre une cellule présentant une membrane liquide épaisse.

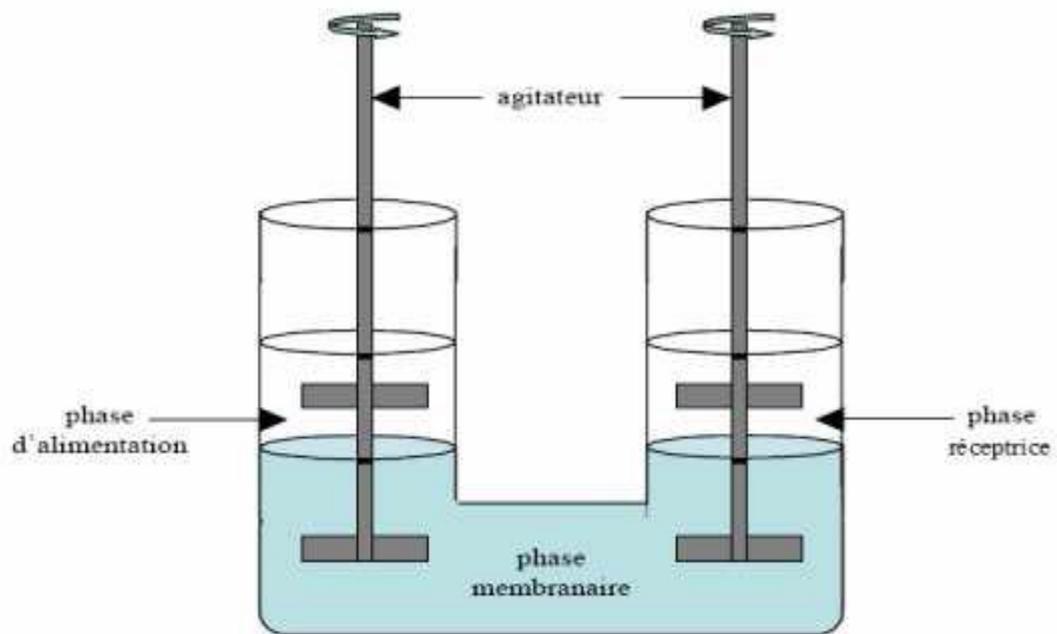


Figure -4- : Membrane liquide volumique

La phase membranaire est constituée d'un transporteur spécifique dissous dans un solvant organique.

Cette phase membranaire est mise en contact avec les deux phases aqueuses (alimentation et réceptrice), qui sont agitées séparément afin d'éviter leur mélange.

Ce type de membrane a été utilisé pour l'élimination des métaux toxiques et le transport des cations métalliques tels que le chrome.

II.7.2.Membrane liquide supportée (MLS)

Une membrane liquide supportée est un système constitué d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés avec un solvant organique immiscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe adéquat comme transporteur des espèces chimiques à séparer (figure5).

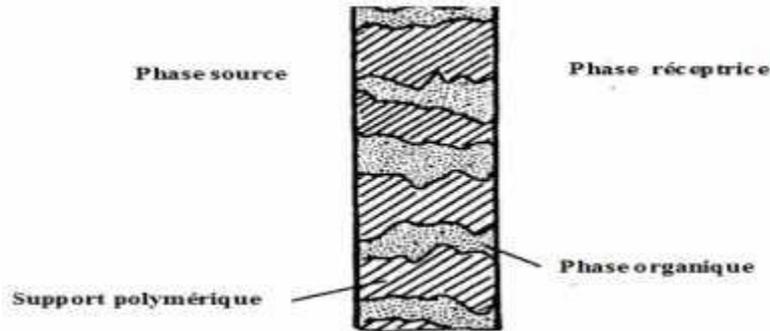


Figure -5- : Membrane liquide supportée

Elles sont applicables à la séparation et à la concentration de métaux toxiques à partir de solutions aqueuses diluées. Elles ont fait l'objet de plusieurs études. Comme exemples nous citerons la séparation et la récupération du platine et du rhodium par l'acide phosphorique.

I.8. Membrane liquide émulsionnés

I.8.1.Introduction

Les procédés de séparation basés sur de différentes membranes renferment des soucis concernant les vitesses faibles, rencontrées lors du transport spécifique, provenant de la faible diffusivité des membranes solides [20, 21,22].

Pour palier ce problème, de membranes liquides ont été développées afin de promouvoir le transfert de masse. Une membrane liquide (ML) est une phase liquide (généralement organique) interposée entre deux solutions aqueuses miscibles. Dans une extraction avec la membrane liquide, les processus d'extraction et d'épuration se produisent simultanément. Dans l'un des côtés de la membrane, il y a la solution d'alimentation dont le soluté est présent et dans l'autre côté, on trouve la solution d'épuration dont le réactif d'épuration est aussi présent. Donc, le soluté sera transporté de la phase d'alimentation vers la phase d'épuration. L'extraction par membrane liquide (ML) a été utilisée comme une alternative à l'extraction liquide – liquide classique et à la séparation par les membranes solide polymériques.

Dans la famille des membranes liquides, on trouve la membrane liquide émulsionnée (MLE). En effet, la technique des membranes liquides émulsionnées permet la séparation sélective d'ions métalliques et d'opérer en continue sans le besoin de régénération fréquente, associée avec un bas impact chimique et à une consommation en énergie minimale [21,23].

Depuis l'invention de membrane liquide émulsionnée par Li en 1968 [20], les ions métalliques reçoivent un intérêt considérable. Le procédé est capable d'atteindre une grande

concentration de métaux en moins d'étapes tout en maintenant la sélectivité élevée de solvant d'extraction.

La technique de MLE a été considérée comme une technologie émergente avec un potentiel considérable pour une variété d'application. De nombreuses études ont été menées à l'aide de cette technique pour la récupération des ions métalliques [20].

La première application de MLE à l'échelle industrielle était pour l'élimination du zinc à partir des eaux usées dans une usine de textile en Autriche [24]. La séparation des métaux au moyen de la MLE a été étudiée par de nombreux chercheurs [25]. Elle a l'application pratique dans l'hydrométallurgie et dans les procédés de traitement des eaux usées, dans les procédés de récupération du cuivre [26], de l'uranium [23,28] et de zinc [27].

Il a été rapporté récemment que le système de la membrane liquide émulsionnée a été utilisé avec succès pour récupérer le cuivre sélectivement du flux de déchets liquides de mines [29]. Aussi un certain nombre de travaux de recherche fructueux ont été réalisés sur la séparation de médicaments [22,30], de phénol [22,31] du fructose [20] et le dessalement de l'eau de mer [20].

Ces dernières années, les membranes liquides émulsionnées ont été largement utilisées pour étudier le transport d'ion contre ses gradients de concentration par le mécanisme de transfert couplé (Format II). Ce transport d'ion joue un rôle important dans la technologie de séparation à cause de sa haute efficacité de transfert, son excellente sélectivité et son avantage de point de vue économique [31].

I.8.2. Avantages des membranes liquides émulsionnées

Les membranes liquides émulsionnées présentent plusieurs avantages tels que [19] :

- ❖ Vitesse de transport élevée à travers la couche organique (membrane).
- ❖ Grande surface de contact.
- ❖ Flux élevés (la diffusivité est grande dans les liquides que dans les polymères).
- ❖ Possibilité d'une récupération totale.
- ❖ Aptitude au traitement de différents éléments et composés dans un arrangement industriel à grandes vitesses et efficacités.
- ❖ Pas de production de boue (technologie environnementale)
- ❖ Aptitude au traitement de différents éléments et composés dans un arrangement industriel à grandes vitesses et efficacités.
- ❖ Pas de production de boue et moins de solvant organiques utilisés (ce qui rend le procédé moins coûteux et environnemental) ;
- ❖ Aptitude facile à régénérer la membrane liquide.

Le processus de la MLE est appelé à devenir de plus en plus important dans les opérations d'hydrométallurgie, cette technique d'extraction avancée a un très bon potentiel commercial [22,31].

I.8.3. Principe de la technique de membrane liquide émulsionnée

La membrane liquide émulsionnée est typiquement formée en dispersant (sous une vitesse d'agitation) en premier lieu une phase interne (phase d'épuration, contenant le réactif d'épuration ou d'incarcération du soluté) dans un liquide immiscible organique (phase membranaire, généralement un complexant ou un extractants dissous dans un diluant avec un émulsifiant : le tensioactif).

Après, disperser cette émulsion dans une troisième phase, appelée : phase externe (phase d'alimentation contenant l'espèce à extraire). On appelle cet arrangement le transport facilité de type II [32].

En fonction des phases externes et internes, on peut avoir deux formats différents d'émulsion soit aqueux/organique (W/O) ou organique/aqueux (O/W).

En général, l'émulsion consiste à encapsuler des gouttelettes de la phase interne (phase d'épuration) d'ordre 1-10 μm de diamètre.

En agitant la phase de la membrane liquide émulsionnée, celle-ci se sépare en globules sphérique d'émulsion, qui ont des diamètres typiques de 10 μm à 1 mm.

Chaque globule contient plusieurs gouttelettes de phase interne ou de réception encapsulées avec la taille typique de 1 à 10 μm de diamètre. Par conséquent, l'émulsion produit des rapports surface/volume élevés pour un transfert de masse très rapide. Le problème majeur lié à MLE est la stabilité. Ceci est peut être vue dans le cas où les globules d'émulsion se reposent donc les gouttelettes à l'intérieur se perdent et construisent une autre phase séparative continue.

Un autre problème est le gonflement des gouttelettes à cause du phénomène de la pression osmotique. Bien qu'il soit rarement mentionné dans la littérature, ce phénomène se produit lorsque l'eau dans la phase extérieure diffuse à travers la phase membranaire organique ce qui augmente la phase aqueuse interne.

L'augmentation du volume de la phase interne conduit à la rupture et la dilution de la phase concentrée de gouttelettes.

Le procédé de la membrane liquide émulsionnée se compose de trois composants importants, il s'agit de:

- i) La phase interne : Une phase aqueuse, composée de gouttelettes encapsulées, qui recevront le soluté.
- ii) La phase externe (phase de la source ou de la phase d'alimentation): Une solution aqueuse continue de phase d'alimentation qui est la source des ions métalliques.
- iii) Une phase organique qui sépare les gouttelettes internes dans l'émulsion de la phase externe.

Il est généralement composé de trois composants.

- a) Les diluants/solvant organique
- b) Tensioactif/ stabilisateur du système
- c) Agent d'extraction/support à transfère l'ion métallique de l'externe à la phase interne

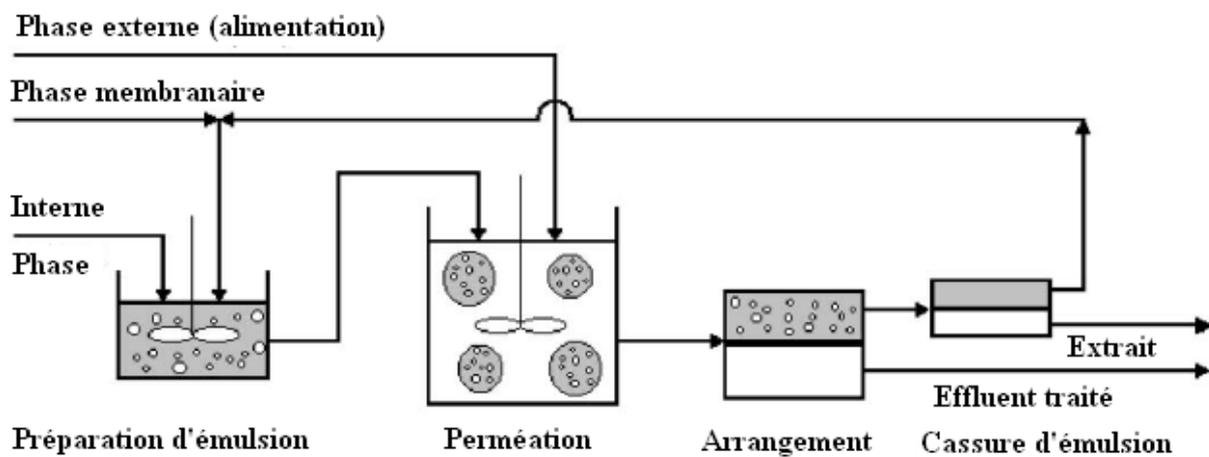


Figure -6- : Représentation de procédé de MLE

Chapitre III

III. Généralité

Les amines sont des composés azotés qui dérivent formellement de l'ammoniaque NH_3 par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes carbonés. Le nombre n des atomes d'hydrogène liés à l'azote, définit la classe de l'amine.

III.1. Propriétés

L'ion ammonium (de formule NH_4^+) est un ion poly atomique de charge électrique positive (c'est donc plus précisément un cation poly atomique). Il est obtenu par protonation de l'ammoniaque (NH_3) ; il est parfois présenté comme une molécule d'ammoniaque ionisée. Il est présent dans de nombreux produits nettoyants et désinfectants. Le cation ammonium quaternaire présente quatre groupes organiques liés à l'atome d'azote. Ils n'ont plus d'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote pouvant jouer le rôle de base, et sont donc chargés de manière permanente.

Ces cations, tels que le cation tétra-*n*-butylammonium, sont parfois utilisés pour remplacer les ions de sodium ou de potassium pour augmenter la solubilité d'un composé dans l'ensemble des solvants organiques. Pour la même raison, ils sont aussi utilisés comme catalyseurs de transfert de phase.

III.2. EXTRACTANT: Aliquat 336

Introduction :

L'Aliquat336 est un produit commercial. Il s'agit d'un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et de réactif d'extraction de métaux [40].

L'Aliquat336 est une amine quaternaire insoluble dans l'eau, on l'obtient de la méthylation mixte de l'octylamine/tridécyle qui est capable de former des sels solubles dans l'huile d'espèces anionique à PH neutre ou légèrement alcalin.

Le N-méthyle-N, N-dioctyloctan-1-chlorure d'ammonium est un liquide visqueux incolore. C'est un composé d'un gros cation organique associé à un ion chlorure

III.2.1. Propriétés physico chimiques

Vu que la structure ammonium quaternaire possède une charge positive permanente, il peut former des sels avec des anions sur une gamme très large de pH. Pour cette raison l'Aliquat336 trouve des applications environnementales.

Quand il est utilisé comme réactif dans l'extraction par solvant, il extrait les espèces ciblées à partir des solutions aqueuses et après se régénéré pour récupérer sa forme initiale tout en pré-concentrant (épuration) les espèces mis en jeu.

Le tableau ci-dessous représente les plus importantes propriétés physico-chimiques :

Tableau 02 : *propriétés physico-chimiques d'Aliquat*

| | |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| Formule chimique | C ₂₅ H ₅₄ NCl |
| Masse moléculaire | 404.16g/mol |
| Température d'ébullition | 225°C |
| Température de fusion | -20°C |
| Densité | 0,884 g/cm ³ |
| Viscosité | 1500 mPa.s |
| Point d'éclair | 132°C |
| Tension de surface | 28 |

III.3. Applications

L'aliquat336 trouvent plusieurs applications à l'échelle industrielle donc il est appliqué dans :

- Traitements des déchets: il a été aussi utilisé avec succès pour la récupération des sels acides ou bien pour la suppression de certains métaux lourds des eaux usées.

-L'Aliquat336 est utilisé aussi pour contrôler la mousse lors du traitement des eaux usées contenant des tensioactifs anioniques.

-Utilisé comme un agent antistatique pour la fabrication de textiles et de moquettes.

-Décoloration et désodorisation des bouillons de fermentation.

- Extraction par solvant : l'Aliquat336 est utilisé pour purifier ou pour récupérer les complexes ioniques suivants : cadmium, cobalt, molybdène, fer, les terres rares, tungstène, uranium, vanadium et le zinc.

III.4. Tensioactif

III.4.1. Définition

Les tensioactifs, appelés aussi agents de surface ou surfactifs, sont des composés amphiphiles (composés dont les molécules possédant une partie polaire ayant une affinité marquée pour l'eau liée à une partie non polaire ayant une affinité pour les huiles), d'origine naturelle ou synthétique. La structure chimique des tensioactifs est constituée de deux parties de polarités différentes : une tête polaire à caractère hydrophile (polaire ou chargé) liée à une chaîne hydrocarbonée (linéaire ou ramifié) à caractère hydrophobe, comme le montre la figure.

L'antagonisme au sein d'une même molécule entre les effets lipophiles et hydrophiles est à l'origine des contraintes locales qui provoquent l'adsorption de molécules du tensioactif sur diverses surfaces ou à diverses interfaces (air-eau, huile- eau ou solide-eau), voir la figure-7- . Ce qui leur confère le nom d'agent de surface. Ceci suggère que leur partie polaire se trouve dans l'eau et que leur partie hydrophobe se trouve dans un solvant organique ou à la surface et, par le même fait, ces molécules altèrent les propriétés de surfaces ou d'interfaces.

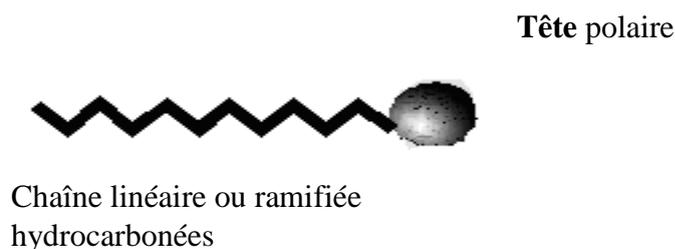


Figure-7- : Représentation schématique d'un tensioactif

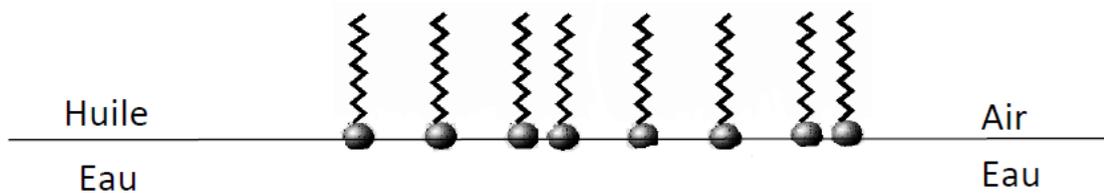


Figure 6. Adsorption des tensioactifs aux interfaces

III.4.2. Tensioactifs non ioniques

Tous les types des tensioactifs cités précédemment peuvent être caractérisés par l'existence de charges sur la molécule ce qui leur donne une certaine solubilité dans l'eau. Il existe une quatrième classe de tensioactifs qui ne s'ionisent pas en solution aqueuse (leur charge étant nulle). Ces tensioactifs dits « non ioniques » présentent plusieurs avantages tels que:

- Une faible sensibilité à la présence d'électrolytes,
- Une faible sensibilité au pH,
- Biodégradabilité,
- Une plus grande souplesse dans la structure moléculaire,
- De bonnes propriétés toxicologiques,
- Un bon rapport coût/efficacité,
- Une large variété des produits disponibles,

Cependant, ils possèdent de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau. Ainsi, les monomères et (ou) les micelles peuvent établir des liaisons hydrogène avec les cations présents dans la solution aqueuse et posséder une charge légèrement positive.

Les tensioactifs non ioniques sont obtenus le plus souvent par fixation d'oxyde d'éthylène et (ou) d'oxyde de propylène sur des composés hydrocarbonés possédant des atomes d'hydrogène réactifs [41].

De nos jours, ce sont les oxydes d'éthylènes généralement fixés sur une fonction hydroxyle qui dominent le marché.

La majorité des tensioactifs non ioniques éthoxylés sont bon marché. Dans notre présent travail, on va s'intéresser aux tensioactifs Twen20. Le squelette du tensioactif non ionique est donné par la figure 10.

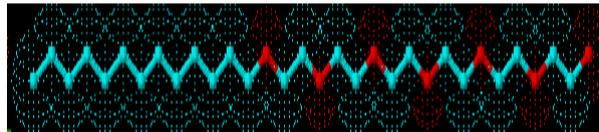


Figure-9- : Exemple de tensioactif non ionique

III.4.3. Propriétés des tensioactifs

III.4.3.1. Adsorption aux interfaces

Un tensioactif est un composé chimique qui une fois dissous ou dispersé dans un liquide peut s'adsorber aux interfaces, ce qui mène à un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique. Cette adsorption mène à deux types d'effets différents intervenant séparément ou simultanément :

- i) Diminution d'une ou de plusieurs forces de liaisons aux interfaces du système,
- ii) Stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées s'opposant mécaniquement à toute diminution de l'aire interfaciale.

Ces deux facteurs provoquent l'abaissement de la tension superficielle du solvant [40]. Mais encore, les molécules tensioactives modifient non seulement les propriétés de la surface mais également les interactions entre les surfaces.

III.5. Quelques types de tensioactifs et leur utilisation en esthétique :

On propose dans le tableau 03 quelque tensioactif avec leurs utilisations en esthétique.

Tableau 03 : *Quelques types de tensioactifs et leur utilisation en esthétique*

| Type de tensioactifs | Tensioactifs anionique | Tensioactifs cationique | Tensioactifs non-ionique |
|--|---|--|--------------------------|
| Utilisation et contre indications éventuelle | Savons | Irritants pour les muqueuses oculaires | Opacifiant |
| | Crèmes nettoyantes | | Emulsionnant |
| | Utilisé principalement comme détergents | | gélifiants |

III.6. Tween 20

Introduction :

Le tween 20 est un tensioactif non-ionique biodégradable et commercial. Il est de stabilité relative et non toxique. Il permet d'être utilisé comme un détergent et émulsifiant dans un certain nombre d'applications domestique, scientifique et pharmacologique. Il s'agit d'un polyoxyéthylène dérivé de sorbitane, et se distingue des autres espèces dans la gamme de polysorbate par la longueur de la chaîne de polyoxyéthylène et le groupement ester d'acide gras [42,43].

III.6.1. Propriétés physico-chimiques

Quelques propriétés physico-chimiques de Tween20 sont données dans le tableau suivant :

Tableau 04 : *Propriétés physico-chimiques du Tween 20*

| | |
|----------------------------|------------------------------|
| <i>Formule moléculaire</i> | C58H114O26 |
| <i>Masse molaire</i> | 1227,54 g/mol |
| <i>Apparence</i> | Liquide transparent visqueux |
| <i>Densité</i> | 1,1 g/ml |

Point d'ébullition

> 100 ° C

III.6.2. Avantages des tensioactifs non ioniques

Ces tensioactifs présentent plusieurs avantages tels que:

- Une faible sensibilité à la présence d'électrolytes,
- Une faible sensibilité au pH,
- Biodégradabilité,
- Molécules ne présentant ni toxicité ni caractère irritant
- Absence de goût et d'odeur
- Une plus grande souplesse dans la structure moléculaire,
- De bonnes propriétés toxicologiques,
- Un bon rapport coût/efficacité,
- Une large variété des produits disponibles

Cependant, ils possèdent de longues chaînes polaires capables de former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau. Ainsi, les monomères et (ou) les micelles peuvent établir des liaisons hydrogène avec les cations présents dans la solution aqueuse et posséder une charge légèrement positive.

Les tensioactifs non ioniques sont obtenus le plus souvent par fixation d'oxyde d'éthylène et (ou) d'oxyde de propylène sur des composés hydrocarbonés possédant des atomes d'hydrogène réactifs [41].

Chapitre IV

Introduction

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques (volumétriques et gravimétriques) et/ou par des méthodes instrumentales (méthodes spectroscopiques,). Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible [34].

IV. Techniques d'analyse

Les techniques classiques les plus utilisées sont:

- ❖ Dosage par complexométrie,
- ❖ Dosage par Colorimétrie visuelle [33],
- ❖ Dosage par potentiométrie [34].

Les techniques modernes :

Les techniques modernes les plus utilisées actuellement sont: L'UV/Visible, la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit,(Inductively-Coupled-Plasma/Atomic-Emission - Spectrometry) (ICP/AES), la spectrométrie de masse à source plasma,(Inductively-Coupled-Plasma/Mass- Spectrometry), (ICP/MS), la spectroscopie optogalvanique, la fluorescence en four de graphite, l'analyse par activation neutronique (NAA), la voltampérométrie d'adsorption impulsionsnelle à redissolution cathodique (Differential Pulse Adsorption Cathodic Stripping Voltammetry) (DPACSV), la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAAE), la spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) et la Polarographie [35].

IV.1. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

Spectroscopie d'Absorption UV/Visible, Fondements théoriques et Application

La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 -1100nm.

Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption. Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV visible et très proche IR (185 - 400; 400 - 800; 800 - 1100 nm; (Figure. 01). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm.

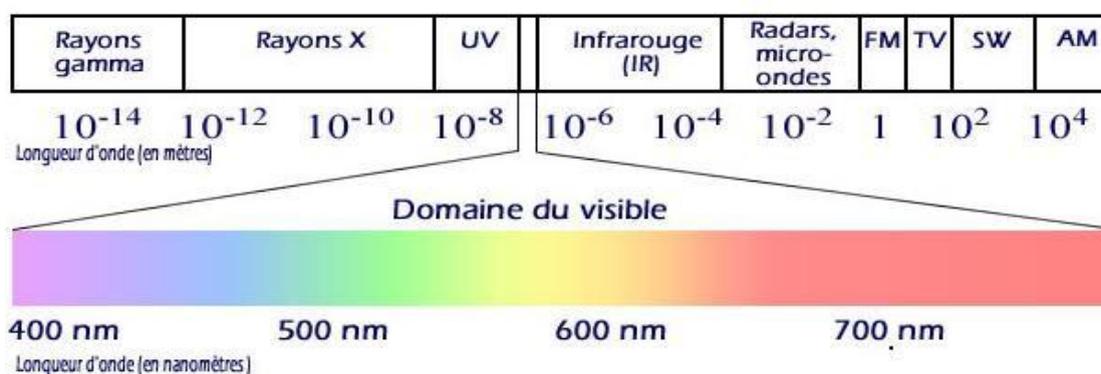


Figure-10-: Le spectre électromagnétique

IV.2. La loi de Beer Lambert

Cette loi a été introduite pour la première fois par le mathématicien français Lambert suite à ses travaux sur la photométrie en 18^{ème} siècle et fut développé plus tard par le physicien allemand Beer.

La loi de Beer-Lambert affirme que l'absorbance d'une solution d'un composé est proportionnelle à l'épaisseur du milieu traversé par le faisceau lumineux et à la concentration du composé en solution.

L'écart par rapport à certaines valeurs de ces deux paramètres conduit à la déviation de la loi d'absorption par rapport à sa linéarité [36].

Si un faisceau de photon d'intensité initiale I_0 traverse une cuve de longueur L (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration C (mol.L⁻¹), l'intensité I une fois la cuve traversée aura comme relation [36]:

$$I = I_0 e^{(-\varepsilon LC)} \quad (1)$$

ε : est appelé le coefficient molaire d'absorption.

L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmittance (T), souvent exprimée en pourcentage est définie comme suite:

$$T = I/I_0 \quad (2)$$

C'est la grandeur que l'on retrouve en ordonnée des spectres IR

On rencontre aussi l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV-visible, définie par [37]:

$$A = \log (I_0/I) = -\log T \quad (3)$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme:

- Si ε et L sont donnés, l'absorbance est en principe proportionnelle à la concentration.

Deux facteurs peuvent modifier cette proportionnalité: la concentration et la sensibilité du détecteur,

□ Si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté -solvant voire soluté-soluté, [38]

$$A = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (4)$$

A : l'absorbance ou densité optique, c'est un paramètre sans dimension

L : largeur de la cellule contenant la solution (cm),

ε : le coefficient d'extinction molaire, il s'exprime en $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

C : la concentration de l'analyte exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La loi de Beer- Lambert n'est vérifiée rigoureusement que sous les conditions suivantes:

- La lumière utilisée doit être monochromatique,
- La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),
- dans un domaine limité de l'absorbance, entre 0 et 2.
- solutions sans troubles et non fluorescentes,
- La dilution ne déplace pas l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe et sa réaction est réversible),
- L'analyse est déterminée par comparaison à une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement.

Utilisée pour de nombreux dosages d'espèces chimiques colorés. Pour des composés incolores, il est parfois possible de préparer des complexes colorés.

IV.3. Le matériel

IV.3.1. Spectrophotomètres mono-faisceau

Il existe dans le commerce différents modèles de spectrophotomètres. Tout d'abord les spectrophotomètres de type mono-faisceau dont un schéma de principe est représenté sur la figure 02 [39].

Lorsqu'une espèce chimique est solubilisée dans un solvant et placée dans une cellule de mesure, l'absorption mesurée correspond à trois absorptions différentes :

- l'absorption due à la cellule qui peut être en verre, en quartz ou en polymère,
- l'absorption due au solvant,
- l'absorption due à l'espèce chimique dissoute.

Les deux premières absorptions ne sont pas dues à l'espèce analysée. Il faut donc les retrancher. Pour ce faire, on mesure l'absorbance de la cellule avec du solvant et on soustrait l'absorbance ainsi obtenue (le blanc) à l'absorbance mesurée avec l'espèce que l'on veut étudier. Ceci est rendu possible par l'additivité des absorbance.

Il est nécessaire de faire un blanc lorsqu'on utilise un appareil mono- faisceau.

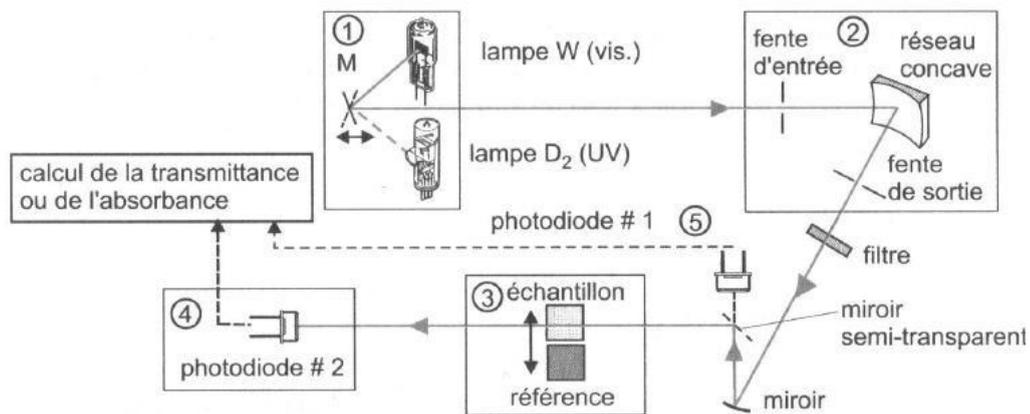


Figure-11- : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur

IV.3.2. Spectrophotomètres à double faisceau

Les spectrophotomètres à double faisceau (Figure. 3), avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases, sont les plus répandus [39]. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement

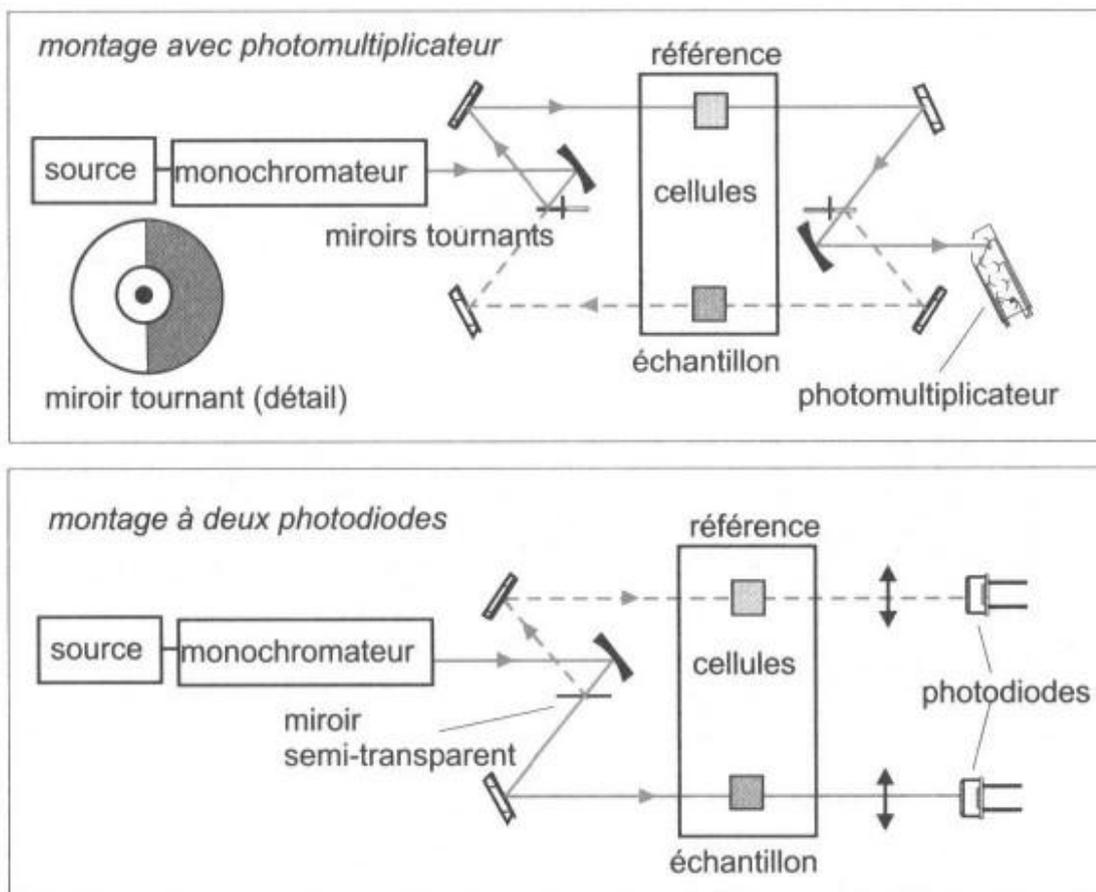


Figure -12- : Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau

IV.4. Dosage du Cd(II) par le PAR

Le complexant 4-(2-pyridylazo) résorcinol

Le 4- (2-pyridylazo) résorcinol (PAR) est un produit organique stable de pouvoir oxydant fort, sa formule semi développée est la suivante (Figure-13-) [38]:

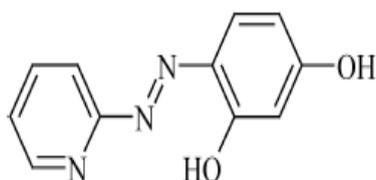


Figure-13-: Structure développée du complexant PAR

C'est un produit irritant en cas de contact avec la peau ou par inhalation, il peut causer l'endolorissement secondaire ou la rougeur des yeux et des membranes muqueuses.

Les caractéristiques générales du 4- (2-pyridylazo) résorcinol (PAR) sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau 05: Informations générales sur le PAR

| | |
|----------------------------|--|
| Formule moléculaire | C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂ |
| Etat physique | Poudre orange |
| Masse molaire (g/mole) | 215.21 |
| Température de fusion (C°) | 194-200 |
| λ _{max} (nm) | 520 |

Le PAR a les groupes réactifs suivants: groupe d'azote hétérocyclique, groupe azoïque et groupe hydroxyles disponibles pour la coordination avec un ion métallique. Il est utilisé pour

l'analyse spectrophotométrique du Cd(II), ceci est dû à sa rapidité dans la formation de complexes avec le Cd(II) en phase aqueuse et sa sensibilité au Cd(II). Cependant, le PAR peut aussi être utilisé pour doser d'autres métaux tels que le cobalt, le cuivre, l'argent, le mercure, le nickel, le plomb et le zinc. Pour pouvoir lier l'absorbance à la concentration, on doit faire un étalonnage, où on trace une courbe qui donne l'évolution de l'absorbance d'une phase aqueuse en fonction de sa concentration en analyte (Cd(II)) en présence du complexant PAR. Les propriétés acide-base du PAR, indiquent que dans un mélange d'eau et de solvants organiques, le PAR existe dans quatre espèces chromophores à savoir H_3L^+ , H_2L , HL^- et L_2^- montrant l'absorption maximum à 420, 392, 414 et à 502 nm, respectivement [39].

Le spectre du complexe PAR- Cd(II) dépend du pH, à $pH \approx 5,5$ la solution présente une absorbance maximale à $\lambda = 525$ nm.

À l'exception du Chrome (VI), les métaux lourds, en solution aqueuse, n'absorbent pas en UV/visible, mais avec le PAR, ils forment des complexes colorés. Les spectres des complexes PAR-Métal, en solution aqueuse, sont pratiquement identiques et seules les méthodes d'analyses multi variables qui sont capables de déterminer les concentrations individuelles de chaque métal.

Partie expérimentale

Introduction

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées, elle est subdivisée en trois sections :

- ✓ La 1^{ère} section concernera la présentation de l'extractant et le surfactant.
- ✓ 2^{ème} section présentera les principaux réactifs utilisés ainsi que le mode opératoire.
- ✓ Dans une 3^{ème} section sera abordée l'extraction du Cd(II) par MLE.

I. Présentation d'extractant

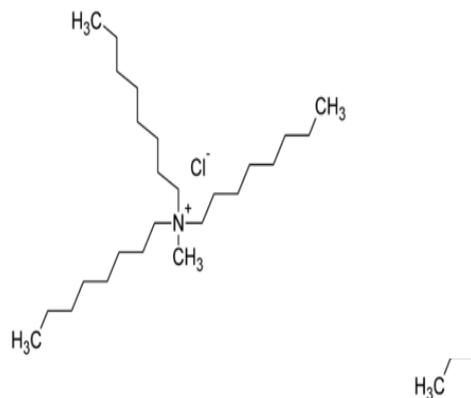


Figure-13- : Structure du l'Aliquat336

II. Présentation de Surfactant

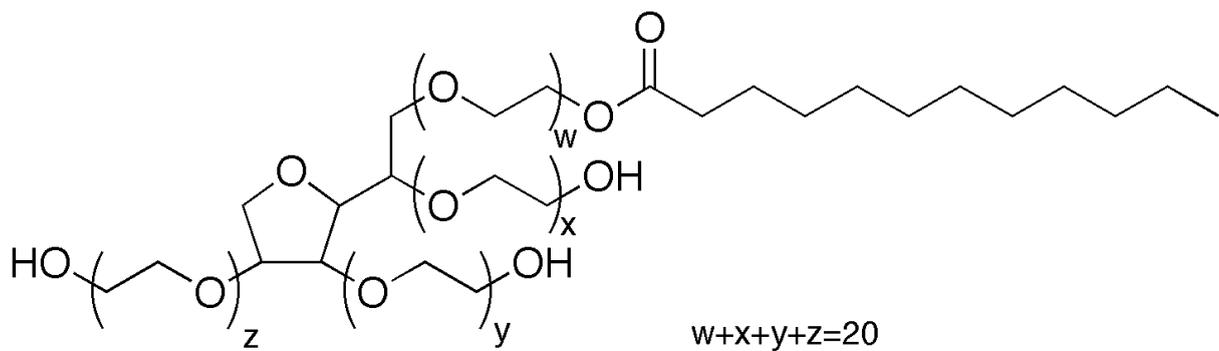


Figure-14- : Structure du Tween 20

III. les réactifs et les matériels utilisés

III.1. Les réactifs utilisés

Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont:

- Cadmium
- 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) de FLUKA
- Le Trioctylméthyl ammonium Chlorure $R_3NCH_3^+Cl^-$, commercialisé sous le nom : [Aliquat336].
- Solution tampon commercialisée pH = 9 (HCl- Na_2BO_4)
- Ethanol absolu
- Dichlorométhane
- Acide nitrique HNO_3
- Tween20
- Nitrate de sodium $NaNO_3$

III.2. Appareils et instruments utilisés :

- - pH mètre combinée,
- - Balance analytique
- - Banc vibrant
- - Spectrophotomètre UV- Visible modèle « Shimadzu, UV mini- 1240 »,
- Plaque chauffante Agitatrice avec régulateur de température,
- - Verreries ordinaires (béchers, erlenmeyers,) et de mesure (pipettes, éprouvettes, fioles jaugées,)
- Ampoule a décanté

IV. METHODE D'EXPERIMENTATION

IV.1 Préparation des solutions

IV.1.1. Préparation de la solution mère de $CdNO_3, 4H_2O$ ($10^{-3}M$)

Dans une fiole jaugée de (500 ml), On introduit (0,154 g) de nitrate de Cadmium hydratée ($Cd(NO_3)_2, 4H_2O$), On dissout le sel dans l'eau distillé puis le volume est complété avec l'eau

distillée, jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution.

IV.1.2. Préparation de la solution mère du sel d'ammonium quaternaire Aliquat336 (0,5%)

Dans une fiole jaugée de (100 ml), on fait dissoudre (0,64 g), 0,5% d'extractants (Aliquat336) avec le diluant (dichlorométhane) jusqu'au trait de jauge

IV.1.3. Préparation de la solution du Tween 20

Dans une fiole jaugée de (100ml), on fait dissoudre (0,64g), 0,5 % de surfactant (Tween20) avec le diluant (dichlorométhane) jusqu'au trait de jauge

IV.1.4. Préparation de la solution de PAR 10^{-3} M

Dans une fiole jaugé de 100 ml, on fait dissoudre 0.02g de PAR avec de l'éthanol absolu jusqu'au trait de jauge.

IV.1.5. Préparation de l'émulsion

La membrane destinée à extraire le métal est constitué d'un extractant, Aliquat336 (vol = 2,5ml) avec le surfactant Tween 20. Ce dernier, grâce à son caractère, favorise la formation de l'émulsion nécessaire à la technologie des membranes liquides.

La solution d'épuration choisie est l'acide Nitrique HNO_3 0,5M (5 ml) est ajoutée goutte à goutte à la phase membranaire. Les émulsions sont fabriquées au moyen d'un VORTEX. pendant 5 minutes.

IV.2. Procédure d'extraction

On prépare un mélange contenant les deux phases aqueuse et organique, le volume total (15ml) est mis sous agitation (250 tr/min) pendant 45 minutes puis on sépare les deux phases en utilisant une ampoule à décanter.

Dans chaque expérience on prend un échantillon de volume égal à 0,2 ml de la phase aqueuse externe pour le dosage quantitatif par UV-Visible.

V. Méthode d'analyse du cadmium

Procédure de dosage

Le suivi de la concentration de l'ion cadmium en phase aqueuse avant et après extraction est réalisé par spectrophotométrie UV/Visible : un volume bien déterminé (200 µl) de la phase aqueuse (Cd(II)) a été prélevé et mis en contact avec 0.5 ml de la solution du PAR et 3 ml de la solution tampon (pH = 9), on mesure l'absorbance de cette solution à $\lambda_{\max} = 520 \text{ nm}$.

VI. Détermination des conditions optimales de l'extraction

8. Effet du temps d'agitation

L'étude cinétique de l'extraction du Cd(II) par MLE a été examinée en réalisant des extractions à différents temps d'agitation ceci dans le but de déterminer le temps d'équilibre.

Avec concentration de Cd(II) = 10^{-3} , Aliquat336 = 0,5%, Tween = 0,5%, $[\text{HNO}_3] = 0,5\text{M}$

9. Effet du rapport volumique

L'influence du rapport volumique sur le rendement d'extraction a été examinée pour les valeurs suivantes : $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1, 2 \text{ et } 4$.

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes.

10. Effet de la concentration d'extractant

L'étude de l'extraction est réalisée pour des solutions en Cd (II) de concentration égale 10^{-3}M on fixe la concentration de surfactant optimisé (0,5% m/m) et on fait varier la teneur de l'extractant de : 0,1 à 0,5%, La membrane est préparée sous agitation durant 5 min et après on fait l'extraction sous agitation de 250 t/min durant 45 min.

11. Effet du pH initial de la phase aqueuse

L'influence pH initial de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction a été examinée en ajoutant des quantités adéquates d'acide nitrique.

L'extraction du Cd(II) par MLE a été suivie pour des valeurs de pH allant de 1,8 à 7,2. Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes.

12. Effet de la force ionique

L'étude de la force ionique sur l'extraction du Cd(II) par MLE a été examinée par l'ajout des sels NaNO_3 puis KSCN à des concentrations différentes.

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes.

L'étude de la force ionique a été menée en faisant varier la concentration du sel ajouté à la phase aqueuse.

13. Effet de la concentration de la phase d'épuration

L'influence de la concentration de la phase d'épuration sur le rendement d'extraction a été examinée dans le domaine suivant : $[\text{HNO}_3] = 0.05\text{M}$ à 0.5M

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes.

14. Effet de la température

L'influence de la température sur le rendement d'extraction du Cd(II) par MLE a été examinée en réalisant des extractions à différentes valeurs de températures qui sont les suivantes :
 $T = 19, 29$ et 38°C .

Résultats et discussions

Introduction

L'objectif de cette partie de notre travail consiste à étudier l'extraction du cadmium (II) par MLE en utilisant l'Aliquat 336 comme extractant et de déterminer les conditions optimales de cette extraction en faisant varier des paramètres physico-chimiques tels le pH initial de la phase aqueuse externe, concentration initial d'extractant, rapport volumique, force ionique, température...etc.

Le calcul du rendement (R%) d'extraction se fait par l'application de l'équation suivante :

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) 100 \quad (5)$$

Où :

C_0 et C_e : sont respectivement les concentrations initiale et finale du cadmium(II) dans la phase aqueuse.

I. La courbe étalonnage :

La figure 16 représente la courbe d'étalonnage correspondante au dosage du Cd (II). Le facteur de corrélation est : $R = 0.9918$.

La courbe d'étalonnage obtenue ($A = f([Cd^{+2}])$) est une droite dans le domaine des concentrations étudiées

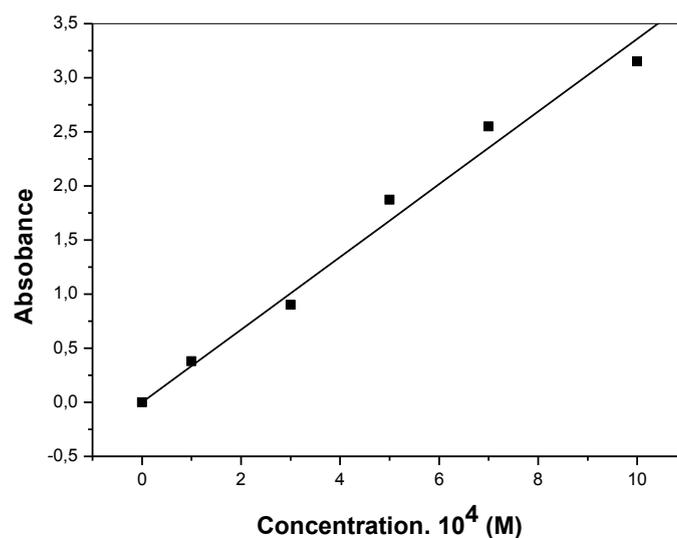


Figure-16- : Courbe d'étalonnage

II. Cinétique d'extraction

Pour déterminer le temps d'agitation minimal correspondant à un rendement maximal (temps d'équilibre), l'extraction du Cd(II) par MLE a été réalisée pour différents temps d'agitation.

Les résultats des rendements obtenus sont récapitulés dans le tableau 06.

La figure-17-, nous montre l'évolution du rendement d'extraction du Cd (II) en fonction du temps d'agitation.

Tableau06 : Résultats pour la cinétique d'extractions du Cd(II)

| | | | | | |
|-------------|----|----|----|----|----|
| Temps (min) | 5 | 15 | 30 | 45 | 60 |
| R (%) | 49 | 70 | 87 | 90 | 90 |

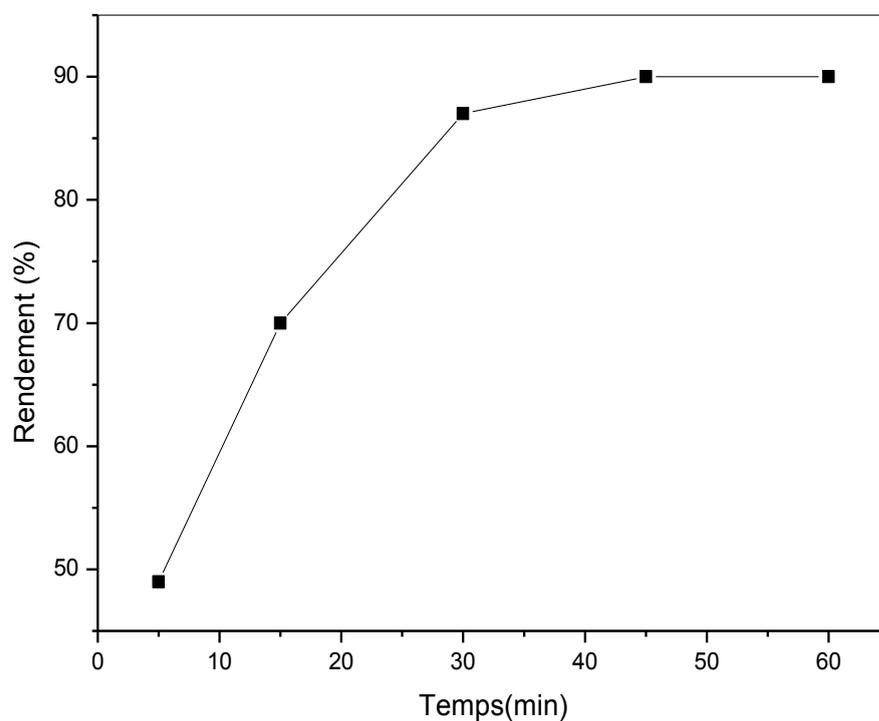


Figure-17- : Cinétique d'extractions du Cd (II)

$$[\text{Cd(II)}] = 10^{-3}\text{M}$$

D'après la figure-17- ; on constate que le rendement d'extractions augmente graduellement, jusqu'à atteindre une valeur maximale $R = 90\%$, au-delà de laquelle le rendement reste constant. Le temps d'équilibre est alors $t = 45$ mn ce temps a été choisi comme temps d'agitation minimal le long de notre travail.

III. Effet de rapport volumique

Le rapport volumique est l'un des paramètres importants qu'il faut étudier, pour se faire on a varié le rapport V_{aq}/V_{org} . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous :

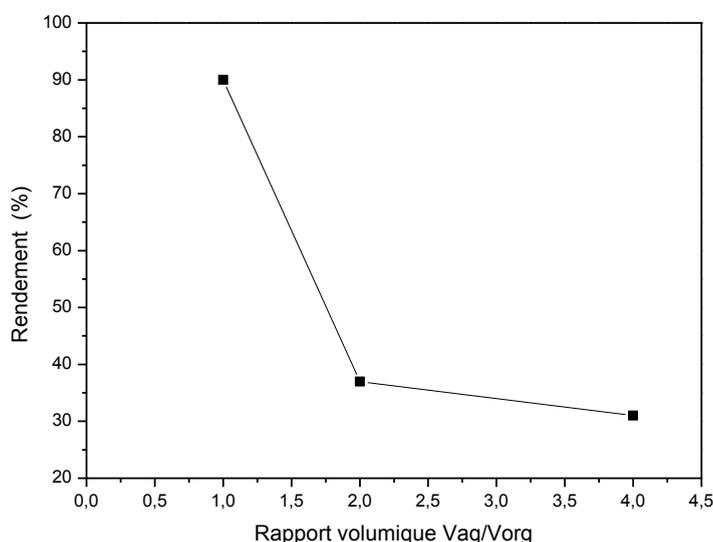


Figure-18- : *Effet de rapport volumique sur le rendement d'extraction*

$$[Cd(II)] = 10^{-3}M, [Aliquat] = 0,5M, T = 20C^{\circ}$$

Les résultats expérimentaux ont montré que la valeur optimale du rapport volumique est égale à l'unité, cette valeur a été choisie pour le reste des expériences.

IV. Effet de la concentration de l'extractant

Le choix du transporteur est un critère déterminant dans l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE). L'extractant doit former un complexe avec le métal soluble dans la phase membranaire organique et insoluble dans les phases aqueuses interne (épuration) et externe (alimentation) [26].

La teneur de l'extractant Aliquat336, dans la phase organique, a été variée dans le domaine allant de 0,1% à 0,5%.

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes.

Les résultats trouvés sont récapitulés dans le tableau 7.

Tableau 07 : Résultat pour l'effet d'extractant sur le rendement

| | | | | |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|
| % massique de l'Aliquat 336 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,5 |
| Rendement (%) | 67 | 86 | 89 | 90 |

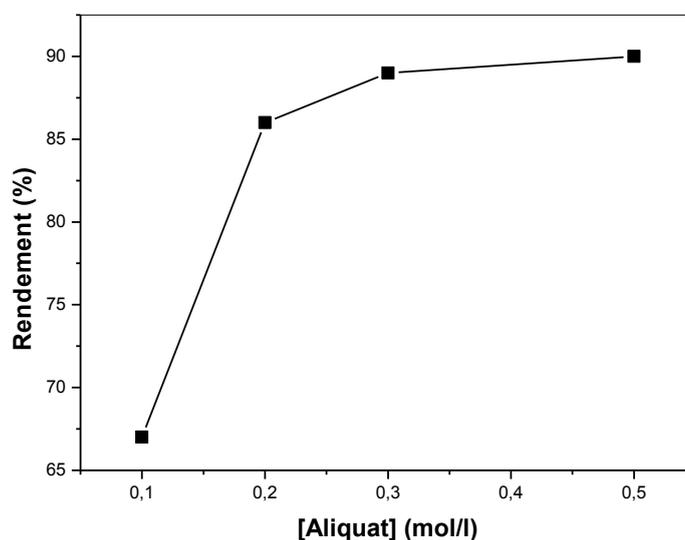


Figure-19- : Rendement d'extraction en fonction de la teneur d'Aliquat336 dans la phase organique

Les résultats montrent qu'un rendement maximal (90%) est obtenu pour une teneur massique en extractant égale 0,5% .

V. Effet du pH initial de la phase aqueuse externe

L'effet de pH initial sur l'efficacité d'extraction du Cd (II) par MLE a été examiné dans le domaine de pH de 1,8 à 7,2. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 08 et la figure-20-

Tableau 08 : Résultats pour l'effet du pH sur le rendement d'extraction

| | | | | | | |
|-----|------|------|------|------|------|-----|
| pH | 1.80 | 2.80 | 3.82 | 5.18 | 6.47 | 7.2 |
| R % | 73 | 79 | 84 | 85 | 90 | 86 |

On constate que le maximum d'extraction est obtenu à un pH initial égal à 6,47. Pour des solutions aqueuses en Cd (II) plus acides, la capacité de rétention diminue relativement en raison d'une possible compétition entre les protons H^+ du milieu et les cations Cd(II).

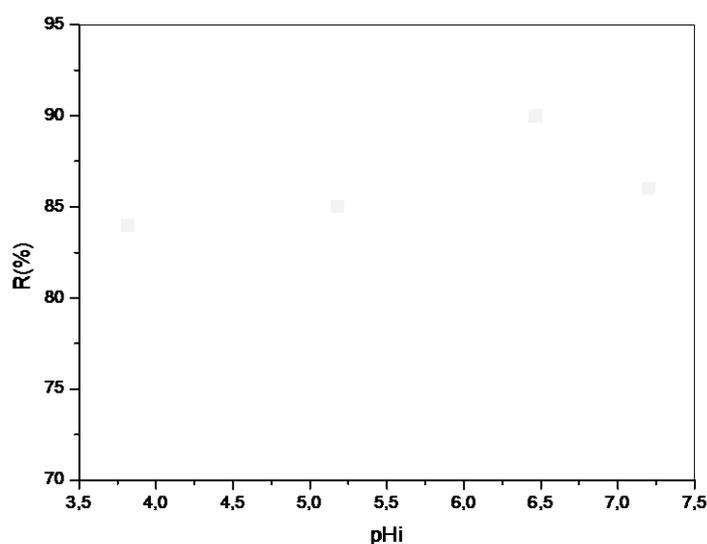


Figure-20- : Effet du pH initial sur le rendement d'extraction du Cd(II)

$$V_{aq} / V_{org} = 1, [Cd(II)] = 10^{-3}M, [Aliquat] = 0.5 \%, T = 20^{\circ}C$$

VI. Effet de la variation de la force ionique

La force ionique est une grandeur qui mesure la tension du champ électrique dans une solution, elle est déterminée suivant la formule de D.Huckel :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2) \quad (6)$$

Avec : μ : La force ionique de la phase aqueuse ; C_i : La concentration de l'ion i ; Z_i : Sa charge

VI.1. Effet de l'ajout du sel NaNO_3

On a étudié l'effet de l'ajout de NaNO_3 à des concentrations différentes. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure ci-dessous

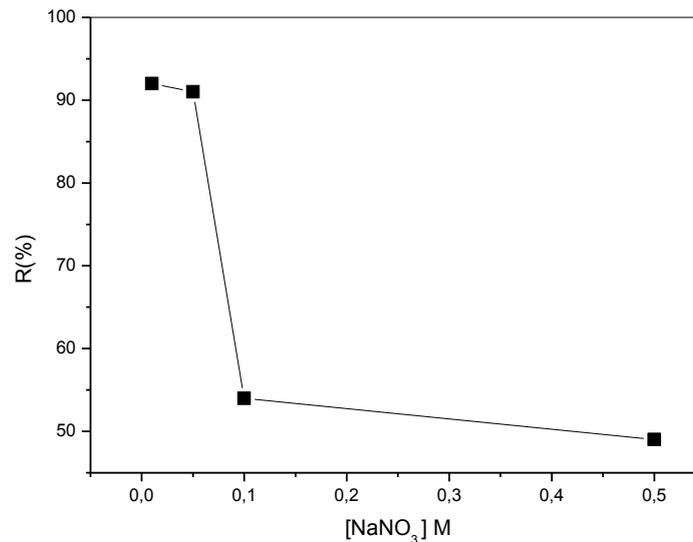


Figure-21- : Effet de l'ajout de nitrate de sodium

$$V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1, [\text{Cd}(\text{II})] = 10^{-3} \text{M}, T = 20^\circ\text{C}$$

D'après les résultats représentés sur la figure-21-, l'ajout du sel NaNO_3 à la phase aqueuse a un effet négatif sur le rendement d'extraction suite aux phénomènes de compétition entre les espèces chimiques formées et les cations $\text{Cd}(\text{II})$.

VI.2. L'effet de l'ajout du sel KSCN

Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment. Les concentrations en thiocyanate de potassium sont prises égales à 0.01M, 0.05 M 0.1M et 0.5M.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 09 et la figure 22

Tableau 09 : Effet de l'ajout de KSCN

| $[\text{KSCN}] \text{M}$ | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.5 |
|--------------------------|------|------|-----|-----|
|--------------------------|------|------|-----|-----|

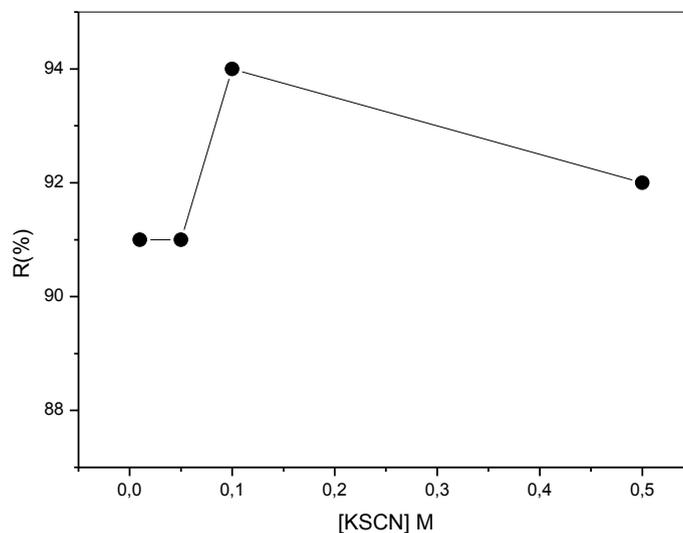


Figure-22- : Effet de KSCN sur le rendement d'extraction du Cd(II)

$$V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1, [\text{Cd(II)}] = 10^{-3}\text{M}, T = 20^{\circ}\text{C}$$

Les résultats expérimentaux ont montré que l'ajout de KSCN, à une concentration de 0,1M, a fait augmenter le rendement d'extraction jusqu'à 94%, au fait KSCN joue le rôle d'un contre ion, il ya donc effet positif sur le rendement d'extraction.

VII. Etude de la nature et du taux des espèces chimiques présentes dans la phase d'alimentation

Cette étude a été réalisée en utilisant les paramètres et les résultats correspondants à meilleures conditions d'extraction.

Nous avons entrepris à l'aide du logiciel Chemical Equilibrium in Aquatic System (**CHEAQS**) l'identification et la quantification des espèces chimiques présentes.

Les résultats, récapitulés dans le tableau 11, montrent que les espèces chimiques majoritaires correspondantes aux meilleurs conditions d'extraction (94%) sont : les ions $\text{Cd}(\text{SCN})_3^-$ et les molécules $\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{aq})$.

Tableau 10 : Taux des espèces présentes dans la phase aqueuse externe pour $[\text{KSCN}] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$, $\text{pH} = 6,47$

| Espèce chimique | $\text{Cd}(\text{SCN})_3^-$ | $\text{Cd}(\text{SCN})_2 (\text{aq})$ | $\text{Cd}(\text{SCN})^+$ | $\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$ |
|----------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Taux de l'espèce (%) | 67,14 | 27,10 | 4,28 | 1,36 |

VIII. Effet de la concentration de la phase d'épuration (phase aqueuse interne)

Les résultats expérimentaux sont récapitulés dans le tableau 11 et présentés dans la figure 23

On fixe les autres paramètres et on fait varier la concentration de HNO_3 de 0,05 M jusqu'au 0,5M

Tableau 11 : Effet de la concentration de la phase interne (HNO_3)

| | | | | | |
|---------|------|-----|-----|-----|-----|
| C mol/l | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,5 |
| R % | 30 | 31 | 39 | 40 | 88 |

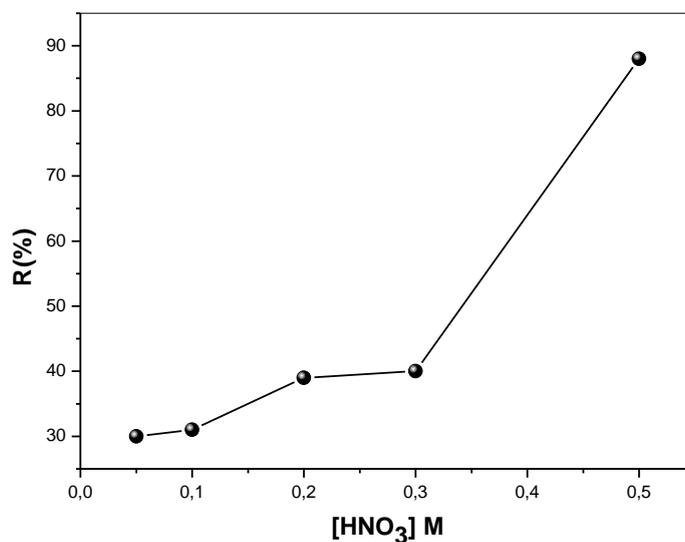


Figure-23- : Effet de la concentration de la phase interne

$$V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1, [\text{Cd}(\text{II})] = 10^{-3}\text{M}, T = 20^\circ\text{C}$$

Les résultats expérimentaux ont montrés que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de HNO_3 dans la phase interne ceci peut être expliqué par le

fait que le rendement d'épuration est lié avec le gradient de pH qui se crée lorsque on augmente la concentration du HNO_3

IX. Effet de la température sur le rendement d'extraction

L'effet de température sur le rendement d'extraction de cadmium(II) a été étudié dans le domaine : 19 à 37,7 C° pour différentes teneurs massiques en extractant.

$[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$; temps d'agitation : 45 mn ; rapport volumique=1

Tableau-12- : Effet de la température sur le rendement d'extraction

| $[\text{Aliquat}]^+[\text{Cl}]^- \text{ (M)}$ | 0.1 | 0.3 | 0.5 |
|---|-----|-----|-----|
| T=19°C | | | |
| R (%) | 85 | 86 | 90 |
| T=29°C | | | |
| R (%) | 88 | 90 | 91 |
| T=38°C | | | |
| R (%) | 89 | 91 | 92 |

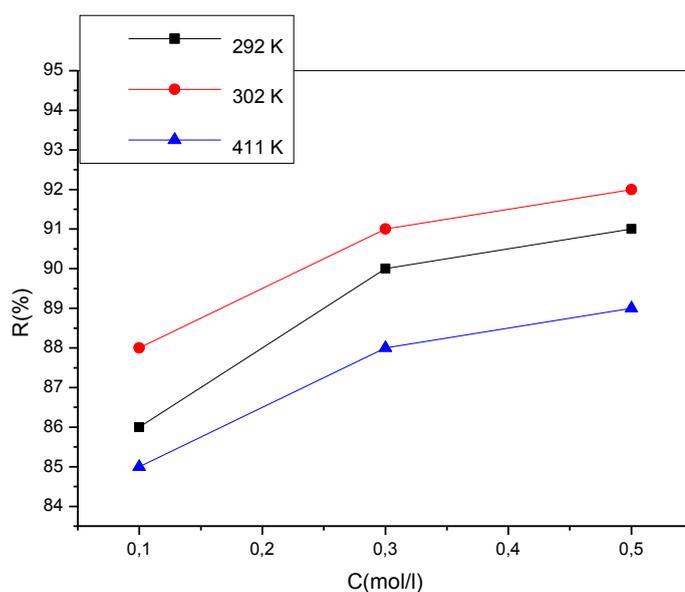


Figure-24- : Effet de la température sur le rendement d'extraction

$$V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1, [\text{Cd(II)}] = 10^{-3}\text{M}, T = 20^{\circ}\text{C}$$

Comme présenté sur la figure, l'augmentation de la température jusqu'à 38°C aura l'effet d'augmenter le rendement d'extraction du cadmium, donc l'extraction sera favorisée par une élévation de température

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été de réaliser et optimiser l'extraction du Cd(II) par MLE en utilisant l'Aliquat336 comme extractant.

Il s'agit donc de trouver les meilleures conditions expérimentales favorisant un meilleur rendement pour chaque cas.

Une étude cinétique a été réalisée au préalable, elle nous a permis de déterminer le temps d'équilibre qui est de 45mn.

L'étude du rapport volumique a été menée et nous a permis de trouver la valeur optimale correspondante aux conditions d'extraction c'est $V_{aq} / V_{org} = 1$.

L'étude expérimentale nous a permis de déterminer les conditions optimales dans les deux cas d'études suivants :

-Sans ajouts :

R = 90% pour des valeurs des paramètres opératoires suivants :

$Cd(II) = 10^{-3}$ $HNO_3 = 0,5 M$, Aliquat 336 = 0.5% , Tween 20 = 0.5 % ; $V_{aq}/V_{org} = 1$

pH = 6.47 et T = 20°C

-Avec ajout du sel KSCN à une concentration de 0,1M

R = 94% pour les mêmes valeurs précédentes des paramètres opératoires d'extraction.

L'étude par identification et quantification des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse (en utilisant le logiciel CHEAQS) nous a montré que dans les conditions optimales les espèces chimiques, contribuant à un rendement maximal d'extraction du Cd(II) par MLE en utilisant l'Aliquat336, sont $Cd(SCN)_3^-$ (67,14%) et $Cd(SCN)_2(aq)$ (27,10%).

Bibliographie

- [1] **SAYED, Z., TAYEBEH, S., DARYOUSH, A., TAHER, M., YAR, M.**, ‘‘Applicability of cloud Point extraction for the séparation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to détermination by flame atomic absorption spectrometry’’, *International Center for Science, High Technology & Environmental Sciences, Kerman, Iran, (2011)*.
- [2] **J. B. SIRVEN**: *Détection des métaux lourds dans les sols par spectroscopie d’émission sur Plasma induit par laser (LIBS); Bordeaux-France; (2006)*.
- [3] **K. D. EL-DJABINE**: *Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols à vocation agricole et végétation naturelle soumise à une Pollution atmosphérique (El-Hadjar – Annaba – Algérie), Influence de la végétation sur la Dynamique de ces métaux. Constantine (2005)*.
- [4] **P. ANDUJAR, L. BENSFA-COLAS, A. DESCATHA**, *Intoxication aiguë et chronique au cadmium, , Acute and chronic cadmium poisoning; revme, science direct la revue de médecine interne (2009)*
- [5] **TRICOT**. Le cadmium. Encyclopaedia Universalis, France. A (1999)
- [6] **STIPP SL, HOHELLA MF, PARKS GA et LECKIE JO** *Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED and AES). Geochim Cosmochim Ac, 56: 1941-1954. (1992)*.
- [7] **VAN CAPPELLEN P, CHARLET L, STUMM W, WERSIN P** *A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. Geochim Cosmochim Ac, 57 : 3505-3518 (1993)*
- [8] **A. PICHARD**: *Cadmium et ses dérivés; INERIS; Janvier (2004)*.
- [9] **A. DAMIEN**: *guide du traitement des déchets; 4eme édition; DUNOD; Paris (2006)*.
- [10] **J. M. BRIGNON**: *Cadmium et ses dérives; INERIS–DRC–MECO; Mai (2005)*.
- [11] **M. P. WAALES**; *Cadmium carcinogenesis; Mutation Research; 533,107–120, (2003)*.
- [12] **MALLEVIALLEE J., ODENDAAL P.E., WIESNER M.R.**, *The emergence of membranes in water and waste water treatment, In: Water treatment Membranes Process, Chapitre 1, McGraw-Hill, p10. (1996)*
- [13] **AUDINOS R., ISOARD P.**, *Glossaire des termes techniques des procédés à membrane, Société française de filtration, p 142, (1986)*.
- [14] **MESLI M.**, *Séparation et pré-concentration du Pb(II) et du Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE). Thèse de Magister, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen. (2012)*.

[15] *Membrane et santé : Membrane et eau : Membrane et industrie 18-*, Alger, Algérie 20-Novembre (2006) .

[16] **YKENE, Z.** *Transport facilité des cations Zn²⁺ et Cd²⁺ à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP).* Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou. Thèse de magister (2011).

[17] **E.MOAMER**, *Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur a disques tournants.* Institut national des sciences appliquées de Rouen. Thèse doctorat (2011) .

[18] **G'UREL, L, BUYUKGUNGOR, H,** *Investigation of Organic Matter Release in Emulsion Liquid Membrane Treatments.* Turkish Journal of Engineering Environmental Science. 31 265-272. (2007).

[19] **MARR, R, KOPP, A.** "Liquid Membrane Technology – A Survey of Phenomena, Mechanisms and Models", *Int. Chem. Eng.* 22(1): 44-60. (1982).

[20] Associate professor **Dr. HANAPI bin mat NORASIKIN binti OTHMAN**, "selective emulsion liquid membrane extraction of silver From liquid photographic waste industries", Département of chemical engineering, Faculty of chemical and natural resources engineering, Universiti teknologi Malaysia, , technology and innovation, (project no. 08-02-06-0019 ea153/vot 74032) vot 721572006the financial support from the ministry of science

[21] **RAJASIMMAN, M., SANGEETHA, R., KARTHIK, P,** "Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane Department of Chemical Engineering", Annamalai University, Annamalai Nagar 608002, Tamil Nadu, India.

[22]- "Transport of cadmium ions from zinc plant leach solutions through emulsion liquid membrane-containing Aliquat 336 as carrier Recep Ali Kumbasar Department of Chemistry, Faculty of Science, Sakarya University, 54100 Adapazari, Turkiye

[23] **MHANNI, A,** Thèse de Magiter, Chimie des Matériaux, Valorisation des Minerais, USTHB, (1983).

[24] **DRAXLER, J, MARR, R,** "Emulsion Liquid Membranes. Part I : Phenomenon and Industrial Application", *Chem. Eng. Process*, 20: 319-329. (1986).

[25] **NAKASHIO, F,** "Recent Advances in Separation of Metals by Liquid Surfactant Membranes", *J. Chem. Eng. Jpn.* 26: 123-133. (1993).

[26] **VOLKEL, W, HALWACHS, W, and SCHUGERL, K.** *Copper Extraction by Means of a Liquid Surfactant Membrane Process.* *J. Membr. Sci.* 6: 19-31. (1980).

[27] **MARR, R.** "Pilot Plant Studies of Liquid Membrane Separation", *Proceeding of Eng. Found, Conf. On New Directions in Separation technology, Davos, Switzerland* (1984).

[28] **PRUNET, R., BOURDINET, D., PREVOTEAU, D,** « Structure de la matière, Chimie inorganique », *Sciences et technologies de laboratoire*, (1996).

[29] **WRIGHT, J. B, NILSEN, D. N., HUNDLEY, G, and GALVAN, G. J. FIELD** *Test of Liquid Emulsion Membrane Technique for Copper Recovery from Mine Solutions. Min. Eng.* 8: 549-556. (1995).

[30] **SAYED ZIA, M, SHAMSPUR,T ,DARYOUSH,A, TAHER,M, YAR MOHAMMAD BAGHELANI** “applicability of cloud point extraction for the séparation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption”, *spectrometry Arabian Journal of Chemistry Arabian Journal of Chemistry* (2011)

[31] **MARR, R, KOPP, A.** “*Liquid Membrane Technology – A Survey of Phenomena, Mechanisms and Models*”, *Int. Chem. Eng.* 22(1): 44-60. (1982).

[32] **JON, A, Grammes, SCHULZE M, Al-BATAINEH,** “ *Cardioverter-Defibrillator Lead Extraction in 100 Patients With Intracardiac Vegetations Defined by Transesophageal Echocardiogram Percutaneous Pacemaker and Implantable*”, *Journal of the American College of Cardiology* Vol. 55, No. 9. (2010) .

[33] **T. BERNARD, D. GERARD** : *Électrochimie, Présentation générale; technique d'ingénieur, J1600* (1999).

[34] **F.W. FIFIELD, D. KEALEY,** *Principals and practices of analytical chemistry, Fifth Edition, Blackwell Science, UK, (2000).*

[35] **O. ABDERRAHIM,** *Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de 2EHPA/ par l'acide polyethyleniminemethylene phosphonique, Université de Tlemcen, (2006).*

[36] **H.TRAD,** *thèse de doctorat, Développement de la Technique de Spectroscopie d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé, à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans. Soutenue le 20 décembre (2004)*

[37] **P. ANDUJAR, L. BENSEFA-COLAS, A. DESCATHA,** *Intoxication aiguë et chronique au cadmium, la revue de médecine interne, Acute and chronic cadmium poisoning; revme, science direct. (2009)*

[38] **S. H. PRANKEL, R. M. NIXON et C. J. C. PHILL;** *Environmental Research* 94, p. 171, (2004).

[39] **F. ROUESSAC, A. ROUESSAC, D. CRUCHE** ; *Dunod Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition, Paris (2004).*

[40] **LARPENT. C,** *Tensioactifs. Techniques de l'Ingénieur, Paris, K342 ; (1995)*

[41] **Bognolo. G,** *Tensioactifs Non-ioniques : Mise En Oeuvre Industrielle.*

Techniques de l'ingénieur, Paris, J2265 ; (2004).

[42] *Entrée de « LEAD, POWDER » dans la base de données De produits chimiques GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) (allemand, anglais), (2010).*

[43] **ATTEF,D, HADAOU,O.** *Available « Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane », Journal of Membrane Science, 348 360–368 Contents lists (2010)*

Résumé

Ce travail concerne l'étude de l'extraction par membrane liquide émulsionnée de cadmium (II) par l'extractant Aliquat 336

Avant tout, on a effectué l'étude de certains paramètres opératoire optimaux qui gouvernent ce procédé, les différents rendements ont été calculés en employant le PAR qui présente une grande importance dans la détermination spectrophotométrique des cations Cd^{+2} par UV/Visible après extraction

A $Cd(II) = 10^{-3} M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $HNO_3 = 0.5 M$, Aliquat 336= $0.5M$, $pH = 6.47$

Le rendement d'extraction est de 90% avec une cinétique de 45minute

Les ajouts ont différents effets sur le rendement d'extractions.

Abstract

This works concerns the study of the liquid membrane émulsionné extraction of cadmium (II) by aliquat 336 First, we studied of some optimal parametres of this process, the different calculâtes using spectrophotometrique determination by PAR

A $Cd(II) = 10^{-3} M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $HNO_3 = 0.5 M$, Aliquat 336= $0.5M$, $pH = 6.47$

The extraction yeild attains 90% with extraction kinetic time of 45 min.

The additions effects on the extraction yield

الخلاصة

هذا العمل ينطوي على دراسة استخراج مستحلب بواسطة الاغشية السائلة من الكاديوم باستعمال المستخلص قبل ذلك اجرينا دراسة بعض المعايير الامثل التي تحكم هذه العملية ثم حساب العوائد المختلفة باستخدام الذي له اهمية كبيرة في التحديد الطيفي للاشعة فوق البنفسجية المرئية

$Cd(II) = 10^{-3} M$, $V_{aq}/V_{org} = 1$, $HNO_3 = 0.5 M$, Aliquat 336= $0.5M$, $pH = 6.47$

مردود الاستخلاص هو 90 مع نقطة تكافؤ 45 دقيقة

- اضافة الاملاح لها تاثيرات مختلفة على كفاءة الاستخلاص

