

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

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

**Fedlaoui Bochra
Chelghaf Hadjer**

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : chimie inorganique

Thème

Etude de l'Extraction liquide- liquide du CADMIUM par le Mélange l'ALIQUAT 336 et TBP

Soutenu le 14/06/2018 devant le jury composé de :

| | | |
|------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Président : M^R | MJEHAD BAGDAD | MCB Université de Saida |
| Encadreur: M^{elle} | ZAOUI FATIHA | MCB Université de Saida |
| Examineur :M^{elle} | OULD KADA FATIMA | MCB Université de SAIDA |
| Examineur: M^{elle} | RAMDANI AMINA | MCA Université de SAIDA |

Année universitaire 2017/2018

Etude de l'Extraction liquide- liquide du CADMIUM par le Mélange l'ALIQUAT 336 et TBP

Ce travail porte sur l'extraction liquide -liquide du Cd(II) en milieu nitrate par le mélange Aliquat 336 /TBP dans des proportions bien définis. Divers paramètres ont été optimisés tel que le temps de contact ,la concentration de la phase aqueuse , le rapport volumique entre le volume d'Aliquat 336 et TBP , l'effet de pH et l'effet de sel. L'étude thermodynamique a montre que le processus d'extraction est spontané ($\Delta G < 0$) et exothermique ($\Delta H < 0$) . D'autre part l'effet de l'ajout du fer (III) a montre une influence considérable sur l'extraction du cadmium.

Mots clés: l'Aliquat 336 - TBP - Cadmium - Extraction liquide – liquide- Environnement

Study of liquid-liquid extraction of Cadmium by the mixture of ALIQUAT336 /TBP

This work concerns the liquid-liquid extraction of Cd (II) in nitrate medium by mixture of the Aliquat 336 / TBP in well-defined proportions. Various parameters were optimized such as the contact time , the concentration of the aqueous phase, the volume ratio between the volume of Aliquat 336 and TBP , the effect of pH and the effect of salt. The thermodynamic study has shown that the extraction process is spontaneous ($\Delta G < 0$) and exothermic ($\Delta H < 0$). On the other hand the effect of the addition of iron (III) has a considerable influence on the extraction of cadmium.

Key words: l'Aliquat 336 - TBP - Cadmium - Extraction liquide – liquide- Environnement.

Keywords

Année universitaire 2017/2018

Remerciement

Nous voudrions remercier ALLAH qui nous a donné le courage et la patience pour faire ce modeste travail .

*Nous exprimons notre gratitude à notre encadreur, **Mme zaoui FATIHA** Pour sa confiance qu'il nous à témoigné, et pour tous les conseils qu'il nous a partagés*

*Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi au monsieur le président de jury M^R **MJEHAD BAGDAD**, et les membres de jury M^{elle} **OULD KADA FATIMA** et M^{elle} **RAMDANI AMINA** d'avoir accepté d'examiné et d'évaluer notre travail*

Finalement, nos remerciements sont aussi adressés à tous nos professeurs qui ont participé à notre formation, ainsi à toutes les personnes qui nous ont aidés, de près et de loin

Bouchra et Hadjer

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à mon cher père « **Kadda** ».*

*A la plus chère à mon cœur ma mère « **Khayra** ».*

A mes frères : Bouazza, Marwan, Ishak rayan.

A ma petite sœur : Chahinda Layan.

A mes amis : Khadîdja, Fatma, Hakima, zineb, kaltom.

A mon binôme « Hadjer Chelghaf » et sa famille.

A toute ma promotion 2017_2018.

BOCHRA FEDLAOUI

Dédicace

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

A mes frères : Ahmed et Laredj

A mes chères sœurs : Nachida, Kheira et Amina.

A mes petites : Meriem et Rawnak.

A tous mes amis.

A mon binôme «Fedlaoui Bouchra» et sa famille.

A toute ma promotion 2017-2018 sans exception.

Chelghaf Hadjer

SommaireR

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE. | |
| PARTIE THEORIQUE. | |
| Chapitre I : Généralité sur l'extraction liquide-liquide. | |
| Introduction Générale | 01 |
| Introduction | 02 |
| I .Définitions. | 02 |
| I.1 Procède d'Extraction liquide-liquide. | 02 |
| I.2 Désextraction. | 02 |
| I.3 Extractant. | 02 |
| I.4 Solvant. | 03 |
| I.4.1 Diluant. | 03 |
| I.5 Raffinat. | 03 |
| I.6 Extrait. | 03 |
| II. Principe de l'extraction liquide-liquide. | 03 |
| III. Paramètres d'une extraction liquide-liquide. | 05 |
| III.1 Coefficient de partition. | 05 |
| III.2 Coefficient de distribution. | 05 |
| III.3 Rendement. | 06 |
| III.4 Facteur de séparation. | 06 |
| IV. Différent types d'Extraction liquide- liquide. | 06 |
| IV.1 Simple équilibre. | 07 |
| IV.2 Extraction multiple. | 07 |
| V. Classification des systèmes d'extraction. | 07 |
| V.1 Extraction par solvatation. | 07 |
| V.2 Extraction par échange de cations. | 08 |
| V.3 Extraction par échange d'anions. | 08 |
| V.4 Extraction par chélation. | 09 |
| V.5 Extraction par substitution. | 09 |
| VI. Applications de l'extraction liquide - liquide. | 09 |
| Chapitre II : Métaux Lourds. | |
| Introduction. | 10 |
| I. Définitions. | 10 |
| II. Les sources. | 11 |
| II.1 Les sources naturelles. | 11 |
| II.2 Les sources anthropiques. | 11 |
| III. Répartition des métaux lourds dans l'environnement. | 12 |
| III-1 Contamination des sols. | 12 |
| III-2 Le processus de transfert. | 13 |
| III-3 Répartition des métaux lourds dans les sols. | 13 |

SommaireR

| | |
|--|----|
| III-4 Contamination de l'air. | 14 |
| III-5 Contamination de l'eau. | 15 |
| IV- Impact toxicologique. | 15 |
| IV-1 Exposition. | 15 |
| IV-2 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique. | 16 |
| IV-3 Effets sur la santé. | 16 |
| V- Normes et réglementation. | 17 |
| 1- Généralités sur le Cadmium | 19 |
| 1-1 Définition. | 19 |
| 1-2 Isotopes. | 19 |
| 1-3 Propriétés physiques et chimiques | 20 |
| 1-3-1 Propriétés physiques. | 20 |
| 1-3-2 Propriétés chimiques. | 20 |
| 1-3-2-1 Métallurgie. | 21 |
| 1-3-2-2 Pyrométallurgie. | 22 |
| 1-3-2-3 Hydrométallurgie. | 22 |
| 1-3-3 Alliages. | 22 |
| 2- Chimie du cadmium, propriétés physiques et chimiques des corps composés et complexes. | 23 |
| 3- Toxicologie du cadmium. | 23 |
| 3-1 Les voies d'absorption. | 23 |
| 3-1-1 la voie respiratoire. | 23 |
| 3-1-2 la voie digestive. | 24 |
| 3-1-3 La voie cutanée. | 24 |
| 3-2 Accumulation. | 24 |
| 3-3 Intoxication aiguë. | 24 |
| 3-4 Diagnostic. | 25 |
| 4- Relation dose/effets. | 26 |
| 5- Cancérogénicité. | 26 |
| 6- Traitement. | 26 |
| 6-1 Mesures prophylactiques. | 26 |
| 6-2 Traitement Curatif. | 27 |
| Chapitre III : Chimie des Extractants. | |
| 1-Amines quaternaires. | 28 |
| 1-1 Propriétés des amines quaternaires. | 28 |
| 1-2 Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase. | 28 |
| 2- Revue sur Aliquat336. | 29 |
| 2-1 Structure et propriétés physico-chimiques. | 29 |
| a-Introduction. | 29 |
| b-Propriétés physicochimiques. | 30 |
| c- Applications de l'Aliquat336. | 30 |
| 3- Revue sur le tributylphosphat. | 31 |
| 3-1 Généralité. | 31 |

SommaireR

| | |
|--|-----------|
| 3-2 Propriétés | 32 |
| a-Propriétés physique. | 32 |
| b- Propriétés chimique. | 32 |
| c- Solubilité. | 33 |
| d- Principe de l'extraction des éléments par le TBP. | 33 |
| e- Applications. | 33 |
| PARTIE EXPERIMENTALE | |
| 1-Introduction. | 35 |
| 2- Réactifs et produits utilisés. | 35 |
| 3- Appareils et instruments de mesure. | 35 |
| 4- Méthode d'analyse. | 36 |
| 5- Préparation des solutions. | 36 |
| a) Préparation de la solution mère de nitrate de cadmium $10^{-3}M$. | 36 |
| b) Préparation des solutions de $[Cd^{+2}]$ de différentes concentrations . | 36 |
| c) Préparation de la solution d'EDTA. | 37 |
| d) Préparation de la solution de NET. | 37 |
| e) préparation du l'Aliquat 336 à 10^{-1} mol/l. | 37 |
| d) préparation du TBP 10^{-2} mol/l. | 37 |
| 6- Procédé d'extraction. | 37 |
| 7-Courbe d'étalonnage. | 38 |
| 8- Etude paramétrique. | 38 |
| •0 Cinétique d'extraction. | 39 |
| •0 Effet du rapport volumique A/T d'extractant. | 39 |
| •0 Effet de la concentration de la phase aqueuse. | 39 |
| •0 Effet du pH. | 39 |
| •0 Effet de l'ajout du Sel. | 40 |
| •0 Effet de la température. | 40 |
| •0 Effet de l'ajout de nitrate de fer (Fe(III) sur l'extraction du cadmium). | 40 |
| •0 Etude de la séparation sélective du Cd(II) et du Fe(III). | 40 |
| RESULTATS ET INTERPRETATIONS. | |
| Introduction | 42 |
| I-PREPARATION DU MELANGE Aliquats 336 et TBP. | 42 |

SommaireR

| | |
|---|----|
| II. Extraction de Cadmium(II) par le mélange A/T | 42 |
| II.1. Introduction. | 42 |
| II.2. Analyse Volumétrique de Cd(II). | 42 |
| II-2-1 Dosage volumétrique et courbe d'étalonnage. | 43 |
| II-2-1-1 Principe d'un étalonnage. | 43 |
| II-2-1-2 Etablissement de la Courbe d'étalonnage. | 43 |
| II-2-2 Protocole du dosage. | 44 |
| III- Extraction liquide-liquide du Cd(II). | 45 |
| III-1 Etude cinétique. | 45 |
| III-1-1 Introduction. | 45 |
| III-1-2 Détermination du temps d'extraction. | 45 |
| III-2 Etude paramétrique . | 47 |
| III-2-1 Rapport volumique. | 47 |
| III-2-2 Effet de la concentration initiale en Cd(II). | 48 |
| III-2-3 Etude de l'effet de pH initial. | 49 |
| III-2-4 Effet de sel. | 51 |
| III-2-5 Effet de température. | 53 |
| III-3 Etude des Paramètres thermodynamique. | 54 |
| III-4 Mécanisme d'extraction. | 55 |
| III-4-1 Extraction par échange d'anion. | 55 |
| IV- Etude d'extraction du mélange cadmium (II) et fer (III). | 57 |
| •0 Conclusion . | 58 |
| •0 Référence | - |

LISTE DES TABLEAUX :

| PARTIE THEORIQUE | | |
|-------------------------------------|--|-----------|
| Tableau 1 | Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds. | 11 |
| Tableau 2 | Présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement. | 12 |
| Tableau 3 | Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (En mg/kg). | 14 |
| Tableau 4 | Principaux effets des métaux lourds. | 17 |
| Tableau 5 | Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable. | 18 |
| Tableau 6 | Normes des métaux lourds. | 18 |
| Tableau 7 | Propriétés physico-chimique de l'Aliquat336. | 30 |
| Tableau 8 | Propriétés physiques du TBP | 32 |
| RESULTATS ET INTERPRETATIONS | | |
| Tableau 9 | Les résultats de test de solubilité. | 42 |

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| Tableau 10 C | V_{EDTA} en fonction de la concentration du Cd(II). <i>a</i> | 44 |
| Tableau 11 | Résultat de l'effet du temps du contact sur le rendement d'extraction de Cd (II) . | 46 |
| Tableau 12 | Résultat de l'effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction de Cd (II). | 47 |
| Tableau 13 | Résultats de l'effet de concentration initiale sur le rendement d'extraction de Cd (II). | 48 |
| Tableau 14 | Résultats de l'effet du PH sur le rendement d'extraction de Cd (II). | 49 |
| Tableau 15 | Résultats de l'ajout du sel sur le rendement d'extraction de Cd (II). | 51 |
| Tableau 16 | Résultats de l'effet du tempetareure sur le rendement de Cd (II). | 53 |
| Tableau 17 | Evaluation de la variation de logK en fonction de 1/T. | 54 |
| Tableau 18 | Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la température. | 55 |
| Tableau 19 | Résultats de Log D en fonction de Log $[R_3NCH_3^+ Cl^- TBP]$ | 56 |
| Tableau 20 | Résultats sur l'étude Etude d'extraction du mélange cadmium (II) et fer (III). | 57 |

LISTES DES FIGURES :

| PARTIE THEORIQUE. | | |
|---|---|-----------|
| Chapitre I Généralité sur l'extraction liquide-liquide. | | |
| Figure 1 | Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide. | 4 |
| Chapitre III : Chimie des extractants. | | |
| Figure 2 | Représentation d'une réaction par transfert de phase. | 29 |
| Figure 3 | Structure du l'Aliquat336 | 30 |
| Figure 4 | Le tributylphosphate. | 32 |
| PARTIE EXPERIMENTALE. | | |
| Figure 5 | Structure de $\text{Cd}(\text{EDTA})^{2-}$. | 36 |
| Figure 6 | Procédé d'extraction. | 38 |
| RESULTATS ET INTERPRETATIONS. | | |
| Figure 7 | Courbe d'étalonnage. | 43 |
| Figure 8 | Courbe d'étalonnage du Cd (II). | 44 |
| Figure 9 | Structure de $\text{Cd}(\text{EDTA})^{2-}$. | 45 |
| Figure 10 | Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps. | 46 |
| Figure 11 | Effet du rapport volumique. | 47 |
| Figure 12 | Effet de concentration initiale de Cd(II). | 48 |

| | | |
|------------------|--|-----------|
| Figure 13 | Effet du PH de Cd(II). | 50 |
| Figure 14 | Fraction du cadmium et du mercure en fonction du PH(CHEAQS). | 50 |
| Figure 15 | Effet de l'ajout du sel (KNO ₃). | 52 |
| Figure 16 | Variation du rendement d'extraction de Cd (II) en fonction de différentes quantités. | 52 |
| Figure 17 | Evolution du rendement d'extraction de Lanthane en fonction de la température en présence du dichlorométhane | 53 |
| Figure 18 | la variation de lnk en fonction de 1/T. | 55 |
| Figure 19 | Evolution de Log D en fonction de Log [R ₃ NCH ₃ ⁺ Cl ⁻ TBP] | 57 |

LISTE D'ABREVIATIONS :

| | | |
|-----------------------|---|-----------|
| P | Coefficient de partition. | 5 |
| a_i | L'activité de l'espèce. | 5 |
| γ | Coefficient d'activité. | 5 |
| C_i | Concentration de l'espèce i. | 5 |
| D | Coefficient de distribution. | 6 |
| R | Rendement. | 6 |
| α_{MN} | Facteur de séparation. | 6 |
| D_M | Coefficient de distribution de l'espèce M. | 6 |
| D_N | Coefficient de distribution de l'espèce N. | 6 |
| Ex | Le composé organique extractant. | 7 |
| M^{m+} | L'ion métallique à extraire. | 7 |
| X⁻ | L'anion qui lui est associé. | 7 |
| Ins | Insoluble. | 42 |
| Sol | Soluble. | 42 |
| ΔG | Enthalpie libre. | 54 |
| ΔH | Enthalpie. | 54 |

| | | |
|------------------------------|------------------------|-----------|
| | | |
| ΔS | Entropie. | 54 |
| K | Constante d'équilibre. | 55 |
| A | Aliquat336. | 39 |
| T | TBP. | 39 |

Introduction Générale

Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue un souci major dans notre vie. Le cadmium est un élément toxique (notamment responsable de la maladie Itai-itai) et écotoxique, parmi les plus problématiques sur le plan de la santé environnementale parmi les éléments traces métalliques et métaux lourds [1,2,3]. Des analyses géostatistiques ont montré que dans certaines régions du monde, certains sols (sédimentaires marins) présentent naturellement une teneur élevée en cadmium (avec des risques de contamination de végétaux ou d'animaux et de l'eau). Certains engrais (phosphatés) sont aussi une source possible de contamination des sols. Dans cette optique, l'un des principaux axes de recherche concerne la recherche des méthodes et matériaux extractifs permettant la détermination des métaux lourds nocifs notamment le cadmium [2.3].

L'extraction liquide-liquide compte parmi les techniques séparatives les plus pratiques et les plus utilisées, permettant la séparation et la récupération d'une grande variété d'éléments métalliques nocifs à l'environnement [2.3.4.5].

L'emploi des liquides ioniques tels les amines quaternaires (Aliquat 336) sont très utilisés ces dernières années dans l'extraction des métaux lourds ainsi que le TBP qui constitue un extractant important vu son affinité vis-à-vis des métaux lourds. Ces extractants présentent une bonne efficacité, une excellente sélectivité pour les métaux nocifs tel que le cadmium par exemple) [4.5].

Dans notre travail nous sommes intéressés à l'extraction liquide – liquide à l'échelle laboratoire du cadmium (II), par le mélange extractants: Aliquat et TBP.

L'intérêt de cette présente étude est d'optimiser les paramètres expérimentaux d'extraction des ions Cd(II) par un extractant constitué du mélange de l'Aliquat 336 et TBP. Une étude de séparation de ce métal à partir d'une solution de nitrate est réalisée.

Ce manuscrit comporte trois parties : La première partie concerne l'étude théorique, est divisée en quatre chapitres, dans laquelle on donne un aperçu sur les techniques d'extraction, le cadmium, les liquides ioniques. La deuxième partie, concerne l'étude expérimentale, dans laquelle on décrit le matériel, les produits chimiques et les protocoles expérimentaux adoptés. Dans la troisième partie sont donnés les résultats obtenus ainsi que les explications qui s'imposent. Le manuscrit comporte en plus de ces trois parties une introduction générale et une conclusion générale.

Introduction :

L'extraction liquide-liquide, utilisée pour l'essentiel dans des buts analytiques est pour une large part la conséquence du traitement des matières premières nucléaires et des industries liées au cycle du combustible [1-2-3]. La flexibilité et les possibilités de la technique ont permis de l'étendre à l'extraction quantitative des métaux lourds la promotion à l'échelle industrielle de la technique d'extraction [1-4-5].

I. Définitions :**I.1 Procède d'Extraction liquide-liquide :**

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique de séparation qui permet de réaliser le transfert d'un ou plusieurs solutés métalliques initialement contenus dans une phase aqueuse liquide vers une phase organique non miscible. La phase organique est généralement constituée par un extractant dissous dans un solvant.

I.2 Désextraction :

Opération consistant à faire ressortir le ou les solutés de l'extrait. Le plus souvent, ils 'agit d'un transfert vers une 3^{ème} phase de même nature que la phase d'alimentation, sans pour autant lui être identique [6].

I.3 Extractant :

Tout comme le solvant, c'est un composé qui a le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique [7]. Ses propriétés physiques, cependant, ne l'autorisent pas à former avec la phase aqueuse une seconde phase continue non miscible. Les critères qui vérifient les caractéristiques d'un bon extractant sont [8] :

- Relativement pas cher,
- Faible solubilité dans la phase aqueuse,
- Ne pas former d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse,
- Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu,
- Dispose d'une grande capacité de chargement du métal,
- Facile à purifier après l'extraction,
- Ayant une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

I.4 Solvant :

C'est un composé organique liquide capable de donner des combinaisons avec le soluté (métal) soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse [6].

I.4.1 Diluant :

Il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire, et qui a le grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse.

Par conséquent, c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extraction des ions métalliques que par ses propriétés physiques conformément à la règle. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité) [9].

Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane...etc.), aromatiques (benzène, toluène...etc.) Et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène...etc.). Bien évidemment, des critères d'ordres économiques (disponibilité et coût) et technique (bonne solubilité, faible volatilité, faible tension superficielle) entrent en jeu dans le choix du diluant.

I.5 Raffinat :

Solution d'alimentation qui a perdu une partie ou la totalité de ses solutés par transfert dans l'autre phase, cette phase résiduelle est épuisée en soluté.

I.6 Extrait :

Phase séparée (souvent organique) qui contient le ou les solutés extraits à partir de l'autre phase.

II. Principe de l'extraction liquide-liquide :

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation. Elle est basée sur le principe de partage d'un (ou plusieurs) soluté métallique entre une phase aqueuse (solution d'alimentation) et une phase organique, généralement constituée par un extractant ou un solvant dissout dans un diluant [3]. Autrement dit, l'extraction des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métalliques (solutés), en jouant sur leur distribution inégale entre deux phases non miscibles.

Pour réaliser l'extraction liquide-liquide, deux opérations distinctes doivent être effectuées :

1. Le mélange intime des deux phases par brassage (agitation).
2. La séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation (temps d'agitation) est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles.

A l'équilibre, la phase aqueuse prend le nom de "raffinat" tandis que la phase organique est appelée "extrait". L'efficacité d'extraction peut être améliorée par de bons choix du solvant organique, du contre- ion et du pH [10]. Beaucoup d'efforts ont été aussi consacrés à la production des ligands appropriés pour la complexation des ions métalliques.

Parmi les emplois de l'extraction liquide-liquide on peut citer comme exemples :

- La séparation à forte différence de solubilité (traitements des combustibles nucléaires irradiés).
- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines ; séparation des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques...etc.
- La séparation d'azéotropes.
- La purification de solutions diluées, opérations plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques de cuivre, d'uranium, de vanadium...etc.).
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- La substitution à la cristallisation fractionnée.

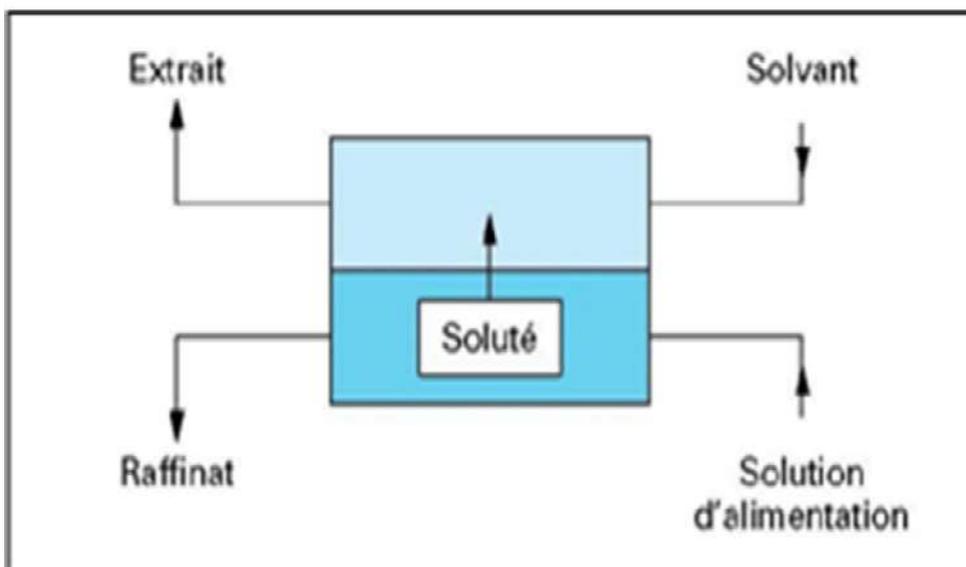


Figure 1: Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

III. Paramètres d'une extraction liquide-liquide :

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce par un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de partition " P " ou de distribution " E ". Sur le plan pratique, la notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction R.

III.1 Coefficient de partition :

Le coefficient de partition " P " est donné par la relation suivante :

$$P = \frac{a_{i_{aq}}}{a_{i_{org}}} = \frac{(\gamma_i \cdot C_i)_{aq}}{(\gamma_i \cdot C_i)_{org}} \quad (1) \quad \text{Où}$$

a_i : l'activité de l'espèce i.

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par la relation:

$$a_i = \gamma C_i \quad (2)$$

Avec:

γ : Coefficient d'activité.

C_i : Concentration de l'espèce i.

En solution très diluée, le coefficient d'activité est proche de l'unité et le coefficient de partition peut être confondu avec le rapport des concentrations:

$$P = \frac{C_{i_{aq}}}{C_{i_{org}}} \quad (3)$$

Remarque: si l'élément métallique n'a pas la même forme chimique dans les deux phases, la loi de partition ne s'applique qu'à l'espèce chimique commune aux deux phases.

III.2 Coefficient de distribution :

Dans le domaine pratique, on utilise de préférence le coefficient de distribution " D " qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément métallique " M " dans les deux phases:

$$D = \frac{C_{M_{aq}}}{C_{M_{org}}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} X \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (4)$$

Avec :

$$C_M = \sum n_j C_j \quad (5)$$

Où "j" représente une des formes chimiques de M, C_j sa concentration, n_j Coefficient stœchiométrique, m_i et m_f étant les masses initiale et finale du métal.

Le coefficient de distribution « E » dépend de plusieurs facteurs: la température, le rapport des volumes V_{aq} / V_{org} , la concentration de l'extractant, le pH initial de la phase aqueuse, la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du métal dans les deux phases.

III.3 Rendement :

Le rendement d'une extraction « R » est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V_{org}) de solution organique.

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (6)$$

Soit:

$$R = \frac{C_{M_{org}} \cdot V_{org}}{C_{M_{aq}} \cdot V_{aq} + C_{M_{org}} \cdot V_{org}} \times 100 \quad (7)$$

La relation entre D et R est donnée comme suit:

$$D = R / (100 - R) \cdot V_{aq} / V_{org} \quad (8)$$

III.4 Facteur de séparation :

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité α_{MN} de deux éléments M et N est défini comme étant le rapport de leur coefficient de distribution respectifs D_M et D_N établis dans les mêmes conditions

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (9)$$

D_M : coefficient de distribution de l'espèce M.

D_N : coefficient de distribution de l'espèce N.

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité [11].

IV. Différent types d'Extraction liquide-liquide :

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide [12].

IV.1 Simple équilibre :

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

IV.2 Extraction multiple :

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

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

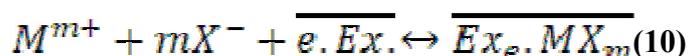
V. Classification des systèmes d'extraction :

Le mode d'action d'un extractant dépend de ses propriétés chimiques et de la nature des interactions avec le métal à extraire. Il existe Cinq modes d'extraction [9]:

V.1 Extraction par solvatation :

Un composé organique est dit solvantant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. Les composés solvatants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphoryles.

Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante:



Où :

Ex: le composé organique extractant.

M^{m+} : L'ion métallique à extraire.

X^{-} : L'anion qui lui est associé.

Le coefficient de distribution du métal « M » s'écrit sous la forme:

$$\text{Log } E = m \text{ Log } [X^-] + e \text{ Log } [Ex] + Ct(11)$$

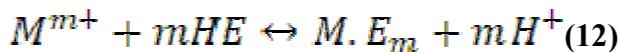
L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques à l'équilibre.

V.2 Extraction par échange de cations :

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques.

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide.

L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:

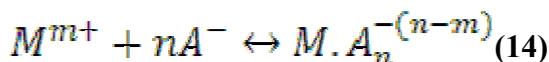


Et la relation suivante en appliquant le logarithme:

$$\text{Log } E = \text{Log } K + m \text{ Log } HE + m \text{ pH} \quad (13)$$

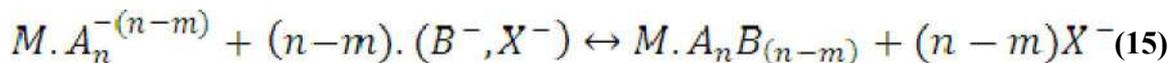
V.3 Extraction par échange d'anions :

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



Avec : $n > m$

Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit:



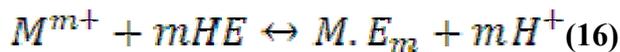
Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [13].

V.4 Extraction par chélation :

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

L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges; le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination.

En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre:

**V.5 Extraction par substitution:**

Elle consiste à substituer un métal N se trouvant dans la phase organique par un autre métal M présent initialement en phase aqueuse.

VI. Applications de l'extraction liquide - liquide :

L'extraction liquide – liquide a plusieurs applications telles que :

- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation des azéotropes tel que l'eau avec les acides minéraux.
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- La concentration et la purification des solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium).
- La séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium).
- L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique).
- Production des radionucléides; un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique sont obtenus par extraction liquide-liquide.

Introduction :

La pollution de l'environnement par les métaux est certainement l'un des problèmes majeurs de notre époque. L'activité humaine n'apporte pas de changement dans les quantités de métaux existantes (ni création, ni suppression) mais elle change la répartition entre les compartiments abiotiques et biotiques de l'environnement, leurs combinaisons et leurs concentrations. Les métaux sont désormais présents dans tous les compartiments de l'environnement [12].

On appelle métaux lourds en général les éléments métalliques naturels caractérisés par une masse volumique importante (supérieure à 5 grammes par centimètre cube).

Chaque année, les industries rejettent entre 300 et 500 millions de tonnes de métaux lourds, solvants, boues toxiques et autres effluents. 70% des déchets industriels générés par les pays en développement sont rejetés dans l'eau sans traitement préalable et polluent l'eau utilisée pour des besoins domestiques [13].

Les métaux lourds sont présents dans le sol et dans l'eau et chaque emplacement présente ses propres problèmes pour toutes les tentatives de récupérations [14]. Dans le sol, les métaux à cause de leurs charges positives, sont étroitement liés aux structures anioniques des zéolites du sol. Dans l'eau, les métaux sont présents, à l'état libre, lorsque le milieu est acide ou basique. Dans la majorité des cas, les métaux sont présents sous forme de mélanges ce qui complique leurs récupérations dans un état pur et nécessitent le développement de procédés d'extraction sélectifs et non polluants.

I- Définition :

Le terme métaux lourds désigne les métaux situés à partir de la quatrième période du tableau périodique (à partir du potassium), tels que l'aluminium, cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb et zinc [15]. Les métaux sont présents naturellement dans notre environnement, surtout dans la croûte terrestre où ils contribuent à l'équilibre de la planète. Cependant, par l'intervention humaine, les métaux sont répartis, concentrés et modifiés chimiquement, ce qui peut augmenter leur toxicité par le biais d'activités minières, industrielles et agricoles [16].

Selon les textes législatifs, la pollution par les métaux toxiques (METOX) regroupe sept métaux et un métalloïde (chrome, zinc, cuivre, nickel, plomb, arsenic, cadmium et mercure).

II Les sources :

II.1 Les sources naturelles :

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [17]. Le (tableau.1) montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel.

Tableau 1 : Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds [9].

| Elément | Flux lié a l'homme/Flux naturel % |
|---------|-----------------------------------|
| Cadmium | 1,897 |
| Mercuré | 27,500 |
| Chrome | 1,610 |
| Arsenic | 2,786 |
| Plomb | 34,583 |

II.2 Les sources anthropiques :

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait, des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes [18]. Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- ✓0 Activités pétrochimiques
- ✓0 Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment....)
- ✓0 Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- ✓0 Incinération de déchets
- ✓0 Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents)
- ✓0 Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles

Le tableau 2 : Présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

| Utilisations | Métaux |
|-----------------------------------|--|
| Pigment 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) | 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 |

III. Répartition des métaux lourds dans l'environnement :

III-1 Contamination des sols :

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. On parle de contamination d'un sol lorsque sa teneur en élément trace est supérieure à la concentration naturelle, mais sans influence sur la qualité du sol.

La concentration naturelle de l'élément trace dans le sol résulte de son évolution à partir de la roche initiale. On parle de pollution des sols par un élément trace lorsque l'élément trace est présent à une dose constituant une menace pour l'activité biologique ou les fonctions du sol [19]. Les contaminations diffuses, qui affectent les niveaux superficiels des sols, résultent de phénomènes naturels tels que les retombées atmosphériques d'aérosols d'origine volcanique, ou d'actions anthropiques intentionnelles ou non : poussières et dépôts atmosphériques, fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers, boues de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains, transports, etc.

III-2 Le processus de transfert [13] :

Les précipitations et l'irrigation sont les principales sources d'eau des sols. Une partie est évacuée par évaporation ou ruissellement de surface. Une partie pénètre dans le sol et se dirige alors soit vers les racines des plantes, soit, par gravité, vers les horizons profonds et les nappes phréatiques. Au cours de ces transports, l'eau se charge en éléments en traces dissous.

III-3 Répartition des métaux lourds dans les sols [14] :

L'étude de la répartition d'un élément trace métallique entre les composants solides s'appelle la spéciation appréhendée par une technique qui porte le nom « d'extraction séquentielle ». La variable déterminante de cette répartition est le degré de solubilité du métal.

- ✓0 si le métal est soluble, il va passer dans les nappes ou dans la plante.
- ✓0 s'il est insoluble, il va rester dans le sol.

La solubilité va dépendre de plusieurs facteurs, le plus important est l'acidité du sol.

- ✓0 Un sol acide facilite la mobilisation. Les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques et les fleuves ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé.
- ✓0 Un sol calcaire contribue à l'immobilisation de certains métaux (certains éléments réagissent différemment, notamment l'arsenic, plus mobile dans un sol calcaire). 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 rélargies quand l'environnement est modifié. Au niveau des sols, les risques sont divers (transfert vers les nappes phréatiques, biodisponibilité, écotoxicité), et dépendent principalement de la spéciation (degré d'oxydation, mode de complexation avec les macromolécules organiques et les constituants minéraux du sol).

Tableau 3 : Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (En mg/kg) [15]

| | Teneurs naturelles en éléments traces dans les sols | | Apports Anthropiques |
|--------------|---|---|---------------------------------|
| | Concentration moyenne dans la croûte terrestre | Valeurs extrêmes relevées dans les roches | Nature des apports Anthropiques |
| Cadmium (Cd) | 0,2 | 46 | 2-4-5 |
| Cobalt (Co) | 23 | 100-200 | 3-2 |
| Chrome (Cr) | 100-200 | 1500-3000 | 1-2 |
| Cuivre (Cu) | 45-70 | 80-150 | 3-4-5 |
| Nickel (Ni) | 80 | 2000 | 3 |
| Plomb (Pb) | 13-16 | 30 | 1-2-3-4-5-6 |
| Zinc (Zn) | 70-132 | 120 | 3-4-5-6 |

Nature des apports :

- 1 : retombées atmosphériques
- 2 : épandages boues de station d'épuration
- 3 : activités industrielles
- 4 : activités urbaines et trafic routier
- 5 : activités agricoles
- 6 : activités minières

III-4 Contamination de l'air :

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent ailleurs, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de mercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes [20] :

- ✓0 soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée;
- ✓0 soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion. Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions

métallurgiques, véhicules. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines.

III-5 Contamination de l'eau ;

Les métaux présents dans l'eau 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, 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, et température) [19].

Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations: réduction par processus biochimique, 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. Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes :

- ✓0 Les eaux usées domestiques et industrielles.
- ✓0 La production agricole.
- ✓0 Les polluants atmosphériques.
- ✓0 Les anciennes décharges.

IV- Impact toxicologique :

IV-1 Exposition :

Les hommes sont exposés par inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels. 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 [21]. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë

(pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire).

Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires,...

IV-2 Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique :

A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton [19]. 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. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité.

IV-3 Effets sur la santé :

Les éléments comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient en fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant. Quelques métaux lourds 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 (tableau.4) [20].

Les effets toxicologiques en matière de santé publique pour le cadmium, le mercure et le plomb ont été largement mis en évidence par des travaux antérieurs. En effet, la toxicité du plomb vis-à-vis du système nerveux et des reins a été soulignée en 1999 [21]. Le saturnisme a été la première maladie professionnelle reconnue [22]. La toxicité du cadmium résulte principalement de l'inhibition des enzymes thiols ainsi que de son affinité pour les hydroxyles et les carboxyles. Il est également l'agent étiologique de la maladie qui se manifeste par des troubles osseux et l'augmentation du taux de phosphatase alcaline [23, 24].

L'exposition chronique à de faibles doses en cadmium provoque des dommages aux tubules rénaux, suivis de protéinurie, lésions pulmonaires, hypertension artérielle [25]. La transformation du mercure en un dérivé alkylé, le méthyl mercure, a été à l'origine de la catastrophe écologique de la baie de Minamata [26]. La contamination par le mercure peut causer des pharyngites, des gastroentérites, des néphrites, des troubles de la circulation ou des dépôts au niveau des neurones.

Tableau 4 : Principaux effets des métaux lourds

| Eléments | Effets |
|-----------|--|
| <i>As</i> | Toxique, possible cancérigène |
| <i>Cd</i> | Hypertension, dommage sur le foie |
| <i>Cr</i> | Cancérigène sous forme de Cr (VI) |
| <i>Cu</i> | Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés |
| <i>Hg</i> | Toxicité chronique et aigue |
| <i>Ni</i> | Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène |
| <i>Pb</i> | Toxique |
| <i>Se</i> | Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées |
| <i>Zn</i> | Toxique pour les végétaux à fortes teneurs |

V- Normes et réglementation :

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier [27]. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains. Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes: les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices tableaux (5).

Tableau 5 : Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable

| Elément | Décret n°2001-1220 | Recommandations OMS |
|---------|--------------------------|--------------------------|
| As | 10 µg/l | 10 µg/l |
| Cd | 5,0 µg/l | 3,0 µg/l |
| Cr | 50 µg/l | 50 µg/l (chrome total) |
| Cu | 2,0 mg/l | 2,0 mg/l |
| Hg | 1,0 µg/l (mercure total) | 1,0 µg/l (mercure total) |
| Ni | 20 µg/l | 20 µg/l |
| Pb | 10 µg/l | 10 µg/l |
| Se | 10 µg/l | 10 µg/l |

Du fait de leurs Propriétés physiques intéressantes, les métaux sont très largement utilisés par l'homme. Cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement. Ils favorisent les risques continus sur l'environnement et la santé humaine à cause de leur toxicité surtout pour le plomb, le mercure, et le cadmium tableaux (6).

Tableau 6 : Normes des métaux lourds.

| Eléments | Composé Toxique | Rejets industriels |
|--------------|-----------------|---|
| Mercure | 1 µg/l | - |
| argent | 10 µg/l | - |
| plomb | 50 µg/l | 0.5 mg/l si rejet > 5 g/j |
| nickel | 50 µg/l | 0.5 mg/l si rejet > 5 g/j |
| cuiivre | 50 µg/l | 0.5 mg/l si rejet > 5 g/j |
| zinc | 5 mg/l | 2 mg/l si rejet > 20 g/j |
| Chrome total | 50 µg/l | 0.5 mg/l si rejet > 5 g/j 0.1 mg/l si rejet > 1 g/j (CrVI) |
| Arsenic | 50 µg/l | - |

1- Généralités sur le Cadmium :

1-1 Définition

Le Cadmium est un métal peu répandu à l'état naturel, et présent à l'état d'impuretés dans divers minerais, notamment le zinc, le plomb et le cuivre. Il est présent dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm les plus importants contenant du Cadmium sont la gérnockite (CdS), très souvent associée à la sphalérite (ZnS), et l'otavite (CdCO₃) et le monte-pente (oxyde) [28].

Le cadmium (Cd) est un élément chimique appartenant au groupe IIB des métaux de transition dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, avec une structure électronique [Ar] 4p⁶5s²4d¹⁰, avec un numéro atomique 48 et une masse atomique d'environ 112,4 g/mol [29]. 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 5g/cm³. Le cadmium dans l'environnement, n'est quasiment jamais trouvé à l'état métallique, mais dans son état d'oxydation +2, le cadmium se combine très facilement avec le soufre minéral et organique. Dans l'eau, le cadmium métallique n'est pas soluble, ses sels le sont plus ou moins (la solubilité dépendant du contre-ion et du pH). En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques. Dans les sols, le cadmium est assez mobile, néanmoins il a tendance à s'accumuler dans les horizons supérieurs du sol, riches en matière organique. Le cadmium et ses composés ne sont pas ou sont très peu volatils [30]

1-2 Isotopes :

Le cadmium possède 38 isotopes connus, de nombre de masse variant entre 95 et 132, et 12 isomères nucléaires. Parmi ces isotopes, six sont stables, 106Cd, 108Cd, 110Cd, 111Cd, 112Cd et 114Cd, et constituent avec deux radionucléides primordiaux, 113Cd et 116Cd la totalité du cadmium naturel. Le plus abondant est 114Cd (28,73 % du cadmium naturel) et le moins abondant 108Cd (0,89 %). On soupçonne 106Cd, 108Cd et 114Cd d'être radioactifs, avec des demi-vies de l'ordre de dix millions de fois l'âge de l'univers ou supérieures, mais leur désintégration n'a pour l'instant jamais été observée. On attribue au cadmium une masse atomique standard de 112,411 g/mol.

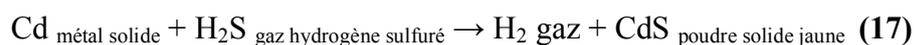
1-3 Propriétés physiques et chimiques :

1-3-1 Propriétés physiques :

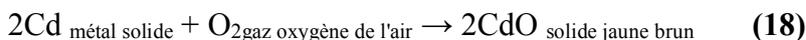
Le cadmium est un métal blanc argent brillant, légèrement bleuté, tendre et mou, très malléable et ductile, avec un éclat blanc d'étain. Il est plus mou que le zinc et l'étain. Son réseau hexagonal compact est déformé par allongement, expliquant une anisotropie des propriétés cristallines. Le métal cadmium se courbe facilement, il crisse à la flexion. Il graisse les limes. Frotté sur les papiers il laisse une trace grise. La résistivité électrique du cadmium est quatre fois plus élevée que celle du cuivre. Exposé à l'air, il perd son éclat. Avec le temps il ternit au contact de l'air. Il est peu altéré à l'air humide. Il est insoluble dans l'eau et les bases. L'eau pure est sans action, même à ébullition. Le cadmium est un métal blanc argenté ayant des propriétés physiques proches de celle du zinc. Sa masse molaire atomique est de 112,4 g/mol. Sa masse spécifique est de 8 650 kg/m³. Son coefficient de dilatation linéaire est de l'ordre de $30,6 \times 10^{-6}$. Par écrouissage, sa densité apparente peut passer de 8,6 à 8,69, et sa dureté Mohs se stabilise à 2. Il est ductile (capacité à l'étirement), malléable (capacité à la mise en forme) et résiste à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. C'est pourquoi il est employé dans les revêtements galvanoplastiques, par exemple le cadmiage des aciers pour la protection en milieu eau de mer. C'est ainsi un métal d'électro-galvanisation, el revêtement protecteur de l'acier pouvant être un dépôt par voie électrolytique. Le corps simple métal cadmium est plus volatil que le zinc. Il fond à 320,9 °C et bout vers 767 °C à une pression d'une atmosphère. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes, orange ou jaunes orangées, à la fois toxiques et suffocantes. Sa densité de vapeur avoisinerait 3,94 selon Henri Sainte Claire Deville et sa pression de vapeur est importante dès 400 °C. Refroidie lentement, cette matière à l'état de vapeur cristallise en octaèdres réguliers. Une lampe à vapeur de cadmium (Cd confiné sous vide) éclaire fortement, mais avec une couleur de base bleu-vert à l'équilibre.

1-3-2 Propriétés chimiques :

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. Le cadmium est chalcophile. Il réagit directement avec le corps simple soufre. Le test classique est la précipitation du sulfure de cadmium jaune par le gaz sulfure d'hydrogène ou divers autres sulfures alcalins.



Il s'oxyde très peu à la température ambiante et chauffé, il brûle avec une flamme orange dans l'air en donnant une fumée brune toxique, qui apparaît être de l'oxyde anhydre jaune brun CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. La réaction est exothermique



Avec : $\Delta H = -513 \text{ kJ/mol}$.

La vapeur de cadmium décompose l'eau au rouge, produisant un dégagement de gaz dihydrogène et laissant CdO.



Le cadmium est soluble dans les acides forts concentrés et parfois dilués. Réagissant avec les acides forts, il est facilement soluble dans l'acide nitrique fort et dilué, il reste peu soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés à moins de procéder à chaud. Le métal cadmium est dissous avec dégagement d'hydrogène dans les précédents acides décrits, mais aussi dans l'acide acétique, un acide faible. Les sels de cadmium obtenus, incolores, parfois diversement hydratés, sont solubles dans l'eau. Placé sur une lame de zinc, un sel quelconque génère l'activation du couple redox suivant, qui explique le dépôt cristallin de cadmium métal.



Il est soluble dans les solutions aqueuses de nitrate d'ammonium et dans celles de l'acide sulfureux, sans dégagement de gaz hydrogène. Dans ce dernier cas, la dissolution donne un mélange de sulfite de cadmium soluble, et de sulfure de cadmium qui précipite. Le cadmium réagit également directement avec les corps simples halogènes, sélénium, phosphore...

1-3-2-1 Métallurgie :

La métallurgie du cadmium est intégrée à celle du zinc, du plomb ou plus rarement du cuivre. Dans tous les cas, une partie du cadmium est récupérée par filtration du gaz provenant du grillage. Deux cas sont à étudier la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie du zinc

1-3-2-2 Pyrométallurgie :

Le cadmium est récupéré lors du raffinage du zinc. L'éponge de cadmium" obtenue est raffinée thermiquement par fusion (à 450 °C) en présence de soude pour éliminer zinc et plomb sous forme de zincate et plombate puis par distillation à 770 °C.

1-3-2-3 Hydrométallurgie :

Le cadmium est en solution (0,2 à 0,3 g de Cd/l) dans le bain d'électrolyse. Il est récupéré, après épuisement de Zn^{2+} , par cémentation à l'aide de zinc. On obtient des boues bleues contenant minimales environ 6 % de cadmium et 15 % de cuivre. Les autres poussières réutilisables sont enrichies à 7 à 10%. Boues et/ou poussières sont ensuite attaquées en milieu acide sulfurique. Les ions Cd^{2+} sous forme de $CdSO_{4aq}$ sont à nouveau réduits en métal par cémentation avec de la poussière de zinc. Le cadmium métallique cimente ou précipite. Le cadmium se sépare du ciment ou phase de cémentation qui contient sulfates et impuretés (Zn, As, Sb, Cu, Ni) par distillation ou vaporisation à 400 °C.

1-3-3 Alliages :

Il existe de nombreux alliages, notamment avec le Zn, Cu, Ag, Pb, Bi, Sn... Les alliages avec le plomb, l'étain, l'argent sont très ductile et malléable, alors que les alliages du cadmium avec l'or, le cuivre, le platine et autres platinoïdes sont cassants. La présence de cadmium apporte des propriétés antifriction et souvent contribue à un abaissement du point de fusion.

Ce métal est présent dans les alliages de friction, les alliages d'imprimerie, dans les alliages pour soudures et brasures, dans l'alliage de Wood, autrefois du type $Cd_2Pb_2Sn_4$, excellent pour le moulage... Les alliages Cd Zn étaient utilisés pour la soudure d'aluminium. Un alliage pour brasure typique, fondant à 615 °C, est $Ag_{30}Cu_{45}Zn_{30}Cd_5$. L'alliage $Ag_{30}Cu_{26}Zn_{21}Cd_{18}$ nettement plus cadmié et moins cuivré a même un point de fusion de l'ordre de 607 °C.

L'alliage or cadmium Au Cd est un des premiers alliages à mémoire de forme connus. Rappelons qu'un faible apport de cadmium confère à l'or un éclat particulier. L'amalgame HgCd est le matériau de la cathode de l'élément de Weston, en contact avec une solution de $CdSO_4$ comme électrolyte.

2- Chimie du cadmium, propriétés physiques et chimiques des corps composés et complexes :

La chimie du cadmium est proche de celle du zinc, et dans une moindre mesure, du plomb. Le principal nombre d'oxydation est II. Le cadmium monovalent reste assez rare, mais l'hydruure de cadmium (I), le tétrachloroaluminate de cadmium (I) ne sont pas confidentiels.

L'ion cadmium divalent est déplacé par le zinc métallique en solution : il est moins réactif que le zinc. Ainsi les solutions salines de cadmium II mis au contact de Zn0 ou Al0 relarguent le métal cadmium qui précipite. Les sels de cadmium (II) sont moins hydratés que les sels de zinc. Les halogénures de cadmium sont aussi moins ionisables, et, mis à part le fluorure de cadmium à structure ionique, ils peuvent former plus facilement des complexes en solution. La tendance des sels à former des complexes, souvent de coordination 4, est forte.

3- Toxicologie du cadmium :

Le cadmium et ses composés présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme. Ainsi le chlorure plus soluble apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium très insoluble. [31]

3-1 Les voies d'absorption :

3-1-1 la voie respiratoire :

Une exposition de courte durée à des fortes concentrations de poussières ou de fumées, de composés de cadmium, est irritante pour les cellules des systèmes respiratoires et gastro-intestinaux. Cette voie est la plus importante. Les sels de cadmium sont présents dans l'air sous forme de très fines particules solides (fumés ou poussières). Lors d'exposition professionnelle ces particules peuvent être inhalé et se déposer dans les alvéoles pulmonaires.

L'inhalation de fumés ou de particules respirables (de diamètre inférieur à $5\mu\text{m}$), à des concentrations supérieures à 200g/met de façon prolongée peut provoquer un trouble pulmonaire grave.

3-1-2 la voie digestive :

L'absorption par voie digestive du cadmium est faible par rapport à la voie pulmonaire. L'absorption de faible quantité de cadmium est suivie de troubles gastro-intestinaux, qui peuvent se compliquer.

3-1-3 La voie cutanée :

Contrairement au plomb, le cadmium n'est pas absorbé par cette voie. Sources d'intoxication En plus de l'intoxication professionnelle, le cadmium est aussi présent dans :

- Les aliments: l'essentiel de cadmium ingéré provient des végétaux à feuillage vert (salade, choux, épinards) et dans une moindre mesure les céréales. Mise au point d'une méthode d'analyse du cadmium, du cuivre et du plomb dans le sel de consommation Souleymane Traoré thèse de pharmacie / LNS 34
- La fumée de cigarette (source principale de contamination des populations en général)
- L'air atmosphérique urbain (le niveau peut être près des centres de production)

3-2 Accumulation :

L'accumulation du cadmium s'effectue principalement dans les reins, qui sont considérés comme les principaux organes cibles, contenant en eux seuls le tiers de la charge corporelle [2, 14]

3-3 Intoxication aiguë :

La plupart des intoxications a été provoquée par l'inhalation de fumés ou de poussières à des concentrations insuffisantes pour provoquer des symptômes d'irritations avertisseurs pouvant permettre aux travailleurs de quitter les lieux.

Les concentrations fatales varient de 40 à 50 mg/m³ pendant 1h ou 9 mg/m³ pendant 5h. L'inhalation de fumés de cadmium peut entraîner une irritation respiratoire avec douleurs thoraciques, dyspnée, par fois même œdème aigu du poumon, broncho-alvéolite hémorragique. L'ingestion entraîne des troubles digestifs (nausées, vomissements, diarrhées etc....) et une gastro-entérite aiguë. Dans les intoxications sévères,

On a observé des protéinuries et même des anuries avec possibilité de nécrose corticales bilatérales irréversible. Des hépatites modérées et des atteintes de la moelle osseuse ont été signalées.. L'intoxication chronique.

L'exposition prolongée au cadmium entraîne de nombreuses anomalies. Lorsque la concentration du cadmium dans les reins dépasse une valeur critique, un trouble fonctionnel irréversible de la réabsorption des protéines de bas poids moléculaires (β 2micro globuline, rétinol binding protéine etc....), du calcium, du glucose et des acides aminés apparaît, pouvant évoluer graduellement vers Mise au point d'une méthode d'analyse du cadmium, du cuivre et du plomb dans le sel de consommation Souleymane Traoré thèse de pharmacie / LNS 35l'insuffisance rénale: c'est le syndrome de Fanconi (protéinurie, glycosurie, amino-acidurie).

Même si absorption du cadmium est faible, l'exposition chronique à des niveaux élevés de cadmium dans la nourriture peut causer des désordres osseux. Les épisodes d'intoxications survenues au Japon dans les années1950 au sein de populations rurales consommant du riz fortement contaminé ont, montré l'existence d'une pathologie osseuse très spectaculaire: c'est la maladie d' "ItaiItai". Elle se caractérise par des douleurs au dos et dans les articulations, incluant l'ostéoporose et l'ostéomalacie (rachitisme de l'adulte) des fractures osseuses

3-4 Diagnostic :

Le diagnostic de l'intoxication repose sur:

- L'histoire des cas.
- La recherche d'une protéinurie, pour dépister une atteinte rénale débutante, comme
 - $\frac{3}{4}$ La β 2micro globuline
 - $\frac{3}{4}$ La protéine porteuse du rétinol (R.B.P)
 - $\frac{3}{4}$ L'albumine
 - $\frac{3}{4}$ L' α 1globuline.
- La recherche du cadmium sanguin et urinaire.

4- Relation dose/effets :

Les concentrations de cadmium urinaire (CdU) et sanguin (CdB) pour une population non exposée professionnellement, sont inférieures à 2µg/g de créatinine et 2µg/l, respectivement.

Des valeurs comprises entre 2 et 5µg/g de créatinine pour CdU et 2 et 5µg/l pour CdB, sont les signes d'une super exposition ou d'une surcharge corporelle sans danger pour la fonction rénale ni pour les autres organes cibles (poumon, os). Des valeurs comprises entre 5 et 10µg/g de créatinine pour CdU et 5 et 10µg/l pour CdB correspondent à un signal d'intoxication tant au niveau de la prévention primaire que secondaire.

Au delà de 10µg/g créatinine pour CdU et 10µg/l pour CdB, le retrait de l'exposition s'impose. A ce niveau il y a un risque de lésions rénales débutantes.

5- Cancérogénicité :

Des résultats positifs ont été obtenus chez certains animaux (le rat, mais pas la souris et le hamster). Des enquêtes épidémiologiques ne confirment pas les observations qui ont été faites antérieurement, montrant un excès de cancer de la prostate chez les travailleurs exposés aux composés du cadmium.

Mise au point d'une méthode d'analyse du cadmium, du cuivre et du plomb dans le sel de consommation Souleymane Traoré thèse de pharmacie / LNS 36 En conséquence, les experts estiment maintenant que le cadmium ne doit pas être considéré comme agent cancérogène pour la prostate [12] L'exposition professionnelle au cadmium peut être considérée comme responsable d'une augmentation significative du cancer du poumon. Le CITRC a déterminé qu'il y a suffisamment de preuve chez l'homme quant à la cancérogénicité du cadmium et de ses composés.

6- Traitement :

6-1 Mesures prophylactiques:

Les principales mesures sont les suivantes. Ces mesures concernent particulièrement les personnes exposées. ¾ L'interdiction de fumer et manger dans les ateliers ¾ Lavage régulier à l'eau pour éviter l'accumulation de poussière de cadmium. ¾ Port d'appareil de protection

respiratoire ³/₄ Eviter d'amener les vêtements de travail à la maison Détermination régulière de la concentration de cadmium dans l'air.

6-2 Traitement Curatif:

L'EDTA calcique disodique peut être utilisé, mais la prudence doit être observée lorsqu'il y a une atteinte rénale. En cas d'intoxication chronique aucun agent chélateur ne peut être utilisé. Le cadmium est inscrit sur la liste des maladies professionnelles sous le N° 48. [30]

1- Amines quaternaires :

1-1 Propriétés des amines quaternaires :

L'ion ammonium (de formule NH_4^+) est un ion polyatomique de charge électrique positive (c'est donc plus précisément un cation polyatomique). 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 cette raison, ils sont aussi utilisés comme catalyseurs de transfert de phase et extractant ou transporteur dans les expériences d'extraction et de purification. [32-33]

1-2 Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase :

Les ions ammonium quaternaires sont des amphiphiles. Ils comportent une partie apolaire et une partie ionique. Cette structure originale leur permet d'être solubles en milieu aqueux sous forme ionique (Q^+) et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liés (Q^+ , Y^-). Lorsqu'une réaction implique des espèces anioniques (X^-), l'une des difficultés est de disposer d'anions suffisamment réactifs dans la phase organique. Une solution à ce problème consiste à véhiculer les anions dans cette phase grâce à un contre-ion positif (M^+) qui partage son affinité entre la phase aqueuse et la phase organique.

Ces ions transporteurs contre cyclés au fur et à mesure sur la réaction, c'est pour quoi on parle de Catalyse par transfert de phase.

Le schéma ci-dessous résume les principaux équilibres :

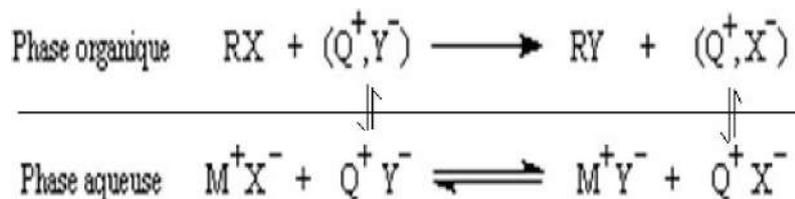


Figure 2 : Représentation d'une réaction par transfert de phase.

2- Revue sur Aliquat336 :

2-1 Structure et propriétés physico-chimiques:

a-Introduction:

L'Aliquat336 est un produit commercial (catalyseur de Starks). Il est un mélange de C₈ (octyle) et C₁₀ (décyl), des chaînes en C₈ prédominante. Il s'agit d'un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et de réactif d'extraction de métaux [34].

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.

L'Aliquat 336 a été utilisé dans la récupération et la purification des métaux suivants: Cadmium, Cobalt, Fer, Molybdène, terres rares, Tungstène, l'uranium, vanadium et zinc. Aussi dans le traitement de déchets. Il a été aussi utilisé dans la purification de divers acides.

L'Aliquat 336 extrait en premier les espèces cibles des solutions aqueuses, et doit ensuite être régénéré pour sa réutilisation.

b-Propriétés physicochimiques:

Le chlorure de méthyle trioctyl ammonium est un liquide visqueux incolore. L'Aliquat336 est composé d'un gros cation organique associé à un ion chlorure comme montré par la figure 3.

Le tableau 07 résume quelques propriétés physico- chimiques de l'Aliquat336.

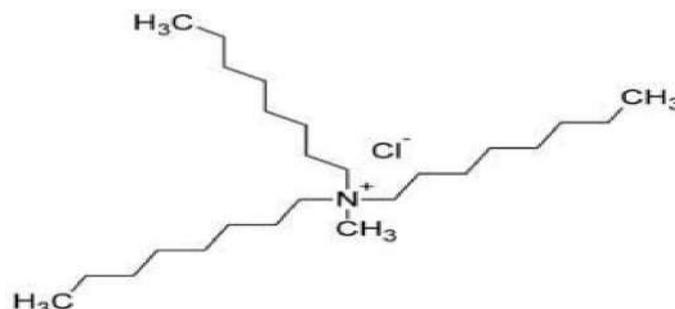


Figure 3 : Structure de l'Aliquat336

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.

Tableau 07: Propriétés physico-chimique de l'Aliquat336

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

c- Applications de l'Aliquat336:

- 0 Utiliser en tant que liquide ionique (sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et souvent même inférieurs à la température ambiante)

- 0 Activateur d'adhésion et assistant de la cuisson de surface. Agent antistatique pour la fabrication des textiles et la menuiserie.
- 0 Décoloration et désodorisation : pour les bouillons de fermentation.
- 0 Il peut être utilisé comme tensioactif pour diminuer la tension superficielle ou d'agent d'émulsion dans certains procédés de séparation.

3- Revue sur le tributylphosphat :

3-1 Généralité :

Le TBP occupe une position unique parmi les extractants de métaux. Tous les grands procédés et la plupart des petits procédés de recyclage du combustible nucléaire utilisé l'emploient dans la séparation des produits de fission de l'uranium et du plutonium, aussi bien que dans la purification de ces derniers. De même, il est utilisé, mais beaucoup moins, dans le recyclage du combustible contenant le thorium, il existe encore plusieurs applications du TBP entrant dans:

- 0 La production de l'uranium de degré nucléaire.
- 0 La séparation du plutonium.
- 0 La séparation des fractions actinide/lanthanide à partir des recyclages des déchets.

En dehors du domaine nucléaire, le TBP est utilisé en chimie minérale dans:

- 0 La séparation individuelle des terres rares.
- 0 La séparation du zirconium et de l'Hafnium.
- 0 L'élimination du fer des solutions chlorées de cuivre, nickel et cobalt.

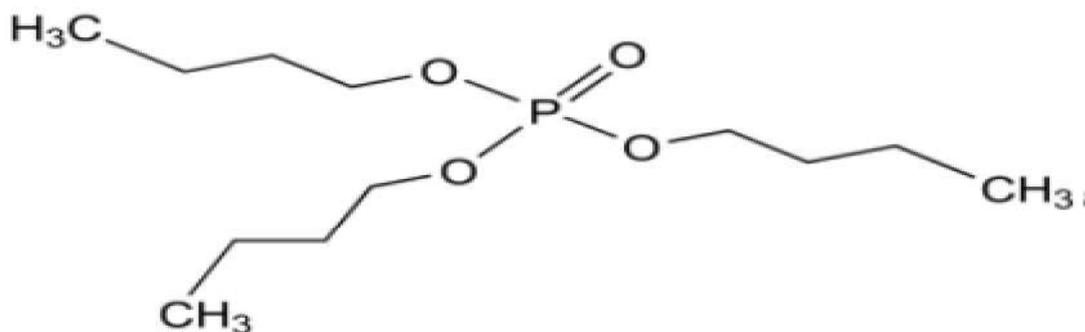


Figure 04 : Le tributylphosphate.

3-2 Propriétés :

a-Propriétés Physiques

Le TBP est un liquide incolore, d'aspect huileux, non volatil et non inflammable à la température ambiante. C'est une substance toxique; une quantité de 5 ppm est déjà suffisante pour entraîner par contact des irritations des yeux et des membranes des muqueuses [17,19 ,22].

Tableau 08 : Propriétés physiques du TBP

| Propriétés | Valeurs |
|---|-----------|
| Masse moléculaire (g/ mole) | 266,32 |
| température d'ébullition (°C) à 1 ATM | 284 |
| température de fusion (°C) | < - 80 |
| Masse volumique (g/ mol) | 0,9727 |
| Indice de réfraction de la raie D du Na à 25 °C | 1,4225 |
| tension de surface (mN/ m) à 20°C | 27,55 |
| Constante diélectrique à 25°C | 8,05-8,13 |
| point d'éclair (°F) | 295 |
| Viscosité (c. poise) | 3,32 |
| moment dipolaire (debyes) | 3,1 |

Par ailleurs, le TBP est peu miscible à l'eau mais soluble dans l'alcool, l'éther et dans la majorité des solvants organiques.

b- Propriétés chimiques:

Le TBP est un composé qui se dégrade par chauffage et sous l'action de certaines substances comme les acides et le POCl_3 . Il est stable pour des températures inférieures à 100°C . Il se décompose thermiquement en formant 1,2 % d'acide ortho phosphorique pendant

70 heures à 178 °C et 8,4 % en 2 heures à 240 °C. La pyrolyse du TBP a lieu aux environs de 300-350 °C; elle engendre la décomposition du TBP en composés acides du phosphore et en hydrocarbures non saturés (oléfines) [23-26].

c- Solubilité :

Le TBP est très peu miscible dans l'eau, soluble dans la majorité des solvants organiques. Sa solubilité dans les solutions aqueuses est déterminée par la technique des traceurs [19].

d- Principe de l'extraction des éléments par le TBP :

Comme l'application principale de TBP consiste dans l'extraction d'éléments en solution aqueuse, il a été jugé nécessaire d'énoncer, ne serait-ce que sommairement le principe général de la combinaison du TBP avec ces éléments. La détermination des coefficients stœchiométriques confirme ce mécanisme. En fait les constantes de distribution de ces systèmes sont juste proportionnelles au carré de la concentration en acide.

Dans le cas des systèmes d'acétate, phosphate et sulfate d'uranyle, l'ion uranyle, se combinerait à l'anion de la phase aqueuse puisque le taux de distribution est juste constant dans les zones où les concentrations en acide sont faibles.

e- Applications:

Le domaine d'utilisation privilégié du TBP reste celui de l'extraction des métaux et en particulier de l'uranium à partir des solutions de lixiviation du minerai contenant cet élément. Les avantages que présente le TBP font que cette substance soit préférée à d'autres dans de nombreux procédés. Parmi ces avantages on peut citer:

- 0 Bonnes propriétés physiques (densité, viscosité, point éclair).
- 0 Stabilité acceptable à l'acide nitrique.
- 0 Pouvoir extractant convenable.
- 0 L'utilisation de sels neutres n'est pas nécessaire.
- 0 Bonne décontamination des produits de fission.
- 0 Dans des conditions plus sévères (échelle industrielle):
 - a. La précipitation est évitée.
 - b. Les procédés ne nécessitent pas de grandes quantités de liquides.
 - c. La corrosion est minimisée.

d. La dégradation des solvants est minimisée. Evidemment, ces derniers avantages sont étroitement liés à certaines contraintes technologiques, telles le pH, la concentration des solutions traitées, etc.

Ce qui détermine dans la plupart des cas certains inconvénients dans l'utilisation du TBP sont:

1/ La décontamination n'est pas parfaite pour l'obtention de l'uranium et du plutonium de haute pureté.

2/ Le TBP et ses diluants sont souvent soumis à une radiolyse et une dégradation chimique.

L'état des connaissances actuelles sur le TBP permettent de conférer au TBP une place qui ne pourrait être contestée par aucun autre agent extractant. D'autres utilisations pratiques lui confèrent le rôle de solvant pour certaines huiles. Par ailleurs, il est intéressant de noter que le TBP est ignifuge, stable à la lumière et que c'est un anti-moussant efficace utilisé pour doper le lubrifiants.

Partie Expérimentale

1. Introduction :

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences réalisées:

- Courbe d'étalonnage.
- Cinétique d'extraction de Cd(II).
- Effet du rapport molaire ALIQUAT336/ TBP.
- Effet de la concentration du cadmium de la phase aqueuse.
- Effet du pH.
- Effet d'ion commun.
- Effet de l'ajout du Fer(III).

2. Réactifs et produits utilisés :

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

- Nitrate de Cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, WINDSOR LABORATORIES LIMITED.
- L'Aliquat 336 ALDRICSH.
- TBP.
- NET comme indicateur de fin de réaction.
- EDTA comme complexant.
- L'hydroxyde de sodium (NaOH), Merck.
- Le nitrate de Potassium (KNO_3), Merck.
- Le Dichlométhane (CH_2Cl_2), Prolabo.
- Hexane.
- Nitrate de fer.
- L'eau distillée.

3. Appareils et instruments de mesure :

- pH mètre muni d'une électrode en verre combinée.
- Micropipette.
- Balance analytique.
- Plaque agitatrice thermostatée.
- Verrerie ordinaire (bêcher, erlenmeyers, ampoule à décanter...) et de mesure (fiolle jaugée, pipette...).

Partie Expérimentale R

4. Méthode d'analyse :

Une analyse quantitative de cuivre sera par effectuée par titrage complexométrique. L'agent complexant sera l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) dans la forme de son sel disodique dihydraté ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{10}$), avec une masse molaire de $372,24 \text{ g mol}^{-1}$

La réaction de la complexation est :

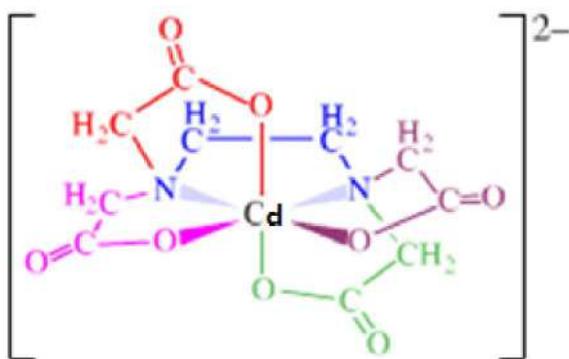
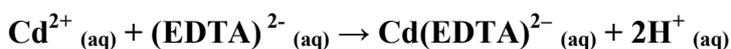


Figure 5 : Structure de $\text{Cd}(\text{EDTA})^{2-}$

5. Préparation des solutions :

a) Préparation de la solution mère de nitrate de cadmium 10^{-3}M :

Dans une fiole jaugée de 250 mL, on a introduit 0.077 g de nitrate de cadmium ($M = 308.49 \text{ g/mol}$), on a solubilisé cette quantité dans le minimum d'eau distillé, puis on a complété, avec l'eau distillé jusqu'au trait de jauge.

b) Préparation des solutions de $[\text{Cd}^{+2}]$ de différentes concentrations :

Dans des fioles jaugées de 250 mL, on a introduit des volumes bien mesurés de la solution mère, puis on a complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge afin d'avoir des solutions de concentrations : (0,02 0,1 0,2 0,4 0,6) mmol/L.

Partie ExpérimentaleR

c) Préparation de la solution d'EDTA :

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on a introduit 0.36 g d'EDTA, on a solubilisé cette quantité dans le minimum d'eau distillé, puis on a complété, avec l'eau distillé jusqu'au trait de jauge.

d) Préparation de la solution de NET :

La solution aqueuse de NET est instable et doit être préparée chaque jour.

Cet indicateur est préparé en ajoutant 0.1g de NET (poudre) dans 100 ml d'ETHANOL puis on agite bien pour la solution soit homogène. Le liquide est utilisé lors du titrage.

e) Préparation du l'Aliquat 336 à 10^{-1} mol/l :

Dans une fiole jaugée de 100ml on introduit 4.665 ml d'aliquat 336 ($M=404.17$ g/mol) on ajoute un minimum de solvant (dichlorométhane ou l'hexane) puis on complete jusqu'au trait de jauge par le solvant.

f) Préparation du TBP 10^{-2} mol/l :

Dans une fiole jaugée de 100ml on introduit 0.277 ml de TBP ($M=266.32$ g/mol) on ajoute un minimum de solvant (dichlorométhane ou l'hexane) puis on complete jusqu'au trait de jauge par le solvant.

6. Procédé d'extraction :

Le procédé d'extraction liquide-liquide est réalisé dans un bécher de 100ml sous agitation magnétique contenant la solution aqueuse de l'ion métallique et une solution organique immiscible dans l'eau contenant l'agent extractant (mélange aliquat 336/ TBP), cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique.

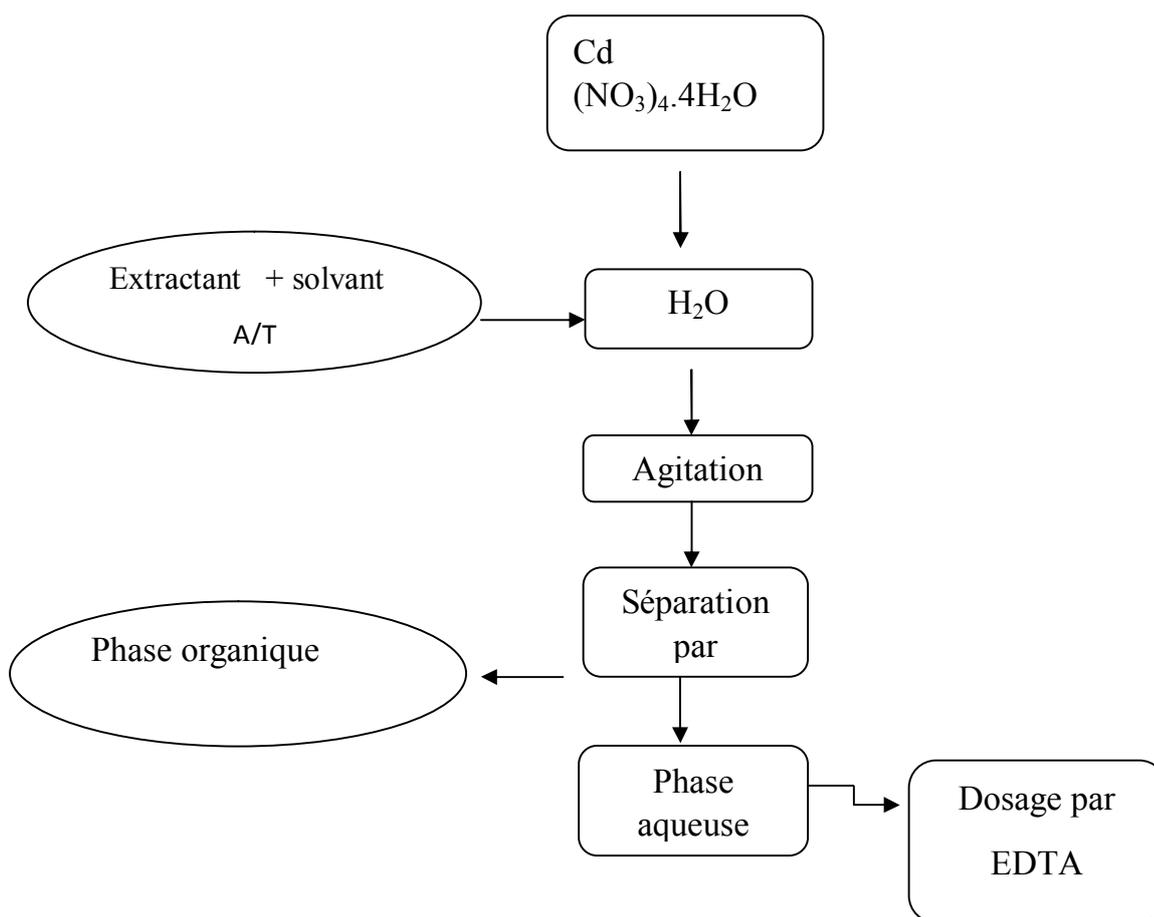


Figure 6: Procédé d'extraction liquide –liquide

7- Courbe d'étalonnage :

Dans des erlens-mayers de 50 ml, on introduit 10ml de la solution aqueuse (solution de Cd) à différentes concentrations variant de 10^{-4} M jusqu'à 10^{-3} M puis on réalise le dosage volumétrique par l'EDTA.

8- Etude paramétrique :

Afin de déterminer les conditions optimales pour l'extraction du cadmium différents paramètres ont été étudiés :

Partie ExpérimentaleR

•0 Cinétique d'extraction :

Dans le but d'obtenir le temps de contact nécessaire pour atteindre le maximum de rendement, on a effectué l'étude cinétique de transfert du soluté de la phase aqueuse à la phase organique. Les concentrations sont prises égales à 10^{-3} M pour la solution du cadmium et pour l'extractant (mélange A (10^{-1} M) / T (10^{-2} M)), pendant des temps bien déterminé allant de 5 jusqu'à 60min, A la fin du temps fixés on sépare les deux phases par décantation et on dose la quantité de cadmium dans la phase aqueuse par l'EDTA.

•0 Effet du rapport volumique A/T d'extractant :

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les autres paramètres et on ne faisant varier que le rapport volumique Aliquat et TBP :

1.02,5 A+2,5 T.

2.02 A+ 3 T.

3.04 A+ 1 T.

4.05 A+ 0 T.

5.05 A+ 5 T.

•0 Effet de la concentration de la phase aqueuse :

L'étude de ce paramètre est réalisée en fixant tous les autres paramètres et on ne faisant varier que la concentration de Cd^{2+} .

•0 Effet du pH :

L'extraction de Cd(II) est réalisée à partir de plusieurs solutions de Cd(II) ayant la même concentration, mais à des pH initiaux différents (2,16 - 7.2). Le réglage de pH est effectué par ajout d'une solution de HNO_3 . Le temps d'agitation est égal au temps d'équilibre trouvé (30min). Après ce temps les deux phases sont séparées et le cadmium est dosé, dans la phase aqueuse, par l'EDTA.

Partie ExpérimentaleR

•0 Effet de l'ajout d'un sel :

En général, la plupart des métaux dans la nature et dans les rejets se trouvent mélangés à d'autres composés chimiques et se trouvent sous plusieurs formes en fonction de leurs origines (minerais) ou en fonction des procédés adoptés pour leur extraction et traitement. Nous avons essayé dans cette étude de voir l'effet de la présence de différents sels (KCN, KNO₃, NaCl, KCl,) à la même concentration (0,1 M) sur l'efficacité de l'extraction de cadmium(II).

A chaque mélange de solutions de Cd(III) de mêmes concentrations initiales, même volume, même pH initiale et même rapport volumique des d'extractant, on ajoute des quantités bien déterminées de sel. Chaque mélange est soumis à une forte agitation pendant le temps d'équilibre déterminé. Après ce temps les deux phases sont séparées et le cuivre est dosé dans la phase aqueuse par l'EDTA.

•0 Effet de la température :

L'étude de l'effet de la température a été réalisée en effectuant des extractions à différentes températures (20, 30, et 38 ±1 °C).

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire précédant est suivi. On met un volume de 5 ml de mélange A/T et 5 ml de la solution Cadmium de concentration 10⁻³ mol.L⁻¹, dans les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures, en utilisant une plaque agitatrice chauffante multiposte avec régulateur de température. Les températures prises sont de 293K, 303K, 308K, ±1. Le mélange est mis sous agitation pendant 15 minutes. Après la séparation des deux phases, on dose la quantité de métal restante dans la phase aqueuse par volumétrie.

•0 Effet de l'ajout de nitrate de fer (Fe(III)) sur l'extraction du cadmium :

•0 Etude de la séparation sélective du Cd(II) et du Fe(III) :

L'étude de l'extraction sélective du Cd(II) et du Fe(III), est réalisée à partir d'un mélange de leurs sels correspondants. Dans cette étape on a préparé un mélanges

Partie ExpérimentaleR

équimolaire de 100 ppm en Cd(II) et Fe (III). Les expériences d'extraction ont été effectuées dans les conditions d'extraction optimisées précédemment. Dans cette étude absorption atomique a été utilisé.

Introduction :

Notre travail porte sur l'extraction du Cadmium (II) en milieu nitrate par le mélange l'Aliquats 336 et TBP .L'optimisation du procédé d'extraction est réalisée par l'étude des effets de quelques paramètres physico-chimiques ainsi que l'effet du fer(III) sur l'extraction.

I- Préparation du mélange (Aliquats 336 et TBP) :

L'extractant utilisé dans ce travail est obtenu par le mélange de l'Aliquat 336 et de TBP dans des proportions bien déterminées.

Nous avons testés leur solubilité dans différent solvants. Les résultats sont résumés dans le tableau 10.

Tableau 09: Les résultats de test de solubilité

| Solvant | EAU | dichlorométhane | Acetate d'ethyle | Hexane |
|-------------|-----|-----------------|------------------|--------|
| ALIQUAT336 | Ins | sol | Ins | Sol |
| TBP | Ins | sol | Ins | Sol |
| MELANGE A/T | Ins | sol | Ins | Sol |

Ins. : Insoluble.

Sol. : Soluble.

Les tests de solubilité montrent que le mélange l'Aliquat 336 et TBP est soluble dans tous les solvants testés et insoluble dans l'eau .

Alors notre choix est porter sur l'étude de l'effet de deux solvants le dichloromethane et l'hexane dans l'extraction du cadmium.

II. Extraction de Cadmium(II) par le mélange A/T :

II.1. Introduction :

Notre travail porte sur l'extraction de Cd(II) à partir de solution nitrée en utilisant le mélange A/T comme extractant. Le dosage du Cd(II) avant et après extraction est réalisé par l'analyse volumétrique en utilisant l'EDTA comme complexant.

II.2. Analyse Volumétrique de Cd(II) :

II-2-1 Dosage volumétrique et courbe d'étalonnage :

L'objectif principal de cette étude est de déterminer les paramètres optimaux de l'extraction du Cd (II). Les principaux résultats de notre étude seront présentés et discutés.

II-2-1-1 Principe d'un étalonnage :

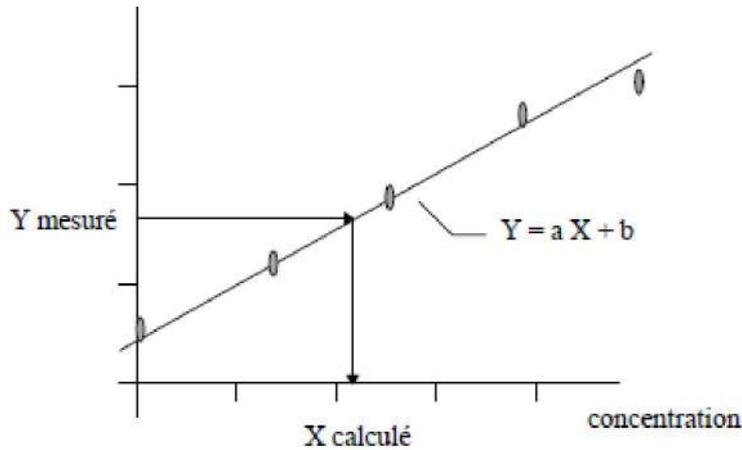


Figure 07 : Courbe d'étalonnage

On utilise une courbe de référence, nommée courbe d'étalonnage, pour effectuer un dosage par une méthode physique.

On réalise une série de mesures d'une grandeur physique donnée pour des solutions de concentrations connues afin de tracer la courbe d'évolution de cette grandeur en fonction de la concentration. Cette courbe d'étalonnage permet ensuite de retrouver la concentration inconnue de la solution à doser à partir de la mesure de la grandeur physique choisie.

b-Etablissement de la Courbe d'étalonnage :

Le dosage du Cd(II) a été réalisé par l'analyse volumétrique en utilisant l'EDTA comme complexant. Le volume équivalent en fonction des concentrations du Cd (II) sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau 10 : V_{EDTA} en fonction de la concentration du Cd(II)

| | | | | | | |
|--------------------|------|-----|-----|------|------|----|
| C (Cd) (mmol/l) | 0,02 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 1 |
| V (EDTA) (ml) | 1,3 | 6,5 | 12 | 23,5 | 32,5 | 55 |

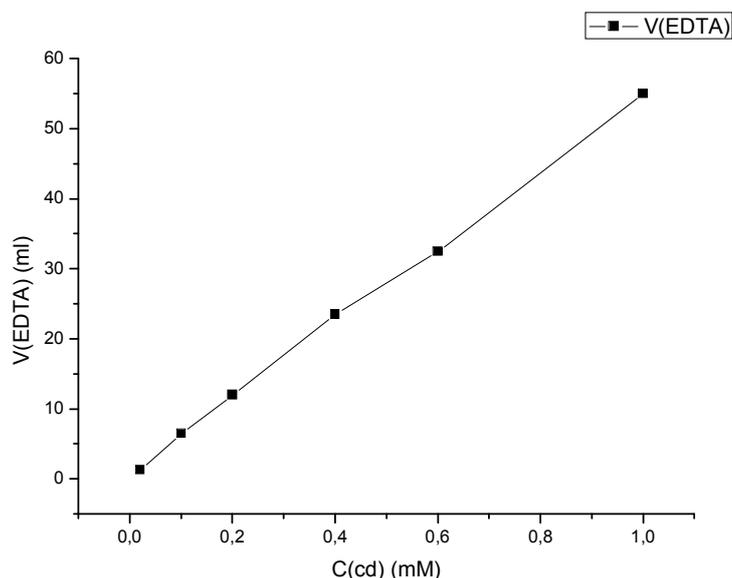


Figure 08 : Courbe d'étalonnage du Cd (II)

La courbe d'étalonnage correspondant au dosage du cadmium (II) est une droite avec

$R^2 = 0,99$ dans le domaine de concentration étudiées

$V = 0,89 + 54,05 [Cd(II)]$ et $[Cd(II)] = 0,018 V - 0,016 \text{ mol/l}$

II-2-2 Protocole du dosage

Une analyse quantitative de cadmium a été effectuée par titrage complexométrique.

L'agent complexant est l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) dans la forme de son sel disodique dihydraté ($Na_2C_{10}H_{18}N_2O_{10}$), avec une masse molaire de $372,24 \text{ g mol}^{-1}$

La réaction de la complexation est :

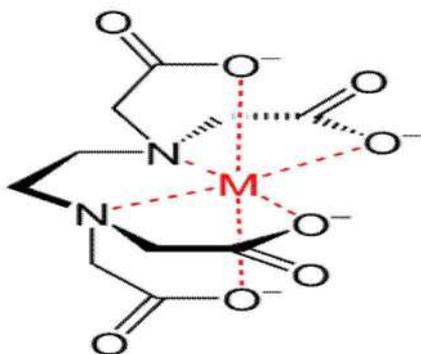


Figure 09 : Structure de $\text{Cd}(\text{EDTA})^{2-}$

III- Extraction liquide - liquide du Cd(II) :

III-1 Etude cinétique :

III-1-1 Introduction :

L'extraction du Cd (II) en milieu nitré, est réalisée par agitation sur un agitateur magnétique. On mélange 5mL de chaque extractant Aliquats 336, et TBP préalablement dilué dans les solvants le dichloromethane et l'hexane, à 5 ml de solution du cadmium ,et à un pH initial égale à 6.12.

III-1-2 Détermination du temps d'extraction

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction [32]. Le temps d'extraction est le temps nécessaire et suffisant d'échange de Cd(II) entre la phase aqueuse et la phase organique. On peut le déterminer expérimentalement où des extractions « extractants-solution de Cd(II) » sont réalisées pendant différents temps allant de 5 jusqu'à 30 minutes. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau et la Figure suivants :

Tableau 11 : Résultat de l'effet du temps du contact sur le rendement d'extraction de Cd (II) .

| | Temps (min) | 5 | 10 | 15 | 30 | 45 | 60 |
|---------------------------------|------------------------|------|------|------|-----|------|------|
| CH ₂ Cl ₂ | V _{eq} (EDTA) | 12,2 | 8,7 | 7,9 | 6,5 | 6,2 | 6,2 |
| | R (%) | 75,6 | 82,6 | 84,2 | 87 | 87,6 | 87,6 |
| Hexane | V _{eq} (EDTA) | 20,2 | 18,5 | 17,3 | 16 | 15,8 | 15,5 |
| | R (%) | 59,6 | 63 | 65,4 | 68 | 70 | 69 |

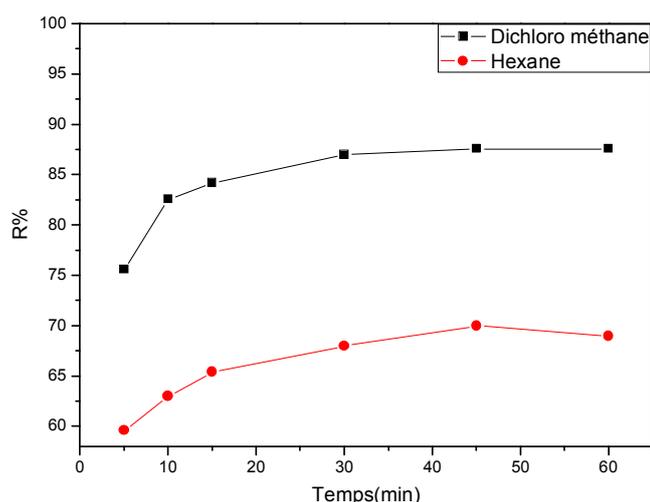


Figure 10 : Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps.

[Cd(II)] = 10^{-3} M , V_{aq} = 5 ml ; pHi=6,12 T=298,15K. [TBP]= 10^{-2} M ;

[Aliquat 336]= 10^{-1} M

La Figure nous permet de remarquer que le maximum de rendement d'extraction est obtenu après un temps égal à 30 minutes en présence du dichloromethane , c'est ce temps d'extraction qui va être utilisé comme temps d'agitation pour les différentes extractions qui suivront, alors pour l'hexane le rendement reste faible . cette étude a permis de fixer le temps d'équilibre à 15 minutes.et que l'effet de solvant influence sur le temps d'équilibre.

III-2 Etude paramétrique :

III-2-1 Rapport volumique :

Tableau 12 : Résultat de l'effet du rapport volumique sur le rendement d'extraction de Cd (II).

| | Volume du mélange A/T | 2,5 A+2,5T | 3A+2T | 5A+0T | 4A+1T | 5A+5T |
|---------------------------------|-----------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| CH ₂ Cl ₂ | V _{eq} (EDTA) (ml) | 4,5 | 5,5 | 6 | 7,5 | 8 |
| | R (%) | 20 | 25 | 40 | 45 | 55 |
| Hexane | V _{eq} (EDTA) (ml) | 5,5 | 3,5 | 3,5 | 4 | 3 |
| | R (%) | 45 | 65 | 65 | 68 | 70 |

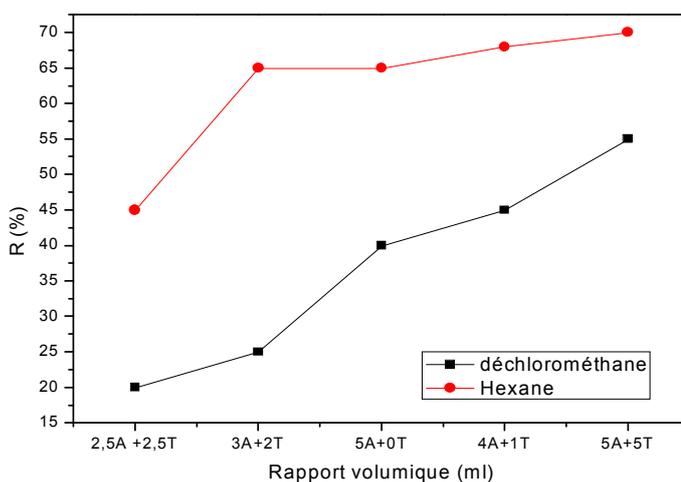


Figure 11 : Effet du rapport volumique

[Cd(II)] = 10⁻³M , V_{aq} = 5 ml ; pHi=6,12 T=298,15K. [TBP]=10⁻²M ;

[Aliquat 336]=10⁻¹M

D'après la figure le meilleur rapport volumique entre l'Aliquat et TBP est Q = 1 qui correspond au maximum d'extraction pour un temps d'équilibre de 30 minutes.

III-2-2 Effet de la concentration initiale en Cd(II):

Dans cette étude, on fait varier la concentration initiale en [Cd(II)] et on garde constante la concentration de l'extractant (mélange A/T dans les deux solvants) M). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 13 et la Figure 12 suivants :

Tableau 13 : résultats de l'effet de concentration initiale sur le rendement d'extraction de Cd (II).

| | | [Cd(II)] (mM) | 0,02 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 1 |
|---------------------------------|------------------------|---------------|------|------|------|------|-----|----|
| CH ₂ Cl ₂ | V _{eq} (EDTA) | | 14 | 12,8 | 11,5 | 10,5 | 8,5 | 7 |
| | R (%) | | 72 | 74,4 | 78 | 79 | 83 | 86 |
| Hexane | V _{eq} (EDTA) | | 13,1 | 12,5 | 10 | 8,4 | 5,9 | 8 |
| | R (%) | | 73,8 | 75 | 80 | 83 | 88 | 84 |

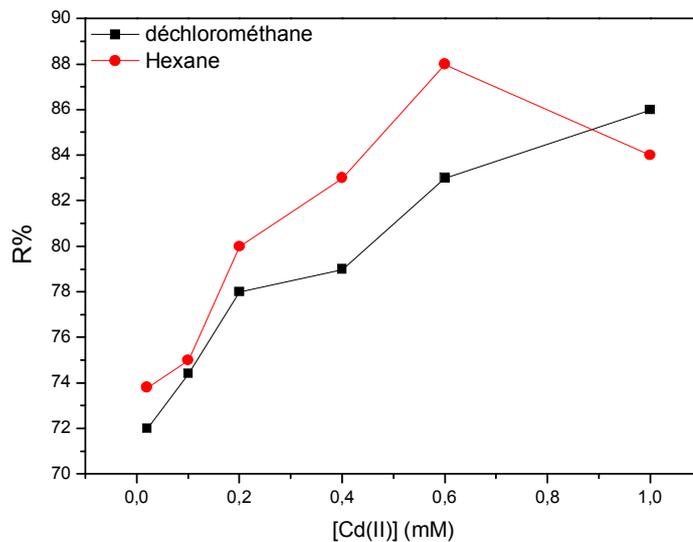


Figure 12 : Effet de concentration initiale de Cd(II) .

$[Cd(II)] = 10^{-3} M$, $V_{aq} = 5 \text{ mL}$; $pHi=6,12$ $T=298,15K$. $[TBP]=10^{-2}M$; $[aliquat\ 336]=10^{-1}M$

De la Figure on observe que le rendement d'extraction est à son maximum (88%) à une concentration en cadmium de $10^{-3} M$ en présence de l'hexane ; au-delà de cette concentration le rendement diminue. Alors pour le dichloromethane le maximum d'extraction est atteint pour une concentration de $0,6 \cdot 10^{-3} M$. La concentration optimale est donc $0,6 \cdot 10^{-3} M$ pour les deux solvants.

III-2-3 Etude de l'effet de pH initial :

Le pH initial en phase aqueuse est un facteur important. Le pHi agit simultanément sur la prédominance des espèces de cadmium présentes en solution aqueuse et sur la forme protonée ou ionisée des extractants. L'étude de l'effet de pH initial sur le rendement d'extraction de cadmium a été réalisée en variant le pH initial entre 2.16-7.3 et en maintenant une concentration en cadmium égale à $0,6 \cdot 10^{-3} M$.

Les résultats obtenus sont donnés dans la Figure 13.

Tableau 14 : résultats de l'effet du PH sur le rendement d'extraction de Cd (II).

| | PHi | 2,16 | 3,28 | 4,03 | 6,15 | 7,2 |
|---------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| CH ₂ CL ₂ | V (ml) | 15 | 17 | 20 | 23 | 25 |
| | V _{eq} (ml) (EDTA) | 12,3 | 8,5 | 7,17 | 5,32 | 10 |
| | R (%) | 44 | 74,1 | 82,3 | 91,4 | 87 |
| Hexane | V (ml) | 15 | 17 | 20 | 23 | 25 |
| | V _{eq} (ml) (EDTA) | 15 | 13 | 11,2 | 11 | 21,1 |
| | R (%) | 31 | 61 | 73 | 83 | 71 |

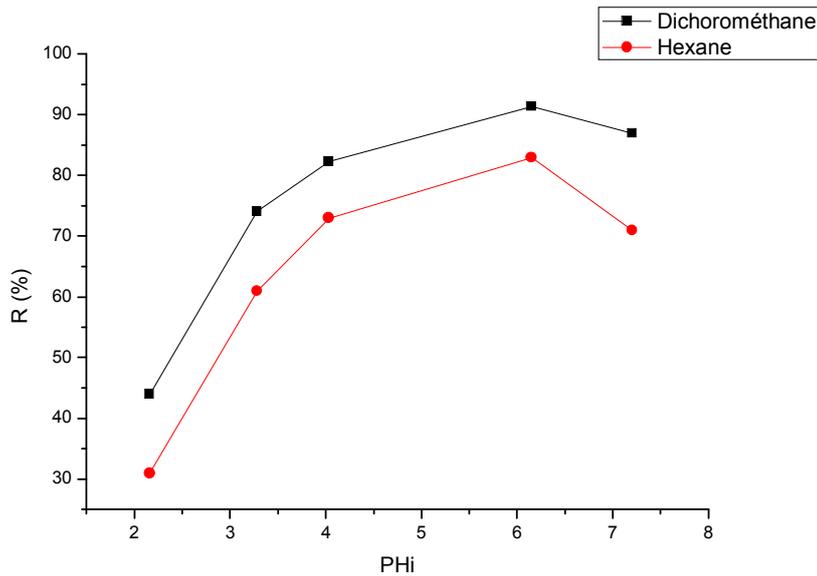


Figure 13 : Effet du PH de Cd(II).

$[Cd(II)] = 10^{-3}M$, $V_{aq} = 5 ml$; $pHi=6,12$ $T=298,15K$. $[TBP]=10^{-2}M$;

$[Aliquat\ 336]=10^{-1}M$

La Figure montre que la quantité de Cd (II) extraite augmente avec le pH initial, où elle atteint un rendement maximal de 90% en présence du dichloromethane et 80% en présence du l'hexane à pHi = 6. Puis diminue .On remarque qu'à ce pH, la seule espèce présente est Cd^{2+} (Voir Figure13). La meilleures extraction sera réalisé en milieu légèrement acide 4-6 au delà du pH = 6 le rendement d'extraction diminue ce ceci est due a la formation de $Cd(OH)_2$.

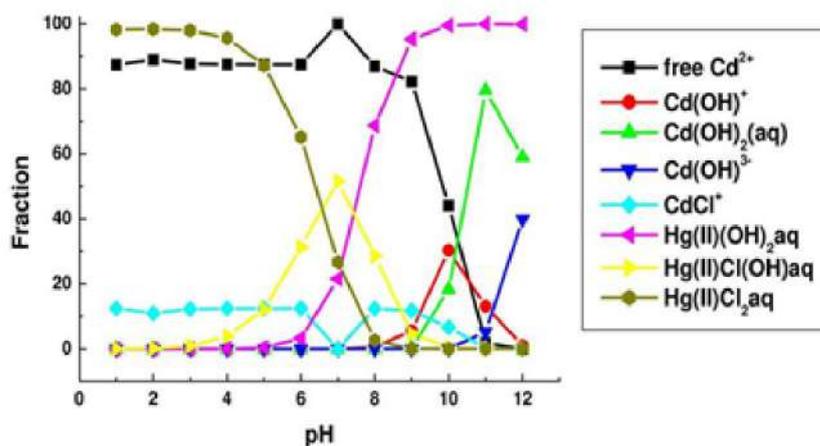


Figure 14 : Fraction du cadmium et du mercure en fonction du pH(CHEAQS).[]

III-2-4 Effet de sel

En général, la plupart des métaux dans la nature et dans les rejets se trouvent mélangés à d'autres composés chimiques et se trouvent sous plusieurs formes en fonction de leurs origines (minerais) ou en fonction des procédés adoptés pour leur extraction et traitement. Nous avons essayé dans cette étude de voir l'effet de la présence de différents sels (KCN , KNO_3 , NaNO_3 , NaCl et KCl) à la même concentration (1 M) et en présence d'un seul solvant le dichloromethane sur l'efficacité de l'extraction de Cadmium (II)

1. La force ionique (KNO_3) 1M /L

2. Tableau 15 : résultats de l'ajout du sel sur le rendement d'extraction de Cd (II).

| | KNO_3 (ml) | 3 | 3,5 | 4 | 4,5 | 5 |
|--------------------------|------------------------|-----|-----|------|-----|-----|
| CH_2Cl_2 | V_{eq} (EDTA) | 3,5 | 2,1 | 1,85 | 1,5 | 1,2 |
| | R (%) | 65 | 79 | 81,5 | 85 | 88 |
| Hexane | V_{eq} (EDTA) | 4,1 | 3 | 2,1 | 1,9 | 1,6 |
| | R (%) | 59 | 70 | 79 | 81 | 84 |

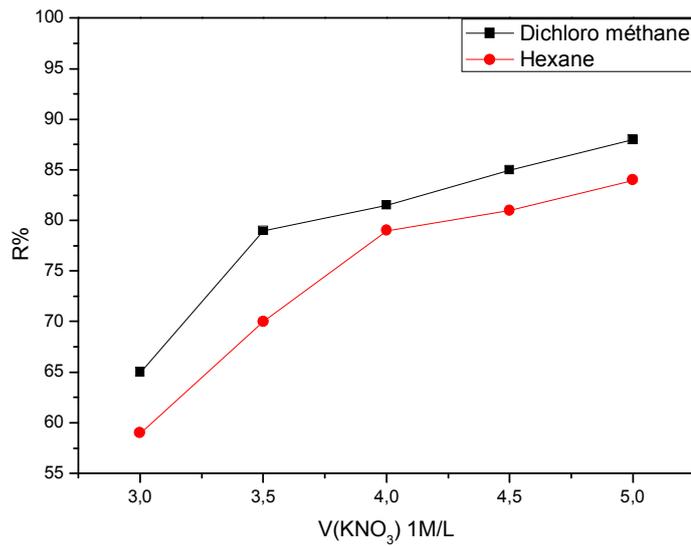


Figure 15 : Effet de l'ajout du sel (KNO₃)

[Cd(II)] = 10⁻³M , V aq = 5 ml ; pHi=6 ,12 T=298,15K. [TBP]=10⁻²M ;

[Aliquat 336]=10⁻¹M

2. Effet de sel :

Les résultats obtenus lors de cette étude sont représenté dans la figure

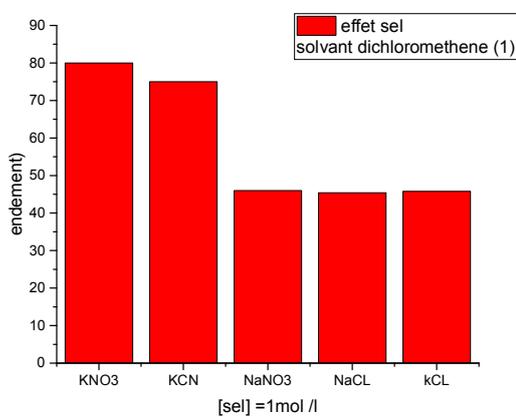


Figure 16: Variation du rendement d'extraction de Cd (II) en fonction de différentes quantités

De sels, org =1 ml, Vaq =1 ml, pHi= 5, [LI] = 0,02 M, [La3+] = 10⁻⁴ M, t = 30 mn, T = 25 °C

Les résultats de la figure montrent que seul l'addition de KNO_3 et de KCN qui améliore le rendement d'extraction. Tandis que l'ajout des sels NaNO_3 , NaCl et KCl n'influe que peu sur le rendement d'extraction.

III-2-5 Effet de température :

L'étude de l'effet de la température a été réalisée en effectuant des extractions à différentes températures (20, 30, et 38 ± 1 °C).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau et la figure ci-dessous

Tableau 16 : résultats de l'effet de température sur rendement de Cd (II)

| | | | |
|---------------------------|----|----|----|
| T, °C | 20 | 30 | 38 |
| Rdt, % dichloromethane | 70 | 55 | 45 |
| Rdt, % hexane | 62 | 58 | 50 |

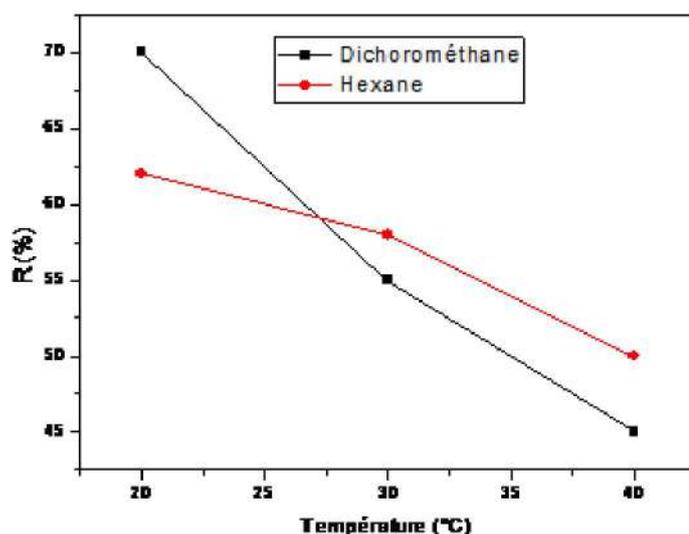


Figure 17 : Evolution du rendement d'extraction de Lanthane en fonction de la température en présence du dichlorométhane

La courbe de la figure, montre qu'une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [20 °C – 38 °C] fait diminuer le rendement d'extraction. Ce comportement peut être attribué à un caractère exothermique du processus d'extraction.

L'étude de l'effet de température permis aussi de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'extraction, dans nos conditions opératoires, tels que, l'enthalpie libre

(ΔH_0), l'entropie (ΔS_0) et l'enthalpie libre (variation dans la fonction de Gibbs) (ΔG_0). Ces paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant les équations suivantes et uniquement pour le dichlorométhane.

III-3 Etude des Paramètres thermodynamique:

L'étude de l'effet de température a permis aussi de déterminer les paramètres thermodynamiques de l'extraction, dans nos conditions opératoires, telle s que, l'enthalpie libre (ΔH), l'entropie (ΔS) et l'enthalpie libre (variation dans la fonction de Gibbs) (ΔG). Ces paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

De ces deux équations (2 et 3), on tire l'équation suivante (3), qui nous permettra de calculer ΔH et ΔS en traçant la courbe qui donne l'évolution de la constante K fonction de la température.

$$\ln k = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

K, T et R sont respectivement: le coefficient de partage du Cd (II) entre les deux phase à l'équilibre, la température et la constante des gaz parfait ($R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Le coefficient de partage est défini par l'expression suivante:

$$K = \frac{[\text{Cd (II)}]_{\text{org}}}{[\text{Cd (II)}]_{\text{aq}}} \quad (4)$$

$[\text{Cd (II)}]_{\text{org}}$ et $[\text{Cd (II)}]_{\text{aq}}$: sont respectivement: la concentration du cadmium dans la phase organique et dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau et la figure suivantes :

Tableau 17: Evaluation de la variation de log K en fonction de 1/T

| | | | |
|----------|--------|--------|---------|
| 1/T en K | 0.0034 | 0.0033 | 0.00319 |
| Ln K | 0.2942 | 0.1973 | -0.0508 |

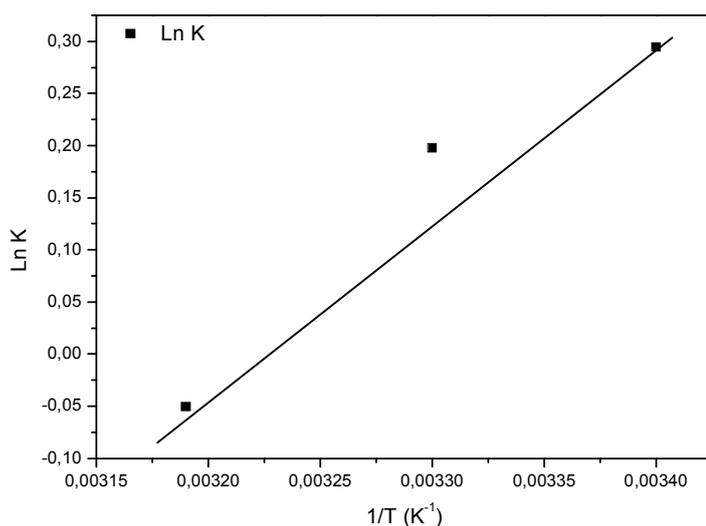


Figure 18 : La variation de lnk en fonction de 1/T

La courbe de la figure est une droite avec: $Y = ax + b$

- Comme relation $\ln k = 733 \times 1/T - 10,9$ Un coefficient de corrélation.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad (R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}).$$

La comparaison entre l'équation et la relation donnant la droite de la figure, donne:

Les valeurs calculées de ΔH , ΔS et ΔG sont résumées dans le tableau suivant:

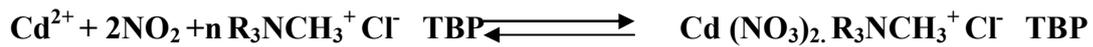
Tableau 18 : Evolution des paramètres thermodynamiques en fonction de la température

| T en K | ΔG (KJ/mol) |
|--------|---------------------|
| 293 | -2,056 |
| 303 | -2,823 |
| 311 | -3,298 |

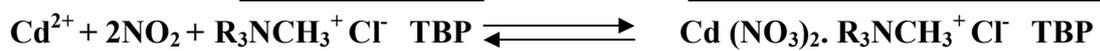
La valeur négative de l'énergie libre (ΔG^0) comme indiqué dans le tableau, montre la nature spontanée de l'extraction, tandis que la valeur négative de ΔH d'extraction est exothermique. Ce qui explique qu'une élévation de la température défavorise le procédé d'extraction (principe de Le Chatelier).

III-4 Mécanisme d'extraction :

L'utilisation de deux extractants à la fois dans la phase organique est intéressante dans le système d'extraction liquide-liquide d'un métal. Il permet parfois d'augmenter les rendements considérablement (effet synergie). L'extraction peut être décrite par l'équilibre suivant :



Où n le coefficient stœchiométrique qui déterminent par la pente de la droite $\text{Log D} = f(\text{Log} [\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{Cl}^- \text{ TBP}])$ est voisine de 1 (voire la figure 18). Au vue de la pente obtenue, l'équilibre d'extraction de Cd(II) en milieu nitrate par le $\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{Cl}^- \text{ TBP}$ correspond à l'équilibre suivant :



Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la référence [4].

Tableau 19 : Résultats de Log D en fonction de Log $[\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{Cl}^- \text{ TBP}]$

| | | | | |
|--|------|------|------|-----|
| Log $[\text{R}_3\text{NCH}_3^+ \text{Cl}^- \text{ TBP}]$ | -2 | -1,7 | -1,1 | -1 |
| Log D | -0,6 | 0,56 | 0,3 | 0,4 |

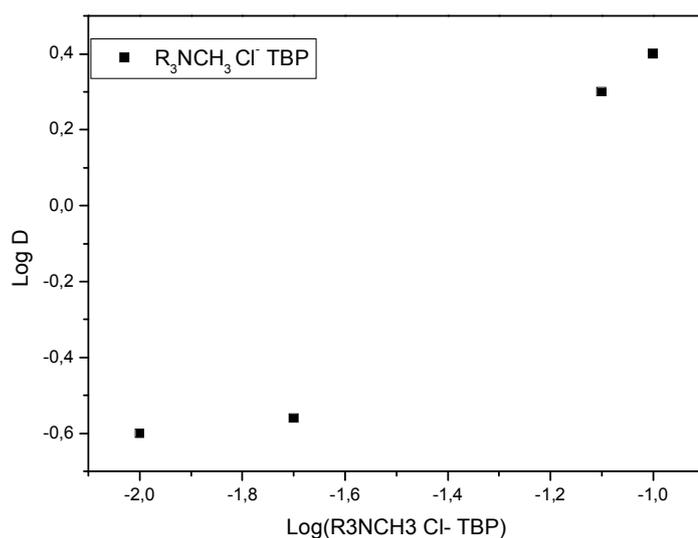


Figure 19 : Evolution de Log D en fonction de Log [R₃NCH₃⁺ Cl⁻ TBP]

IV-Etude d'extraction du mélange cadmium (II) et fer (III)

L'extraction du mélange du Cd (II) et du Fe (III) par le mélange l'Aliquat336 et TBP à partir de leur mélange à 100 ppm, est faite sur la base des conditions optimales décrites précédemment et à un temps 45 minutes. Le dosage des ions métalliques a été réalisé par la technique de spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme.

Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 20 : Résultats sur l'étude Etude d'extraction du mélange cadmium (II) et fer (III)

| paramètres | Mélange | Absorbance nm | Rendement |
|----------------------------------|---|---------------------------------|-----------|
| Dichlorométhane Q=1 PH 6.2 | Fer (III) 200 ppm + Cd(II) 100ppm | 248.32-302.06 (fer) 228 (Cd) | 45% |
| | Fer (III) 200 ppm + Cd(II) 50ppm | | 65% |

D'après le tableau, on observe que le Cadmium est bien extrait, de son mélange avec le fer. Donc l'ajout du fer (III) influence considérablement sur l'extraction du cadmium.

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré premièrement à l'extraction liquide-liquide du cadmium par le mélange l'Aliquat 336 et le TBP. Et cherché les conditions optimales pour son extraction et en deuxième lieu on s'intéresse à étudier l'effet de l'ajout du fer (III) sur l'extraction. L'optimisation du procédé de l'extraction a montré que :

- 0 La cinétique a montré que le maximum de rendement d'extraction est obtenu à un temps de contact égal à 30 minutes.
- 0 Le meilleur rendement d'extraction 83% est obtenue à une concentration en cadmium égale à 0,6 mM, au-delà de cette concentration le rendement diminue.
- 0 Le rendement d'extraction augmente pour un rapport volumique entre la phase aqueuse et organique égale $Q=1$.
- 0 Le meilleur pH de cette étude est de l'ordre 6.12.
- 0 Seule l'addition de KNO_3 et de KCN qui améliore le rendement d'extraction. Tandis
- 0 Que l'ajout des sels $NaNO_3$, $NaCl$ et KCl n'influe que peu sur le rendement d'extraction.
- 0 Une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine $[20\text{ }^\circ\text{C} - 38\text{ }^\circ\text{C}]$.
- 0 Fait diminuer le rendement d'extraction,
- 0 L'étude thermodynamique a montré que le processus d'extraction est exothermique ($\Delta H < 0$) et spontané ($\Delta G < 0$).
- 0 L'ajout du fer (III) influe considérablement sur l'extraction du cadmium.

Références

- [1] Curtis.W Mc Donald and Thomton Rhodes .Liquid-liquid extraction of zinc with Aliquat336-S-I. From Aqueous iodide solutions .Analytical chemistry Vol.46.No .2.1974
- [2] S. Azzoug¹, O. Arous, H. Kerdjoudj¹, extraction liquide-liquide et transport facilité du plomb(II) et du cadmium(II) par le tributyl-phosphate et le tris-ethyl-hexyl phosphate, J. Soc.Alger. Chim., 2010.
- [3] Benyahia Kamila, mémoire de master : Extraction liquide- liquide du cadmium(II) et de l'ion uranyle par l'acide octadecylephosphonique, 2012, Université de Tlemcen, Algérie.
- [4] Brahim Guezen, thèse de Doctorat : Les Liquides Ioniques & Le D2EHPA/TBP dans L'extraction Liquide-Liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II), 2014, Université de Tlemcen, Algérie.
- [5] B. Medjahed, M.A. Didi Removal of Copper ions using Aliquat 336/TBP based supported liquid membrane. Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industr. 2013, 14(3), pp. 163 – 172
- [6] J. E. Silva, A.P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha et F. Castro. Journal of Hazardous Materials.120 (2005) 113 -118.
- [7] J. Haddaoui. Thèse de Doctorat, Propriétés complexantes, extractants et de transport de calix [4] arènescouronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins, Université L. P., Strasbourg, France., (2004).
- [8] D. V. Koladkar, P. M. Dhadke. Solvent Extraction and Ion Exchange, 19 (6) (2001) 059-1071.
- [9] D. M. Roundhill. Journal of Chemical Education, 81 (2) (2004) 275-282.
- [10] J. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta. IE (I)-Journal, 85 (2004) 1-6.
- [11] G. M. Ritcey and A. W. Ashbook,(Solvent extraction principales and applications to process metallurgy).
- [12] Claude Poitrenand, Technique de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide, P. 1425-1-1426-13, 10. (1987).
- [13] Y. Marcus et A.S Kertes, Ion echange and solvent extraction of metals complexes, Willy Inter Science, New York (1969).

Références

- [14] Cote, G. (1998) Extraction liquid-liquide: Bases physico-chimiques des procédés techniques de l'Ingénieur, Paris, J2763.
- [15] Youssouf TRAORE, Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante.
- [16] A. Azzouz, M. A. Didi. Physico-chimie des Agents Complexants Organophosphorés., Ed.Gama- IASI- Roumanie (1998).
- [17] F. Andrade et M. P. Elizalde. Solvent Extraction and Ion Exchange., 23 (2005)85-99
- [18] T. V. Healy, G. Melin. Handboch, Band 21 Teil D2. N° 21, Springer VerlagBerlin., (1975)360.
- [19] P.A.Winsor. Solvent properties of Amphiphilic Compounds, Butterworth, London., (1954).
- [20] Rapport relatif au Plomb et Cadmium. Octobre2005.
- [21] Settle, D., Patersson, C.C., "lead in albacore: guide to lead pollution", American Science, 207(1980)1167-1176.
- [22] Rickard, DT., Nriagu, J.E., «aqueous environmental chemistry of lead », in the biogeochemistry of lead in the environment,(1978)219-284.
- [23] Baes, C.F, Mesmer, R.E, "the hydrolyses of cations", (1976) Sons NEW York
- [24] Rickard, DT., Nriagu, J.E., «aqueous environmental chemistry of lead », in the biogeochemistry of lead in the environment,(1978)219-284.
- [25] Umarakhunov, M., K et col., Russian Journal of Physical Chemistry, 68(1), (1994).
- [26] Szymanowski, J., "Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy", CRC Press, Boca Raton (1993).p.159.
- [27] Kim, Y.S., In, G et Choi, J.M., Bull. Korean Chem. Soc. 24(10), (2003) p. 1495.
- [28] Mhanni, A., Thèse de Magister, Chimie des Matériaux, Valorisation des Minerais, USTHB,(1983).
- [29] Norman,H., James MD., Tober,MD., Charles J., Tracey,A., Culbertson,MD, Mark A. Gerhardt., Randy J., MD., William,L., Smead, MD., Columbus, "Ohio Arteriovenous fistulae complicating cardiac pacemaker lead extraction: Recognition, evaluation, and management".

Références

- [30] Rajasimman, M., Sangeetha, R., Karthik, P., “Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane », *Chemical Engineering Journal*, Volume 150, Issues 2-3, (2009) Pages275-279.
- [31] Nakashio, F., “Recent Advances in Separation of Metals by Liquid Surfactant Membranes”, *J. Chem. Eng. (1993). Jpn.* 26:123-133.
- [32] Volkel, W., Halwachs, W., and Schugerl, K. (1980). Copper Extraction by Means of a Liquid Surfactant Membrane Process. *J. Membr. Sci.* 6:19-31.
- [33] Norman, H., James MD., Tober, MD., Charles J., Tracey, A., Culbertson, MD,Mark
- [34] A. Gerhardt., Randy J., MD., William, L., Smead, MD., Columbus, “Ohio Arteriovenous fistulae complicating cardiac pacemaker lead extraction: Recognition, evaluation, and management”.

Etude de l'Extraction liquide- liquide du CADMIUM par le Mélange l'ALIQUAT 336 et TBP

Résumé

Ce travail porte sur l'extraction liquide -liquide du Cd(II) en milieu nitrate par le mélange Aliquat 336 /TBP dans des proportions bien définies. Divers paramètres ont été optimisés tel que le temps de contact (30 minute), la concentration de la phase aqueuse (10^{-3} M), le rapport volumique entre le volume d'Aliquat 336 et TBP ($Q=1$), l'effet de pH et l'effet de sel. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'extraction est spontané ($\Delta G < 0$) et exothermique ($\Delta H < 0$). D'autre part l'effet de l'ajout du fer (III) a montré une influence considérable sur l'extraction du cadmium.

Mot-clé : l'Aliquat 336 - TBP - Cadmium - Extraction liquide – liquide- Environnement.

Abstract Study of liquid-liquid extraction of Cadmium by the mixture of ALIQUAT336 /TBP

This work concerns the liquid-liquid extraction of Cd (II) in nitrate medium by mixture of the Aliquat 336 / TBP in well-defined proportions. Various parameters were optimized such as the contact time (30 minutes), the concentration of the aqueous phase (10^{-3} M), the volume ratio between the volume of Aliquat 336 and TBP ($Q = 1$), the effect of pH and the effect of salt. The thermodynamic study has shown that the extraction process is spontaneous ($\Delta G < 0$) and exothermic ($\Delta H < 0$). On the other hand the effect of the addition of iron (III) has a considerable influence on the extraction of cadmium.

Key words: l'Aliquat 336 - TBP - Cadmium - Extraction liquide – liquide- Environnement.