

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'ingénieur**

Département de chimie industrielle

**MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Génie des procédés

EXTRACTION LIQUIDE MEMBRANE-GEL

DU CADMIUM

PAR

**Nacera BENSELAMA**

Devant le jury composé de :

|                                     |                             |            |
|-------------------------------------|-----------------------------|------------|
| M <sup>r</sup> H. KHALAF            | Professeur U.S.D Blida      | Président  |
| M <sup>r</sup> . H. KERDJOU DJ      | Professeur U.S.T.H.B, Alger | Examineur  |
| M <sup>r</sup> . A. KHELIFA         | Professeur, U.S.D Blida     | Examineur  |
| M <sup>r</sup> . A. AOUABED         | Professeur U.S.D Blida      | Examineur  |
| M <sup>r</sup> . D.E .HADJ BOUSSAAD | Professeur U.S.D Blida      | Rapporteur |

Blida, Juin 2010

## RESUME

Dans le présent travail, nous nous proposons de mettre en œuvre un type particulier de membrane polymérique (polybutadiène réticulé). Dans le but de récupérer et de concentrer les ions métalliques qui peuvent provenir des rejets des ateliers de traitement de surface.

Deux types de polybutadiène ont été utilisés. Le polybutadiène vulcanisé au dicumyl peroxyde à deux taux de réticulation différents noté, Br1 et Br2. Ces derniers sont gonflés dans des extractants usuels de l'extraction liquide-liquide.

L'étude cinétique d'extraction du cadmium par ce type de membranes-gels, montre que les meilleurs rendements sont obtenus à des pH élevés et que l'équilibre est atteint au bout de 25 à 60 minutes environ; Ce dernier est d'autant plus rapide que le pH de la phase aqueuse est faible. Le meilleur rendement est obtenu à (93%) pour le système DEHPA/Toluène/Br2 pour un volume traité de 10 ml. On obtient presque les mêmes résultats du point de vue rendement pour un volume de 100 ml.

Le polymère le plus réticulé concentre le plus de cadmium. Les facteurs de concentration sont multipliés par 10 jusqu'à 100 quand on passe de 10 ml à 100 ml de solution aqueuse traitée.

L'utilisation des membranes gels, permet de traiter de grands volumes de phases aqueuses avec de faibles quantités de gel sans problème de séparation de phases. Ceci présente une possibilité intéressante pour la concentration des espèces métalliques.

Mots clés : Extraction liquide-liquide, extraction liquide-gel, cadmium, DEHPA, TBP, TOPO.

## REMERCIEMENTS

C'est avec un grand plaisir pour moi de pouvoir exprimer mes chaleureux remerciements et toute ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Qu'il me soit permis de remercier très sincèrement Monsieur le professeur D.E.HADJ-BOUSSAAD de m'avoir proposé un thème très intéressant et, pour avoir dirigé ce travail avec compétence, pour les conseils, pour la confiance qu'il m'a toujours témoigné et la patience dont il a fait preuve à mon égard.

J'exprime ma gratitude et mes vifs remerciements à Monsieur le professeur W. NACEUR de l'université de Blida pour m'avoir autorisé à effectuer le travail expérimental au sein de son laboratoire, et pour son soutien moral, technique et matériels tout le long de mon travail.

J'exprime mes remerciements les plus respectueux et ma reconnaissance à :  
Monsieur H. KHALAF, professeur à l'université Saâd Dahlab de Blida, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de mon mémoire.

Monsieur H. KHERDJOU DJ, professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (Alger), pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail.

Monsieur A. KHELIFA, professeur à l'université Saad Dahlab de Blida, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.

Monsieur A. AOUABED professeur à l'université Saad Dahlab de Blida pour avoir bien voulu accepter de faire partie du jury.

Mes vifs remerciements vont vers ma très chère amie Mlle C. Zeddami, pour l'aide et les conseils qu'elle m'a prodigués tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Qu'ils soient particulièrement remerciés, tout le personnel du corps technique et administratif du département de chimie industrielle, de la faculté des sciences de l'ingénieur de l'université de Blida pour leur aide.

## ABSTRACT

In the present work, we suggest to implement a particular type of cross-linked polymeric membrane (polybutadiene). In order to recover and concentrate the metallic ions, which comes from discharges of surface treatment.

Two types of polybutadiene were used the polybutadiene vulcanized with dicumyl peroxide at two different cross-linking rates, noted Br1 and Br2, these last ones are impregnated in the usual extractants of metals.

The kinetic study of extraction of the cadmium by these membranes shows that the best yields are obtained at higher pH and the equilibrium is reached after 30 to 60 minutes approximately; the latte one is more rapid when the pH of the aqueous phase is low. The best yield corresponds to 93% for DEHPA/Toluene/Br2 the system for a treated volume of 10 ml. We obtain almost the same results from the point of view yield for a volume of 100 ml.

The most cross-linked polymer concentrates more the cadmium. The concentration factors are sometimes multiplied by 10 to 100 when we use 10 ml to 100 ml of aqueous solution.

The use of membranes gels, leads to treat large volumes of aqueous phases with small amounts of gel without problem of phases separation. This presents an interesting possibility for the concentration of metallic species.

Keywords: Membranes gels; liquid-gel extraction of Cd<sup>2+</sup> ions; DEHPA; TBP, TOPO.

## TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCTION   | 12 |
| 1. EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE                            | 15 |
| 1.1 Introduction   | 15 |
| 1.2 Historique   | 15 |
| 1.3 Principe de l'extraction liquide –liquide              | 16 |
| 1.4 Caractéristiques d'un agent extractant                 | 20 |
| 1.5 Les diluants   | 20 |
| 1.6 Classification des différents systèmes d'extraction    | 21 |
| 1.7 Les grandes familles d'agents complexant               | 25 |
| 2. GEL ORGANIQUE MACROMOLECULAIRE                          | 33 |
| 2.1 Le phénomène de solubilité et gonflement               | 33 |
| 2.2 Les élastomères  | 38 |
| 2.3 Point isoélectrique des membranes                      | 41 |
| 2.4 L'extraction liquide-gel                               | 43 |
| 3. LE CADMIUM  | 46 |
| 3.1 introduction   | 46 |
| 3.2 Historique   | 46 |
| 3.3 Caractéristiques physico-chimique du cadmium           | 46 |
| 3.4 Sources de production                                  | 47 |
| 3.5 Modes d'utilisation                                    | 48 |
| 3.6 Sources de rejets dans l'environnement                 | 48 |
| 3.7 Propagation et devenir du cadmium dans l'environnement | 48 |
| 3.8 Sources d'exposition au cadmium                        | 49 |
| 3.9 Evaluation des risques toxicologiques                  | 50 |

|  |     |
|--|-----|
| 4. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE  | 51  |
| 4.1 Introduction   | 51  |
| 4.2 Préparation du gel extractant  | 52  |
| 4.3 Extraction liquide-liquide   | 59  |
| 4.4 Détermination du point isoélectrique   | 61  |
| 4.5 Etude systématique d'un système d'extraction liquide-gel                           | 61  |
| 5. RESULTATS ET DISCUSSION   | 65  |
| 5.1 Introduction   | 65  |
| 5.2 Préparation du gel extractant  | 65  |
| 5.3 Extraction liquide-liquide de différents systèmes extractant/solvant               | 82  |
| 5.4 Détermination du point isoélectrique (point de charge nulle) des<br>deux polymères | 85  |
| 5.5 Étude cinétique de l'extraction liquide –gel                                       | 87  |
| 5.6 Comparaison des deux méthodes d'extraction liquide-liquide et<br>liquide –gel      | 99  |
| 5.7 Etude thermodynamique de l'extraction liquide –gel                                 | 101 |
| CONCLUSION   | 106 |
| APPENDICE  | 108 |
| A. Traitement de kérosène  | 108 |
| B. Courbes d'étalonnages   | 110 |
| C. Dosage du cadmium par colorimétrie  | 113 |
| D. Rendements et facteurs de concentration   | 115 |
| E. Courbes de rendement d'extraction liquide-gel à différents pH                       | 119 |
| F. Listes des symboles et des abréviations   | 120 |
| RÉFÉRENCES   | 121 |

## LISTE DES GRAPHIQUES ET TABLEAUX

|  |    |
|--|----|
| Figure 1.1: Schéma du principe de l'extraction liquide-liquide d'un sel dissout dans l'eau   | 16 |
| Figure 1.2: Description du processus interfacial de complexation   | 17 |
| Figure 1.3: Spectre infrarouge de la molécule du TBP   | 33 |
| Figure 4.1: Exemple de courbe de partage   | 65 |
| Figure 5.1: Variation du taux de gonflement massique de Br1 et Br2 dans les extractants purs   | 68 |
| Figure 5.2: Variation du taux de gonflement massique de Br1 et Br2 dans les solvants purs  | 69 |
| Figure 5.3: Variation du taux de gonflement massique de Br2 pour les Systèmes DEHPA/solvant a) : kérosène ;b): chloroforme c) : toluène ;d) : heptane ;e) : hexane.                | 70 |
| Figure 5.4: Variation du taux de gonflement massique de Br1 pour les Systèmes DEHPA/solvant a) : kérosène ;b): chloroforme c) : toluène ;d) : heptane ;e) : hexane.                | 71 |
| Figure 5. 5: Variation du taux de gonflement massique de Br2 pour les Systèmes TBP/solvant a) : kérosène ;b): chloroforme c) : toluène ;d) : heptane ;e) : hexane                  | 72 |
| Figure 5. 6: Variation du taux de gonflement massique de Br1 pour les Systèmes TBP/solvant a) : kérosène ;b): chloroforme c) : toluène ;d) : heptane ;e) : hexane                  | 73 |
| Figure 5.7: Variation du taux de gonflement massique de Br1 pour les Systèmes TOPO/solvant a) : kérosène ;b): chloroforme c) : toluène ;d) : heptane ;e) : hexane                  | 74 |
| Figure 5. 8: Variation du taux de gonflement massique de Br2 pour les Systèmes TOPO/solvant a) : kérosène ;b): chloroforme c) : toluène ;d) : heptane ;e) : hexane                 | 75 |
| Figure 5.9: Variation de la concentration de TBP dans la solution de gonflement du système Br1 et Br2/TBP/solvant : a) : kérosène ;b) : toluène ;c) : heptane ;d) : hexane.        | 79 |
| Figure 5.10: Variation de la concentration de DEHPA dans la solution de gonflement du système Br1 et Br2/ DEHPA /solvant : a) : kérosène ;b) : toluène ;c) : heptane ;d) : hexane. | 80 |
| Figure 5.11: Variation de la concentration de TOPO dans la solution de gonflement du système Br1 et Br2/ TOPO /solvant : a) : kérosène ;b) : toluène ;c) : heptane ;d) : hexane    | 81 |

|   |    |
|---|----|
| Figure 5-11: Rendement d'extraction liquide /liquide des ions $Cd^{2+}$ dans le cas DEHPA/Toluène pour pH 2; 7; 9.                      | 82 |
| Figure 5-13 : Rendement d'extraction liquide /liquide des ions $Cd^{2+}$ dans le cas DEHPA/Heptane pour pH 2; 7; 9                      | 83 |
| Figure 5-14: Rendement d'extraction liquide /liquide des ions $Cd^{2+}$ dans le cas TOPO/Kérosène pour pH 2; 7; 9                       | 84 |
| Figure 5 -15: Détermination de PZC par ajout de masse pour Br1 et Br2   | 85 |
| Figure 5-16 : Extraction du Cd au point de charge nulle Br2 pH 9  | 86 |
| Figure 5-17: Extraction du Cd au point de charge nulle Br1 pH 9   | 86 |
| Figure 5-18: Cinétique et rendement d'extraction des ions $Cd^{2+}$ par les systèmes Br1/DEHPA/Toluène et Br2/DEHPA/Toluène (V=10 ml)   | 89 |
| Figure 5-19: Cinétique et rendement d'extraction des ions $Cd^{2+}$ par les systèmes Br1/DEHPA/heptane et Br2/DEHPA/ heptane (V=10 ml)  | 90 |
| Figure 5-20: Cinétique et rendement d'extraction des ions $Cd^{2+}$ par les systèmes Br1/TBP/Toluène et Br2/TBP/Toluène (V=10 ml)       | 91 |
| Figure5-21: Cinétique et rendement d'extraction des ions $Cd^{2+}$ par les systèmes Br1/TBP/Heptane et Br2/TBP/ Heptane (V=10 ml)       | 92 |
| Figure 5-22: Cinétique et rendement d'extraction des ions $Cd^{2+}$ par les systèmes Br1/TOPO/Kérosène et Br2/TOPO/Kérosène (V=10 ml)   | 93 |
| Figure 5-23: Cinétique et rendement d'extraction des ions $Cd^{2+}$ par les systèmes Br1/DEHPA/Toluène et Br2/DEHPA/Toluène (V=100 ml)  | 94 |
| Figure 5-24: Cinétique et rendement d'extraction des ions $Cd^{2+}$ par les systèmes Br1/DEHPA/heptane et Br2/DEHPA/ heptane (V=100 ml) | 95 |
| Figure 5-25: Cinétique et rendement d'extraction des ions $Cd^{2+}$ par les systèmes Br1/TBP/Toluène et Br2/TBP/Toluène (V=100 ml)      | 96 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 5-26 : Cinétique et rendement d'extraction des ions $Cd^{2+}$ par les systèmes Br1/TBP/Heptane et Br2/TBP/ Heptane (V=100 ml)      | 97  |
| Figure 5-27 : Cinétique et rendement d'extraction des ions $Cd^{2+}$ par les systèmes Br1/TOPO/Kérosène et Br2/TOPO/Kérosène (V=100 ml)   | 98  |
| Figure 5-28: Extraction liquide-gel du cadmium dans le cas du système Br2/DEHPA/Toluène   | 99  |
| Figure 5-29: Extraction liquide-gel du cadmium dans le cas du système Br2/DEHPA/Heptane   | 99  |
| Figure 5-30: Extraction liquide-gel du cadmium dans le cas du système Br2/TOPO/Kérosène   | 100 |
| Figure 5-31: Variation de logD en fonction de log [DEHPA] à pH constant dans le cas du système DEHPA/toluène                              | 103 |
| Figure 5-32: Variation de logD en fonction de log [pH] à concentration constante d'extractant (0.2M) dans le cas du système DEHPA/toluène | 104 |
| Figure 5-33: Variation de logD en fonction de log [TBP] à pH constant Dans le cas du système TBP/toluène                                  | 104 |
| Figure 5-34: Variation de logD en fonction de log [TBP] à pH constant dans le cas du système TBP/Heptane                                  | 105 |
| Figure 5-35: Variation de logD en fonction de log [TOPO] à pH constant dans le cas du système TOPO/Kérosène                               | 105 |
| Figure B. 1: courbe d'étalonnage de TBP/solvants  | 110 |
| Figure B.2: courbe d'étalonnage de DEHPA/solvants   | 111 |
| Figure B.3 : courbe d'étalonnage de TOPO/solvants   | 112 |
| Figure C.3 : courbe d'étalonnage du cadmium   | 114 |
| Figure E.1: Extraction liquide-gel du cadmium dans le cas du système Br2/TBP/Toluène  | 119 |
| Figure E.2: Extraction liquide-gel du cadmium dans le cas du système Br2/TBP/Heptane  | 119 |

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 1.1 : Propriétés physiques du DEHPA   | 28  |
| Tableau 1.2 : Propriétés physiques du TBP   | 31  |
| Tableau 2.1 : Paramètres de solubilité de quelques solvants et polymères                                  | 37  |
| Tableau 4.1. Produits chimiques   | 53  |
| Tableau 4.2: Préparation des échantillons pour la courbe d'étalonnage du TOPO                             | 57  |
| Tableau 4.3: Préparation des échantillons pour la courbe d'étalonnage du DEHPA dans les solvants.         | 58  |
| Tableau 5-1 : Taux de gonflement massique de Br1 et Br2 dans les extractants purs                         | 65  |
| Tableau 5-2 : Taux de gonflement massique de Br1 et Br2 dans les solvants purs.                           | 66  |
| Tableau 5- 3: Taux de gonflement massique de Br1 et Br2 dans les solutions organiques extractant/solvants | 76  |
| Tableau D. 1 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système DEHPA/Toluène pour V=10ml   | 115 |
| Tableau D.2 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système DEHPA/ heptane pour V=10ml   | 115 |
| Tableau D.3 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système TBP/ Toluène pour V=10ml     | 115 |
| Tableau D.4 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système TBP/ heptane pour V=10ml     | 116 |
| Tableau D.5 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système TOPO/Kérosène pour V=10ml    | 116 |
| Tableau D.6 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système DEHPA/Toluène pour V=100ml   | 116 |
| Tableau D.7 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par les Système DEHPA/heptane pour V=100ml  | 117 |
| Tableau D.8 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le Système TBP/Toluène pour V=100ml     | 117 |

|  |     |
|--|-----|
| Tableau D.9 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système TBP/Heptane pour $V=100\text{ml}$     | 117 |
| Tableau D. 10 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système TOPO/Kérosène pour $V=100\text{ml}$ | 118 |



## INTRODUCTION

Durant une longue période, la planète a été considérée, d'une part, comme un réservoir inépuisable de matières premières et, d'autre part, comme une destination habituelle pour les déchets domestiques, industriels et agricoles pouvant constituer un risque pour l'homme et l'environnement. Mais la fin du XX siècle a été marquée par la prise de conscience de l'énorme importance de notre patrimoine naturel et des conséquences néfastes de la pollution humaine sur l'environnement et la santé.

Historiquement des sites industriels avaient contaminé certains secteurs par émission d'effluents liquides chargés en espèces métalliques et composés organiques. De ce fait il serait indispensable d'étudier le devenir des secteurs pour envisager leur remédiation.

Beaucoup d'industries sont incriminées dans la pollution telles que l'industrie de traitement des surfaces.

Le traitement des surfaces métalliques est constitué de divers procédés chimiques et physiques qui changent la surface d'un produit pour en améliorer l'apparence, en augmentant la résistance à la corrosion ou produire des caractéristiques de surface essentielles pour des opérations ultérieures. Ces traitements appliqués le plus souvent sous forme de bains sont souvent précédés par des opérations de nettoyage pouvant utiliser des solvants ou des acides et des opérations de rinçage qui engendrent la production de divers flux de déchets : effluents de rinçage, bains de traitement usés, boues de traitement des eaux... Ces flux de déchets contiennent un ou plusieurs métaux à des concentrations variées issus des différentes phases de traitement : chrome, zinc, cadmium etc. [1-3]. Ainsi, pour des considérations aussi bien économique qu'écologique, mettre au point des procédés propres qui, non seulement évitent les rejets toxiques dans la nature mais assurent leur recyclage, devient une nécessité impérieuse.

Des techniques classiques de traitement d'effluents industriels existent. On peut citer la précipitation, l'électrolyse, l'échange d'ions, l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse, etc. Elles ont pour inconvénients soit de produire de gros volumes de déchets, soit d'être une méthode coûteuse. On peut citer aussi l'extraction liquide-liquide; Cette dernière rencontre certains problèmes d'extraction tels que les problèmes d'émulsion [4], qui compliquent la séparation de phase et la rendre parfois impossible ou plus souvent avec des pertes d'extractants, dues à la solubilisation et à l'entraînement en phase aqueuse, ainsi que l'utilisation d'une grande quantité de solvant.

Pour remédier à ces éventualités, plusieurs chercheurs ont proposé d'absorber la phase organique extractante sur des supports solides tels que les polymères [5]. Ce sont donc plutôt des gels (membranes hydrophobes gonflés par des extractants organiques spécifiques). Les performances de ce procédé sur le plan de la sélectivité et du rendement d'extraction se sont avérées très intéressantes [6].

Dans le présent travail nous nous proposons de mettre en oeuvre un type particulier de membrane ; il s'agit de membranes liquides-gels et de les appliquer à la récupération et concentration du cadmium à partir de solutions hydrométallurgiques. Nous avons entrepris d'utiliser des extractants spécifiques des métaux ; il s'agit de trois types d'extractants:

- un extractant chélatant acide : l'acide di (2-ethyl hexyl) phosphorique (DEHPA)
- deux extractants solvatants neutres: oxyde de tri (n-octyl) phosphine (TOPO) et Tributylphosphate (TBP).

Le présent mémoire comporte quatre parties :

Dans la première partie, on aborde la préparation de la membrane gel à partir du polymère choisi à savoir le polybutadiène vulcanisé au dicumyl peroxyde à deux taux de réticulation différents.

La deuxième partie, porte sur l'optimisation du pH correspondant au meilleur rendement dans l'extraction liquide-liquide. Ce pH sera choisi pour la suite de notre travail.

La troisième partie concerne l'application au cadmium. Ce dernier peut diffuser par adsorption métal-polymère ou par complexation métal extractant-polymère. Nous avons jugé utile de déterminer le point isoélectrique du système membranaire.

La quatrième partie est consacrée à l'extraction liquide-membrane ; l'étude cinétique et thermodynamique de l'extraction liquide membrane gel du cadmium avec pour but de déterminer la nature des espèces (complexes) extraits et des mécanismes réactionnels mis en jeu (stœchiométrie de la réaction).

Pour mener cette étude nous avons fait appel à 3 techniques instrumentales d'analyse. Il s'agit de :

1- la FTIR pour quantifier les extractants (DEHPA, TBP) présents dans la matrice polymère.

2- La spectrométrie UV aux maximums d'absorption (218-250 nm) pour quantifier le TOPO

3- La spectrométrie visible a 518 nm pour quantifier le cadmium dans les solutions traitées et cela par complexation avec la dithizone.

4- La spectrométrie d'absorption atomique pour le dosage du cadmium dans les solutions étudiées.

## CHAPITRE 1

### EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE

#### 1.1 Introduction

L'isolation des métaux lourds des déchets industriels est une opération de grande importance pour la protection de l'environnement. Cette opération est rendue possible grâce à l'utilisation du processus d'extraction liquide-liquide [7].

#### 1.2 Historique

Depuis maintenant près d'un demi-siècle l'extraction liquide-liquide est largement utilisée dans l'industrie au même titre que d'autres techniques de séparation dont la distillation, l'échange d'ions, la précipitation et plus récemment, les techniques membranaires. Ce sont les industries nucléaire et pharmaceutique qui permirent ses premiers développements industriels au cours des années 1940-1950, puis l'industrie pétrolière et pétrochimique aux cours des années 1955 -1965 [7].

C'est à partir de 1960 qu'elle connut un réel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie en permettant la récupération de métaux contenus dans les solutions aqueuses vraies (uranium, gallium, terres rares, cadmium, cuivre et argent) [8,9].

L'extraction liquide-liquide consiste à ajouter un liquide, le solvant, afin de séparer les deux constituants du mélange. La phase enrichie en soluté désigné par l'extractant, tandis que la phase appauvrie constitue le raffinat [10].

Les modalités de mises en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres ; température, concentration, pH, divers solvants ; ce qui explique le grand nombre d'applications de ce procédé [10].

L'extraction par un solvant présente de nombreux avantages qui font que son utilisation est très générale. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile, et s'appliquant à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé

peut être utilisé tant pour l'isolement de quantités importantes de substances, que pour celui de traces infinies [11].

La séparation désirée peut, de plus, être rendue plus sélectives en ajustant un certain nombre de paramètres chimiques : outre le choix judicieux du solvant d'extraction, il est possible d'intervenir en agissant sur le pH, ou en utilisant la formation de chélates ou de paires d'ions.

Le soluté qui est soluble dans les deux phases, est distribué entre elles dans une proportion définie lorsque l'agitation a été suffisante pour qu'un équilibre s'établisse entre les concentrations. Le partage du soluté est en effet un processus dynamique qui implique un échange constant de molécules du corps dissous à travers la zone de contact de la molécule [11,12].

### 1.3 Principe de l'extraction liquide –liquide

L'extraction par solvant ou l'extraction liquide-liquide est basée sur la distribution d'un soluté entre les deux phases liquides non miscibles, comme l'illustre la figure 1.1.

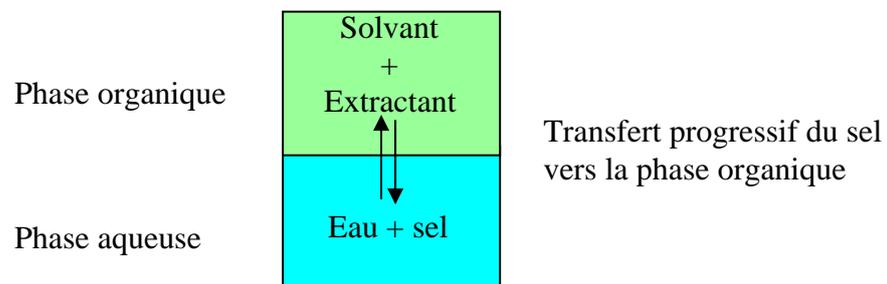


Figure 1.1 : Schéma du principe de l'extraction liquide–liquide d'un sel dissout dans l'eau.

L'une des phases est en générale une solution aqueuse, l'autre une solution organique non soluble (ou peu soluble) dans l'eau. Le principe est relativement simple et consiste en fait à rendre soluble un sel ou un acide minéral dans un solvant organique en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes. C'est un processus qui a lieu à l'interface d'entre les deux liquides mis en contact comme le montre la figure 1.2 [7].

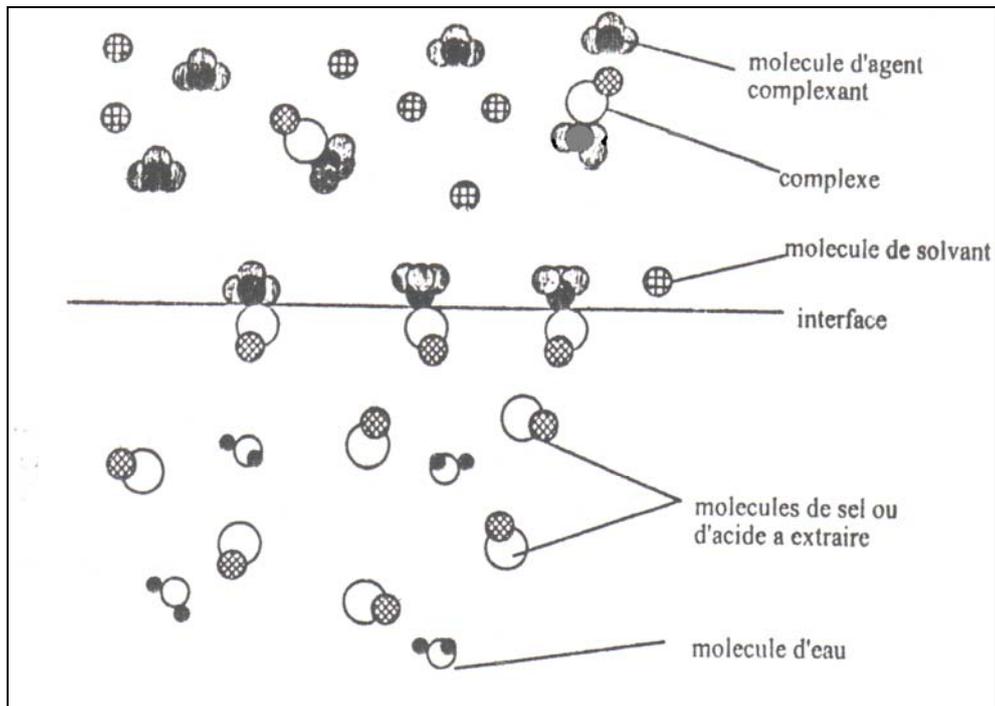


Figure 1.2 : Description du processus interfacial de complexation.

L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration de molécules d'agent complexant dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse. Il s'en suit la formation d'un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer les molécules (cations + anions) de sels ou d'acides. Ces molécules une fois complexées deviennent "solubles" dans la phase organique et peuvent y migrer grâce aux radicaux de l'agent complexant.

La distribution du soluté entre les deux phases est régie par la variation de leurs potentiels chimiques. Lorsque l'équilibre est atteint les potentiels chimiques  $\mu_1$  et  $\bar{\mu}_2$  du soluté sont égaux dans les deux phases (aqueuse et organique) :

$$\mu_1 = \bar{\mu}_2 \quad (1.1)$$

Autrement dit, l'activité d'un soluté dans une phase impose son activité dans l'autre phase.

A l'état d'équilibre, il y a lieu de noter :

$$\mu_i^0 + RT \ln a_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln \bar{a}_i \quad (1.2)$$

Où  $a_i$  et  $\bar{a}_i$  : représentent l'activité de l'espèce chimique  $i$  respectivement dans les phases aqueuse et organique ;  $\mu_i^0$  et  $\bar{\mu}_i^0$  représentent le potentiel chimique à l'état standard de l'espèce  $i$  respectivement dans les phases aqueuse et organique.

Il est alors possible de prévoir exactement le cours d'une opération d'extraction à l'aide de deux paramètres : le coefficient de partage et le coefficient de distribution [12].

### 1.3.1 Coefficient de partage

En raisonnant à partir de l'énergie libre nécessaire pour transporter une mole de soluté  $S$  d'une phase dans l'autre, il est possible de déterminer un coefficient de partage thermodynamique qui est le rapport des fractions molaires  $N_A$  et  $N_B$  du soluté dans les deux phases à l'équilibre :

$$K_D = \frac{N_B}{N_A} \quad (1.3)$$

On peut rappeler que la fraction molaire correspond au rapport du nombre de molécules contenues dans une phase au nombre total de molécules. (L'indice  $A$  est attribué, par convention, à l'eau ou au solvant hydrophile et l'indice  $B$  au solvant hydrophobe).

Mais la valeur des fractions molaires n'est pas facilement accessible ; aussi utilise-t-on classiquement un coefficient de partage  $D$  qui est le rapport des concentrations de la substance  $S$  dans les deux phases, après réalisation de l'équilibre.

### 1.3.2 Coefficient de distribution $D$

Dans la pratique, pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution  $D$  qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément  $M$  dans chaque phase.

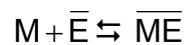
Son expression est la suivante :

$$D = \frac{\text{Concentration totale de l'espèce dans la phase organique}}{\text{Concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse}}$$

$$D = \frac{C_B}{C_A} \quad (1.4)$$

Une extraction dite faible est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ( $D < 1$ ). Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ( $D \gg 1$ ) [13].

Lorsque l'extraction est réalisée grâce à un extractant E qui réagit chimiquement avec M selon [7-11] :



On peut établir de la même façon l'expression de D

La relation (1.4) n'est valable que si le soluté se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases.

Dans cette relation, le coefficient D ne pourra être considéré comme constant que si la molarité du corps dissous est négligeable devant celle des solvants mis en jeu. En cas contraire, il diminuera au fur et à mesure que  $\bar{C}_{org}$  et  $C_{aq}$  s'accroîtront.

Cet aspect théorique de l'extractant vérifié par l'expérience se traduit graphiquement par une *isotherme d'équilibre* dont la pente à l'origine représente la valeur idéale du coefficient de distribution D .

### 1.3.3 Efficacité de l'extraction

L'extraction liquide-liquide est souvent exprimée par son efficacité ou le taux de métal extrait : c'est le rendement d'extraction [9-12] :

$$E\% = \frac{\bar{C}_{org} \bar{V}_{org}}{\bar{C}_{org} \bar{V}_{org} + C_{aq} V_{aq}} \times 100 \quad (1.5)$$

$V_{aq}$  : Volume de la phase aqueuse

$\bar{V}_{org}$  : Volume de la phase organique

Cette relation peut être écrite en fonction du coefficient de distribution, on a :

$$E\% = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}} \times 100 \quad (1.6)$$

Dans le cas où les volumes organique et aqueux sont égaux, on aura :

$$E\% = \frac{D}{D + 1} \times 100 \quad (1.7)$$

#### 1.4 Caractéristiques d'un agent extractant

Un agent extractant est un composé chimique qui possède le pouvoir de former avec un soluté métallique un complexe organo-soluble dont ses propriétés physiques l'empêchent de se dissoudre dans la phase aqueuse. Ce composé chimique doit être capable de séparer sélectivement des constituants d'un mélange de solutions aqueuses lorsque les conditions technologiques et physico-chimiques lui sont favorables [7].

Un extractant doit se distinguer par ses propriétés physicochimiques très favorables aux procédés d'extraction notamment par une forte stabilité thermique, une grande capacité notamment par une forte stabilité thermodynamique, une grande capacité de changement du métal extrait et une bonne cinétique d'extraction.

Selon leur mécanisme d'action, les extractants peuvent apparaître sous la forme de différents types de réactions, échangeurs de cations, échangeur d'anions, réaction de chélation, réaction de solvatation.

#### 1.5 Les diluants

Du fait de leurs propriétés physiques (état, viscosité, densité, etc.) ; les composés organiques possédant des propriétés extractives ne peuvent être utilisés en générale à l'état pur mais sont dissous dans des solvants (diluants).

On exigera généralement du diluant d'être peu soluble dans l'eau, chimiquement inerte, de faible toxicité et peu onéreux. Il devra bien entendu dissoudre l'extractant ainsi que les espèces existantes. Sa densité doit être

suffisamment différente de celle de l'eau pour permettre une bonne séparation des phases.

Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant et donc bouleverser les mécanismes d'extraction. En effet, les acides organophosphorés dimères dans les hydrocarbures saturés, sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane,...), aromatique (benzène, toluène,...) et leur dérivés halogènes (tétrachlorure de carbone, chlorobenzène,...).

### 1.6 Classification des différents systèmes d'extraction

Plusieurs systèmes de classification existent dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominent. Le premier est présenté par Tremillon [14] et le second par Marcus et Kertes [15]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés par ces derniers.

La classification de Marcus et Kertes est fondée sur le type d'extraction mise en œuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques. Quatre systèmes d'extractions sont recensés :

1. Distribution par simple partage,
2. Distribution impliquant un extractant aux propriétés chélatantes et/ou acide,
3. Distribution impliquant une solvatation en phase organique,
4. Distribution impliquant une formation de paires d'ions.

#### 1.6.1 Distribution par simple partage

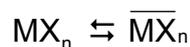
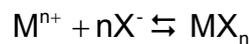
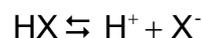
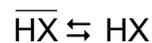
Dans le cas de distribution par simple partage, le partage d'une molécule est fondé uniquement sur la différence de solubilité du soluté entre les phases aqueuse et organique. La seule réaction pouvant se produire est l'agrégation du soluté (dimère, trimère, etc..). Il est alors fréquent que les propriétés des agrégats, notamment en ce qui concerne la solubilité, soient différentes de celles du

monomère. L'expression complète du coefficient de partage nécessite donc de connaître la valeur des constantes de formation des agrégats.

Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

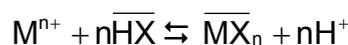
### 1.6.2 Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)

Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique  $M^{n+}$  par un extractant chélatant  $HX$  situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement). Le complexe formé  $MX_n$  est neutre électriquement et "complètement" coordonné. L'extractant  $HX$  est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse. L'extraction de  $M$  peut être formellement écrite suivant les différents équilibres ci-dessous [13-16]:



Il est aussi possible de schématiser ce processus à travers une seule équation bilan.

On a alors :



la constante d'équilibre s'écrit comme suit :

$$K = \frac{a_{H^+}^n \cdot a_{\overline{MX_n}}}{a_{M^{n+}} \cdot a_{\overline{HX}}^n}$$

L'extractant se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ainsi, le pH a une très forte influence sur l'extraction.

Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait, une liée à un échange cationique et une autre, qui peut varier selon la catégorie d'extractant.

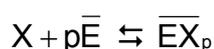
Ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés.

### 1.6.3 Distribution impliquant une solvatation en phase organique

La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de la solvatation. Cependant, un grand nombre d'espèces peuvent être stabilisées en phase organique par solvatation.

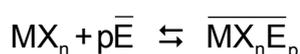
L'extraction par solvatation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique. La solvatation nécessite que l'extractant puisse impliquer un doublet libre dans une liaison avec l'espèce à extraire, grâce à un atome donneur tel que : O-, N-, S-, ou P- etc. A titre d'exemple, on peut citer les cétones, les alcools, les amides, les organophosphates ou oxyde de phosphore. Il est toutefois important de signaler qu'une fonction de type donneur d'électrons ne suffit pas pour que la molécule agisse comme un extractant solvantant ; en effet, encore faut-il qu'elle soit beaucoup plus soluble en phase organique. La plupart des extractants ont une petite partie hydrophile (la partie donneuse d'électrons) et une partie hydrophobe beaucoup plus importante, permettant la solubilisation dans le diluant.

L'extraction par solvatation pour une espèce X peut se résumer ainsi :

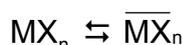


Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément opposée. C'est ce qui se passe avec un ion métallique  $M^{n+}$ . Un

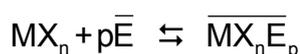
contre-ion, halogéné  $X^-$  par exemple, joue le rôle de ligand afin de former un complexe neutre  $MX_n$ . Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvaté en phase organique par un extractant approprié :



Il est aussi possible que l'espèce neutre puisse passer en phase organique et être solvatée par la suite dans cette même phase. Dans ce cas, une étape supplémentaire doit être écrite :



La solvation a alors lieu en phase organique :



Cependant, ces deux schémas correspondent au même équilibre thermodynamique.

#### 1.6.4 Distribution par formation de paires d'ions

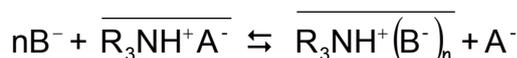
L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation « hydronium » est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit d'une extraction d'ions associés.

La partie cationique de la paire d'ions est habituellement un cation alkyl ammonium, arsonium ou phosphonium.

Dans le cas d'une extraction par les amines, cette dernière est préalablement salifiée par un acide minéral :



Le sel d'ammonium quaternaire est alors capable d'échanger son anion  $A^-$  avec un ou plusieurs complexes  $B^-$  de la phase aqueuse :



## 1.7 Les grandes familles d'agents complexant

Les procédés d'extraction liquide-liquide font souvent recours à des substances chimiques ayant un grand pouvoir de complexation. Avec les progrès scientifique et technologique, la production industrielle des substances à action complexante ne cesse d'augmenter. Dans ce cadre, la chimie des composés à base de phosphore, d'azote et de carbone y a grandement contribué. Actuellement, cette chimie qui représente un domaine assez particulier, ne cesse d'attirer l'attention des scientifiques grâce aux nombreux débouchés qu'elle peut offrir. Dans ce domaine, généralement deux classes d'extractants prédominent. Il s'agit des substances aminées et organophosphorées [7-13].

### 1.7.1 Les complexants aminés

Les agents complexants aminés agissent principalement par échange d'anions et leur action s'apparente facilement à celle des échangeurs d'anions solides. Pour les extractants amines, le pouvoir complexant est favorisé par la basicité de l'agent extractant.

### 1.7.2. Les complexants organophosphorés

Les complexants ou extractants organophosphorés sont caractérisés par leur centre actif, lequel est formé d'un atome de phosphore lié par une double liaison à un atome d'oxygène auquel est incorporée une partie organique ramifiée par des groupements alkyles.

Les organophosphorés agissent par échange de cations avec la formation de monomères, des dimères ou de polymères, avant l'extraction du métal. Ils peuvent également agir par solvation basée sur l'agent actif (P=O), comme le mécanisme d'échange entre acide et base de Lewis [7-16].

Pour les extractants organophosphorés, le pouvoir de complexation est également favorisé par leur basicité et diminue selon la nature de l'agent complexant comme suit :

Oxyde phosphine > phosphinate > phosphonate > phosphates

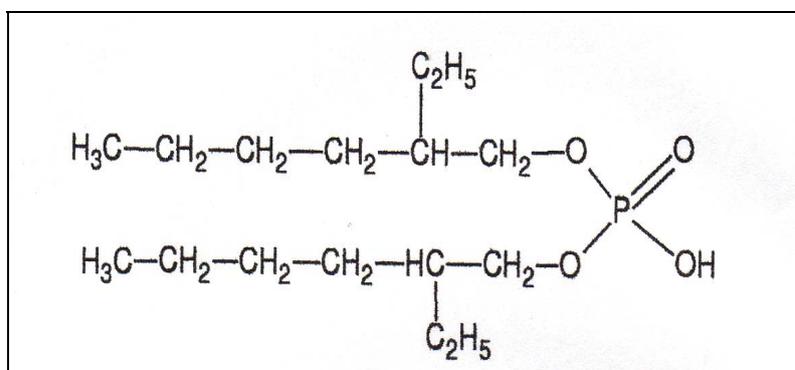
Les organophosphorés se distinguent également par leurs propriétés très favorables aux procédés d'extraction. Notamment par le fait qu'ils sont solubles dans les diluants usuels et présentent une stabilité thermique appréciable ainsi qu'une bonne cinétique d'extraction. Dans ce groupe, les extractants les plus utilisés sont :

- L'acide di (2 éthyle hexyl) phosphorique (DEHPA)
- Le tri-n-butylphosphate (TBP)
- L'oxyde de trioctylphosphine(TOPO)
- Le di-butyl-butyl phosphonate (DBBP)
- L'acide di-para octyl phenyl phosphorique (DOPPA)
- L'acide mono-2ethyl hexyl phosphorique (M<sub>2</sub>EHPA)

#### 1.7.1.1. L'acide di (2 éthyle hexyl) phosphorique (DEHPA)

##### a) Propriétés physicochimiques

Cette substance est souvent désignée dans la littérature par diverses nomenclatures abrégées telles : D<sub>2</sub>EHPA, DEHPA et EHPA et D<sub>2</sub>EHP. Par ailleurs, le DEHPA est connue comme produit dangereux car il cause des très graves brûlures de la peau et des muqueuses, il est par contre, très peu corrosif pour la plupart des métaux. Les propriétés physiques principales de ce composé sont regroupées dans le tableau 1.1.



Formule du DEHPA

L'acide di(2 éthyle hexyl) phosphorique, appelé aussi di (2 éthyle hexyl) phosphate, est un liquide visqueux (huileux) transparent et incolore. Il est non

miscible à l'eau, soluble dans l'éther, les alcools, le toluène, le sulfure de carbone et les hydrocarbures, il est stable chimiquement et présente une bonne cinétique d'extraction.

Le DEHPA est un agent très stable à des températures  $\leq 60^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, il peut être utilisé pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvants sans risque de décomposition. Cependant, pour des températures, relativement plus élevées ( $70\text{-}80^\circ\text{C}$ ), la décomposition devient plus rapide [7].

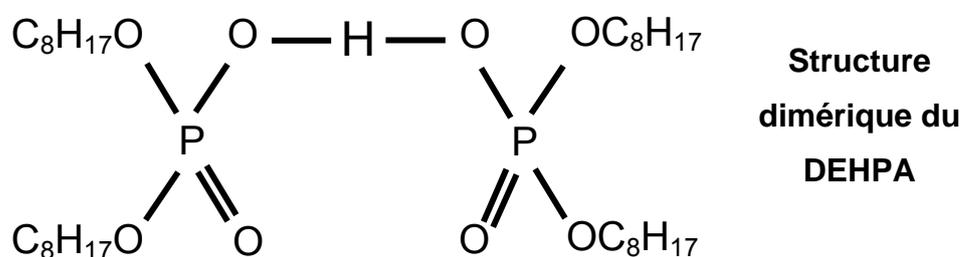
Il se comporte comme un acide monobasique dont le  $\text{p}K_a = 1,4$  et existe sous forme de dimère dans les solvants organiques non polaires.

De nos jours, le DEHPA est devenu un agent extractant très disponible dans le commerce. Le DEHPA, excellent agent extractant, il est largement employé dans la récupération de l'uranium, le vanadium et d'autres métaux. Il peut être aussi combiné à d'autres extractants, par exemple, avec le TOPO, pour obtenir des effets de synergie.

### **Comportement du DEHPA dans les solvants**

Le DEHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient souvent entre elles par des liaisons hydrogène et forment des oligomères, voire des polymères dont le degré de polymérisation dépend de la polarité du liquide environnant [11-15]

Ainsi, dans les solvants non polaires, le DEHPA est, généralement présent sous forme d'un dimère ayant la structure suivante.



Par ailleurs, le DEHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (-OH) très hydrophile

baigne dans le milieu. Quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse.

Tableau 1.1 : Propriétés physiques du DEHPA [7, 16, 17].

| Composition                                  | C (59,60%) ; H (10,94%) ; O (19,85%)<br>P (9,61%) |             |                              |
|--|---|-------------|------------------------------|
| Poids moléculaire                            | 322,42  |             |                              |
| Point d'ébullition (°C)                      | 165°C   |             |                              |
| Indice de réfraction $n_D^{20}$              | 1.4471*   | 1,442       | 1.449±0.02)                  |
| Densité $d_4^{20}$ (g.cm <sup>-3</sup> )     |   | 0.976-0.977 | 0.983±0.06                   |
| pK <sub>a1</sub>                             |   | 1.72        |                              |
| Viscosité Pa s (20°C)                        |   | 5.6         |                              |
| Volume Molaire (cm <sup>3</sup> )            |   |             | 327.7 ±3.0                   |
| Tension de surface ( dyne.cm <sup>-1</sup> ) |   |             | 34.0 ±3.0                    |
| Polarisabilité (cm <sup>3</sup> )            |   |             | 34.88 ±0.5 10 <sup>-24</sup> |

*b) Mécanisme d'extraction*

L'échange ionique est le mode principal d'action du DEHPA au cours de l'extraction. Le proton par le groupement PO-H est très mobile ; il est généralement échangé par les cations à extraire. L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle P=O assure également la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation [18].

Quand l'extraction est effectuée à partir des solvants fortement acides, le DEHPA se comporte comme un agent de solvation. Son mécanisme d'extraction est semblable à celui du TBP, ce mécanisme implique souvent l'extraction des anions en même temps que les cations métalliques. Des complexes du type MX<sub>2</sub>(HA)<sub>2</sub> sont formés. Le mécanisme d'extraction par le DEHPA et la nature des complexes métalliques sont fonctions de la nature du solvant organique (diluant), de l'acidité de la phase aqueuse et du type de cations extraits.

c) Technique d'analyse

**Analyse par colorimétrie**

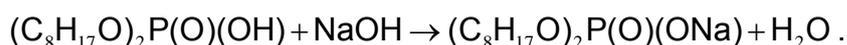
Certains complexes métalliques du DEHPA absorbent les rayonnements dans le domaine du visible, c'est le cas du complexe DEHPA cobalt (II). Le spectre visible de la phase organique contenant complexe cobalt-DEHPA de couleur violette présente une bande caractéristique très intense à 627nm [19].

**Analyse par spectrophotomètre infra rouge**

Les bandes de vibration les plus caractéristiques en spectrophotométrie IR des acides alkyl phosphoriques sont celles qui correspondent aux allongements PO-H (2550-2750 et 2280  $\text{cm}^{-1}$ ) allongement P=O (1225  $\text{cm}^{-1}$ ) allongement asymétrique P-OC (1040  $\text{cm}^{-1}$ ) et aux déformations de la liaison PO-H (1680  $\text{cm}^{-1}$ ). Les vibrations relatives aux liaisons (C-C, C-H) dans les chaînes alkyles, constituant ces produits, sont localisées dans leurs régions caractéristiques habituelles comme dans le cas des autres substances organiques [20].

**Analyse par pH métrie**

La pH-métrie est une méthode d'analyse simple et très utilisée pour le dosage des acides organophosphorées. Elle permet un dosage assez précis (moins de 2%) d'erreur) du DEHPA. Des indicateurs colorés (mélange formé du rouge de méthyle avec la phénolphthaléine) peuvent être utilisées aussi pour détecter les points d'équivalence [21]. L'analyse de ces substances s'effectue généralement en diluant préalablement dans les solvants organiques tel l'éthanol, la cétone ou de mélange de solvants tel acétone-eau, éthanol-eau ou autres. Leur titrage est effectué à l'aide des solutions aqueuses alcalines. La courbe de titrage du DEHPA par la soude présente un seul virage correspondant à la fin de la réaction de neutralisation [13].



**1.7.1.2 Le tri-n-octyl phosphine oxyde (TOPO)**

a) Propriétés physico-chimiques

Le TOPO se présente sous forme d'une poudre blanchâtre d'une densité de 0,88 à 20<sup>0</sup>C. Sa température de fusion se situe entre 50 et 52<sup>0</sup>C, et sa

température d'ébullition à 0,01 mm Hg est de 200<sup>0</sup>C. Il est par contre très peu soluble dans l'eau ; la longueur des radicaux alkyle favorise la solubilité de TOPO dans la plupart des solvants organique et son insolubilité dans les solutions aqueuses [22].

Il est soluble dans la plupart des hydrocarbures (cyclohexane, toluène, benzène, et autre), les alcools et le chloroforme. Ainsi, sa solubilité dans le cyclohexane à 25°C est de 35,6 g/100 moles [7,23].

C'est une substance stable chimiquement et très résistante à l'oxydation, le TOPO est considéré comme étant l'extractant le plus stable de la famille des composés organophosphorés. Il ne subit aucune dégradation dans les milieux habituels d'extraction, à température ambiante, et cela même pour des temps de contact assez prolongés. Son recyclage est rarement requis. Le TOPO est un agent complexant par solvatation très puissant grâce à la présence de liaison phosphoryle P=O, comme pour le TBP. Son pouvoir extractant est dû à la basicité du groupement P=O.

#### b) Mécanisme d'extraction

Le pouvoir complexant du TOPO est dû au groupement phosphoryle P= O qui, par le mécanisme de solvatation fixe divers métaux suivant la réaction décrite par la réaction :



où : M est le cation métallique de charge m,

X<sup>-</sup> : l'anion du sel métallique.

Les espèces surlignées sont dans la phase organique mise en jeu dans l'extraction, celles qui ne le sont pas sont en phase aqueuse [16,23].

#### c) Technique d'analyse

Le TOPO présente une grande capacité d'extraction par solvatation de sels grâce à son groupement phosphoryle. Sa combinaison avec le sel de thiocyanate de fer permet de le doser dans le domaine du visible grâce à la couleur du sel extrait (teinte rouge correspondante à la longueur d'onde 487 nm) [24].

Le balayage de la zone spectrale comprise entre 200 et 300 nm a permis de fixer le maxima d'absorption pour différents solvants entre 200 et 280 nm [24].

### 1.7.1.3 Tributylphosphate (TBP)

#### a) propriétés physicochimiques

Le TBP est un liquide incolore d'aspect huileux, stable chimiquement, non volatile et non combustible à la température normale. Le TBP est considéré comme toxique car une quantité de seulement 5 ppm peut entraîner des irritations des yeux et des membranes de la muqueuse.

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

Tableau 1.2 : Propriétés physiques du TBP.

| Propriétés                                      | Valeurs |
|---|---------|
| Masse moléculaire (g/mole)                      | 266.32  |
| Température d'ébullition ( $^{\circ}$ C) à 1atm | 284     |
| Température de fusion ( $^{\circ}$ C)           | < -80   |
| Masse volumique (g/mol)                         | 0.9727  |
| Tension de surface (mN/m) à 20 $^{\circ}$ C     | 27.55   |
| Point d'éclair ( $^{\circ}$ F)                  | 295     |
| Viscosité (cP)                                  | 3.32    |
| Moment dipolaire (Deby)                         | 3.1     |

#### a) Mécanisme d'extraction des métaux

Durant les années 50, plusieurs procédés, utilisant le TBP comme agent extractant de métaux, ont vu le jour dans différents pays industrialisés, notamment les U.S.A, le Royaume Uni et la France.

Le pouvoir extractant du TBP est dû à son groupement phosphoryle  $P=O$  ; son mécanisme d'extraction, est la solvataion qui consiste à former des liaisons de coordination entre l'oxygène ( $P=O$ ) et les cations métallique à extraire.

b) Technique d'analyse du TBP

**Spectrophotométrie infrarouge**

Les bandes infrarouges caractéristiques du TBP sont celles des allongements P—O-C et P=O observées, respectivement à 1030 et 1280  $\text{cm}^{-1}$

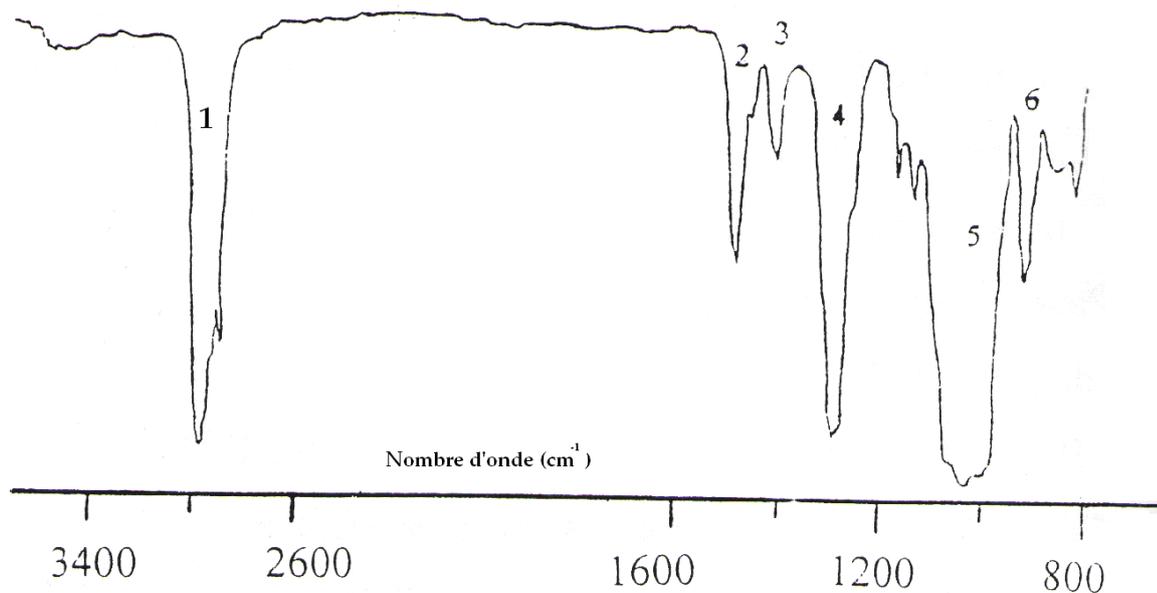


Figure 1.3 : Spectre infrarouge de la molécule du TBP.

- 1: allongement C-H ( $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ ), 2: déformation asymétrique.  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ ,  
 3: déformation symétrique.  $\text{CH}_3$ , 4: allongement P=O, 5 : allongement P-O-C,  
 6 : allongement symétrique P-OC.

La bande correspondant à la vibration d'allongement de la liaison P=O recèle un intérêt notable dans la caractérisation des ligands phosphoryles. La position exacte de cette bande varie avec la somme des effets électro-négatifs et de la masse de groupement constituant ou attaché à la molécule du ligand phosphoryle [16].

## CHAPITRE 2

### GEL ORGANIQUE MACROMOLECULAIRE

Un gel macromoléculaire est une matrice polymère gonflé par une grande quantité de solvant. Les chaînes polymériques sont connectées entre elles formant ce qu'on appelle un réseau. Cette connexion entre chaînes polymères peut être de deux sortes ; permanente (liaisons covalentes) ou réversible (liaisons hydrogènes, interaction de type Van Der Waals, enchevêtrement).

Les gels macromoléculaires sont à la base d'un large spectre d'applications dans de nombreux domaines technologiques du fait de leurs propriétés «réservoirs» et de leur fonction barrière.

Ils sont très utilisés dans le domaine des super-absorbants (couches, isolants pour câbles électriques) et des dépolluants (adsorption spécifiques ou concentration des métaux lourds ou de molécules inorganiques [25]).

#### 2.1. Le phénomène de solubilité et gonflement

##### 2.1.1. Introduction

Le phénomène de dissolution des composés macromoléculaires se différencie de celui des corps solides à petites molécules ; lorsqu'on place un cristal de petites molécules au contact d'un solvant ; on voit ce cristal diminuer progressivement de volume par suite d'une dispersion des molécules situées en surface. Le système est formé d'une phase unique : la phase solution. Au contraire, les polymères mis en présence d'un solvant subissent tout d'abord un phénomène de gonflement, le liquide pénétrant à l'intérieur de la masse solide et écartant les molécules ; le système est formé de deux phases. Si le polymère à une structure linéaire ou bidimensionnelle les chaînes sont indépendantes les unes des autres et le gonflement peut s'accroître avec la proportion du liquide jusqu'à ce que la dispersion des macromolécules au sein du solvant soit complète, dans ce cas on obtient le plus souvent de véritables solutions. Par contre lorsque les molécules sont des polymères tridimensionnels, elles forment un réseau

semblable à un filet de pêcheur que le solvant peut seulement dilater, il n'y a que gonflement [26].

### 2.1.2. Comportement des polymères en présence de solvant

Sous l'action d'un solvant, un composé macromoléculaire peut subir une augmentation de volume désignée par le nom gonflement. Celui-ci peut prendre dans certains cas, un caractère de gonflement illimité amenant la dispersion à l'état individuel des macromolécules ; c'est le phénomène de dissolution. Cependant, bien souvent, les composés macromoléculaires demeurent insolubles en subissant seulement un gonflement limité.

L'explication du gonflement limité est simple lorsqu'il s'agit d'un polymère réticulé. Les liaisons pontales empêchent une dispersion des chaînes dans le liquide gonflant.

Par contre, elle est plus difficile lorsque l'on a affaire à des macromolécules dépourvues de liaisons transversales. Dans ce dernier cas, le gonflement sera limité par l'existence de domaines au sein desquels les interactions moléculaires seraient particulièrement nombreuses. Une fois gonflés, ces polymères forment des gels facilement manipulables.

Ce gonflement peut être très faible ou nul dans le cas des polymères ayant un taux de réticulation très élevé.

La plupart des liquides organiques polaires produisent un gonflement dont l'intensité dépend de leur polarité, de leur volume molaire et surtout, de leur aptitude à briser les liaisons hydrogène. Ainsi le méthanol est un excellent gonflant de la cellulose alors que le gonflement par le benzène est négligeable. Comme il l'est avec tous les solvants non polaires. Par contre, ces derniers peuvent remplacer, dans la cellulose, des solvants polaires avec lesquels ils sont miscibles.

L'importance du gonflement dépend essentiellement de la nature et de l'intensité des interactions d'une part, entre chaînes macromoléculaires, d'autre part entre le solvant et le polymère. Si les deuxièmes interactions l'emportent sur les premières, les macromolécules auront tendance à l'entourer de molécules de solvant et le polymère sera soluble.

Par contre, si les énergies de ces interactions sont de même ordre de grandeur, on aura une solubilisation optimale des chaînes macromoléculaires.

Ces paramètres interactionnels propres au solvant et au polymère (paramètre de solubilité  $\delta$ ) sont déterminés par la thermodynamique des solutions moléculaires [27].

### 2.1.3. Paramètre de solubilité et prévision de la solubilité

L'état d'équilibre d'un système binaire est lié à la variation d'enthalpie libre, lors du mélange solvant -soluté appelée enthalpie libre des mélanges  $\Delta G_m$  qui s'écrit [28].

$$\Delta G_m = G_{1,2} - (G_1 + G_2) \quad (2.1)$$

Avec  $G_1$  : Enthalpie libre du solvant,

$G_2$  : Enthalpie libre du soluté pur,

$G_{1,2}$  : Enthalpie libre de la solution,

$\Delta G_m$  Peut s'exprimer en fonction des variations d'entropie et d'enthalpie  $\Delta S_m$  et  $\Delta H_m$  on a :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.2)$$

Pour que le soluté soit soluble dans le solvant, il faut que la variation d'enthalpie libre  $\Delta G_m$  soit négative.

La variation d'entropie  $\Delta S_m$  est donnée par la théorie de Flory et Huggins. Cette théorie tient compte de divers arrangement pris par les motifs monomères constituant la macromolécule, sous l'action d'agitation thermique. Dans de tels arrangements, la structure du solvant intervient ; pour cela, on considère la macromolécule constituée d'un enchaînement de plusieurs segments qui peuvent librement s'orienter les uns par rapport aux autres.

$\Delta S_m$  d'un tel système s'écrit :

$$\Delta S_m = -R(N_s \text{Log}\phi_s + N_p \text{Log}\phi_p) \quad (2.3)$$

où :

R : constant des gaz parfaits,

$N_s$  : Nombre de moles de solvant,

$N_p$  : Nombre de mole de polymère

$\phi_s$  : Fraction volumique de solvant

$\phi_p$  : Fraction volumique de polymère

La variation d'enthalpie  $\Delta H_m$  est déterminée à partir des énergies d'interaction solvant-solvant ; solvant- soluté et soluté-soluté.

$$\Delta H_m = RTX_{s,p} \cdot N_p \cdot \phi_s \phi_p \quad (2.4)$$

Avec  $X_{s,p}$  le paramètre d'interaction polymère solvant qui s'écrit sous la forme :

$$X_{s,p} = \frac{V}{N_s \cdot R \cdot T} \phi_s (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (2.5)$$

Et puisque  $\phi_s$ , peut s'exprimer en fonction du volume molaire du solvant  $V_s$  par :

$$\phi_s = \frac{N_s \cdot V_s}{V} \quad (2.6)$$

On a :

$$X_{s,p} = \frac{V_s}{R \cdot T} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (2.7)$$

Avec :

V : Volume de la solution,

$\delta_s$  : Paramètre de solubilité du solvant,

$\delta_p$  : Paramètre de solubilité du polymère

$$\delta_s = \left[ \frac{\delta_{s,s} \cdot Z}{2 V_s} \right]^{1/2} \quad \text{et} \quad \delta_p = \left[ \frac{\delta_{p,p} \cdot Z}{2 V_p} \right]^{1/2}$$

où :

$\delta$  : Énergie d'interaction,

Z : Indice de coordination.

Les paramètres de solubilité  $\delta$  sont exprimés en  $[\text{cal}/\text{cm}^3]^{1/2}$ .

Si on remplace  $X_{s,p}$  par son expression dans la relation donnant la variation d'enthalpie :

$\Delta H_m$  Prend alors la forme :

$$\Delta H_m = V \cdot \phi_s \cdot \phi_p N_s (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (2.8)$$

Cette équation montre que  $\Delta H_m \geq 0$

La relation (2.3) donnant la variation d'entropie, montre que  $\Delta S_m$  est positive. La solubilité sera donc d'autant que plus importante que  $\Delta H_m$  sera voisine de zéro, donc lorsque  $\delta_s$  sera très proche de  $\delta_p$ .

Les valeurs de  $\delta_s$  et  $\delta_p$  pour quelques solvants et polymères courants [27,29]; sont rassemblés dans le tableau 2.1

Tableau 2.1 : Paramètres de solubilité de quelques solvants et polymères.

| Polymères                                      | $\delta_p$<br>$[\text{cal}/\text{cm}^3]^{1/2}$ | Solvants                    | $\delta_s$<br>$[\text{cal}/\text{cm}^3]^{1/2}$ |
|--|--|-----------------------------|--|
| polyéthylène                                   | 7.9  | n- pentane                  | 7.05   |
| copolymère : éthylène -propylène               | 7.9  | n-heptane                   | 7.45   |
| poly isoprène                                  | 8.2  | n-octane                    | 7.55   |
| polybutadiène                                  | 8.4  | cyclohexane                 | 8.20   |
| copolymère : butadiène-styrène<br>(85/15)*     | 8.5  | tétrachlorure<br>de carbone | 8.60   |
| copolymère : butadiène-styrène<br>(60/40)*     | 8.7  | toluène                     | 8.90   |
| polystyrène                                    | 9.1  | benzène                     | 9.15   |
| acétate de polyvinyle                          | 9.4  | chloroforme                 | 9.30   |
| chlorure de polyvinyle                         | 9.5  | dichloro-1.2<br>éthane      | 9.90   |
| copolymère butadiène – acétonitrile<br>(61/39) | 10.3   | acrylonitrile               | 10.5   |
| polyacrylonitrile                              | 15.4   | méthanol                    | 14.5   |
| *composition en poids                          |  | phénol                      | 14.5   |

## 2.2. Les élastomères

Les propriétés mécaniques des composées macromoléculaires ont une grande importance dans le choix de leurs utilisations techniques. Suivant leurs propriétés, ils peuvent en effet conduire à des matériaux solides, des fils, des films, des matières filmogènes ou encore de substance hautement élastiques.

### 2.2.1. Définition d'un élastomère

Un élastomère est un composé macromoléculaire. Dans leurs états définitifs ont une structure tridimensionnelle [29]. Les élastomères présentent l'avantage de supporter des déformations importantes sans rupture et avec retour à l'état initial. Ce comportement élastique et stable est assuré par la réticulation de ce dernier.

### 2.2.2. Réticulation

Une réticulation transfère un polymère monodimensionnel en un système tridimensionnel dont les propriétés mécaniques en particulier sont totalement modifiées [30]. Le taux de réticulation d'un polymère peut être estimé en mesurant son taux de gonflement qui est d'autant plus important que le nombre de ponts intermoléculaires est plus faible [26].

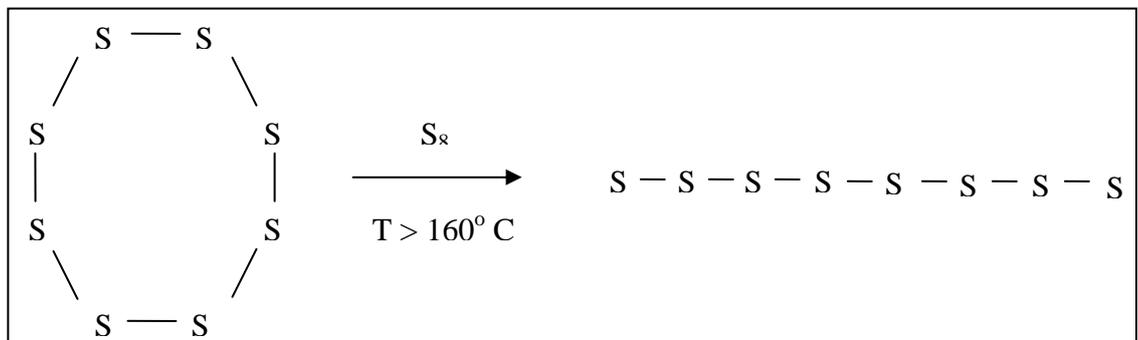
### 2.2.3 Vulcanisation

La vulcanisation est une réaction chimique créant entre les chaînes polymères des liaisons pontales qui forment un réseau tridimensionnel indéformable. Cette réticulation modifie radicalement les propriétés physiques. Les élastomères vulcanisés sont des solides élastiques qui se déforment de manière visible de plusieurs centaines de pourcent sous l'action de contraintes mécaniques faibles.

### La vulcanisation au soufre

La vulcanisation par le soufre est le procédé le plus ancien de réticulation des élastomères : il a été découvert par l'américain Good Year en 1839. Il reste actuellement le procédé de vulcanisation le plus utilisé.

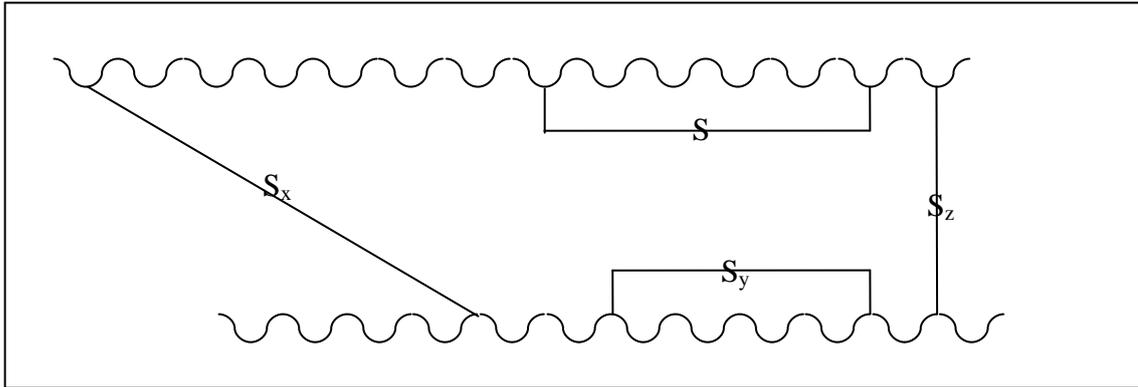
Le soufre est un solide constitué de molécules cycliques  $S_8$  très peu réactives qui fond à la température de  $119^\circ\text{C}$ . Au voisinage de  $150^\circ\text{C}$ , des molécules cycliques  $S_8$  se scindent en biradicaux  $S_x$ . Aux températures supérieures à  $160^\circ\text{C}$ , le soufre  $S_8$  polymérise par l'intermédiaire de ces biradicaux.



Good Year a découvert que lors du chauffage d'un mélange de 1-4 cis poly isoprène et de soufre 1-4 à une température de  $150\text{-}160^\circ\text{C}$ , il se produit une réaction de réticulation (vulcanisation) qui entraînant la formation d'un réseau tridimensionnel (on peut expliquer la vulcanisation au soufre sans accélérateur par un mécanisme radicalaire) [31].

### Vulcanisation au soufre accélérateur

Pour accélérer la vitesse de vulcanisation, on utilise des accélérateurs et des activateurs. Comme activateur on utilise essentiellement l'oxyde de zinc et l'acide stéarique.



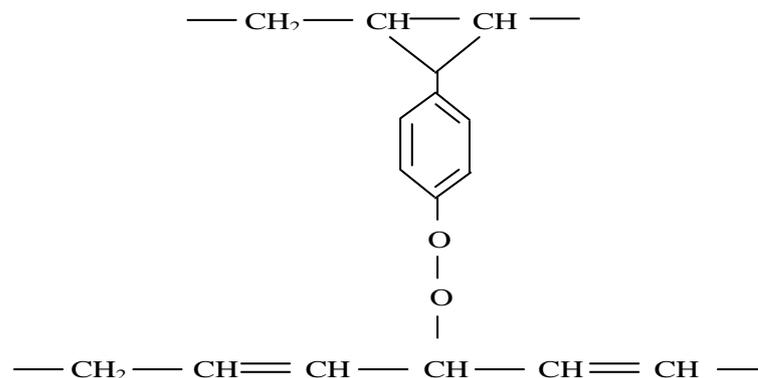
Représentation schématique de la structure du caoutchouc naturel vulcanisé au soufre.

### La vulcanisation par les peroxydes

La vulcanisation par les peroxydes organiques est applicable à tous les polymères contenant des groupements hydrocarbonés.

Elle fait intervenir un mécanisme de pontage tout à fait différent qui ne nécessite que la mobilité de quelques atomes d'hydrogène.

Dans le cas des polybutadiènes (noté BR) le peroxyde de dicumyl est le plus souvent utilisé en raison de sa stabilité. Il conduit à la formation des liaisons carbone-carbone entre les chaînes hydrocarbonées. Même si elle est lente et ne donne pas les meilleures propriétés mécaniques, la vulcanisation par un peroxyde est préférée à celle du soufre, car la présence de ce dernier dans le polymère peut modifier les propriétés extractantes des gels.



Représentation schématique de la structure du polybutadiène de dicumyl peroxyde.

Les polybutadiènes ont été les premiers élastomères synthétiques des grands industriels.

#### 2.2.4 Propriétés des polybutadiènes à l'état vulcanisé

Les polybutadiènes présentent les propriétés suivantes quand ils sont à l'état vulcanisé [32] :

- Faible résistance au déchirement,
- Remarquable tenue aux basses températures,
- Résistance au vieillissement (chaud, ozone),
- Faible résistance aux hydrocarbures et aux huiles,
- Excellente résistance à l'abrasion mais glissance importante sur sol mouillé.

### 2.3. Point isoélectrique des membranes

#### 2.3.1. Définitions et concept

Les différents groupes fonctionnels que comporte la surface d'un solide peuvent présenter un caractère acide ou basique, voire amphotère. Le caractère acide ou basique de ces groupes ne se limite pas à la définition d'Arrhenius (acide = donneur de proton, base = donneur d'hydroxyle) mais comprend aussi les notions de Brønsted-Lowry (base = accepteur de proton) et de Lewis (acide = accepteur de paire électronique, base = donneur de paire électronique) [33,34].

Le polybutadiène de dicumyl peroxyde comporte des sites basiques ; ces derniers sont neutralisables. C'est ce concept de neutralisation par une phase qui est la base de titrages proposés par Boehm et ces collaborateurs [35].

#### 2.3.2. Caractérisation de la charge électrique de surface

##### 2.3.2.1 Définitions

Les colloïdes et les particules solides peuvent comporter à leur surface des charges électriques positives et/ou négatives. Ces charges proviennent notamment de groupes ionisables comme  $-\text{COOH}$  ou  $-\text{NH}_2$  qui peuvent coexister

sur une même particule. Une fois ionisés, ces groupes deviennent des sites d'attraction pour des ions de charge opposée, selon le modèle développé par Brunelle [34,36].

La valeur du pH requise pour avoir une charge nette de surface nulle est le point de charge nulle (point of zero charge). C'est donc le pH pour lequel le nombre de charge négative de la surface vaut le nombre de charges positives de cette même surface.

### 2.3.2.2 Importance de la connaissance du PZC

Les méthodes faisant appel à une adsorption de précurseurs ioniques devront prendre en considération les valeurs du PZC de la membrane envisagée. En effet, si  $H^+$  et  $OH^-$  sont des ions déterminant le potentiel zêta, c'est l'écart entre le pH de la solution et le point de charge nulle du solide qui détermine la charge nette de surface.

Selon la nature ionique du précurseur envisagé, on cherchera à favoriser la présence de charges soit positives soit négatives à la surface du support. On assurera ainsi une adsorption spécifique aussi importante que possible. Le pH devra alors être ajusté à une valeur soit supérieur soit inférieur au PZC.

### 2.3.3. Les titrages de masse

#### 2.3.3.1 Principe [33,37]

La mise en solution d'un solide de PZC donné dans une solution de pH initial différent de ce PZC induit une variation du pH. En effet, si le pH est supérieur au PZC, la surface du solide capte des charges négatives, entraînant une diminution du pH de la solution. Des ajouts successifs de solide vont entraîner autant de baisses de la valeur de ce pH de manière à réduire l'écart le séparant du PZC. Cet écart est la force motrice (driving force) de la modification de pH.

### 2.3.3.2 Mise en œuvre et exploitation des résultats

Les différentes valeurs de pH sont portées sur un graphique en fonction de la masse de polymères rajoutés. Le PZC est la valeur vers laquelle le pH tend de manière asymptotique. On peut donc envisager une détermination du PZC par cette méthode.

### 2.4 L'extraction liquide-gel,

L'extraction liquide-gel, permet de combiner les effets favorables de l'extraction liquide-liquide et ceux de l'extraction liquide-solide, C'est une technique qui peut être mise en œuvre pour résoudre des problèmes de séparation et de concentration des éléments métalliques avec une faible quantité de solvants extractants en jouant sur le rapport des volumes de phases. Ceci commence par ailleurs à être appliqué à la récupération des métaux tels que le cadmium, le cuivre, le zinc, le cobalt, etc.

Les avantages de ce procédé sont [5, 38,39] :

- Simplicité de la mise en œuvre.
- Faible demande d'énergie.
- Restitution possible de l'espèce extraite dans une nouvelle phase aqueuse
- Volume restreint de la phase organique.

Sur la base de cette idée, d'intérêt économique et écologique de la méthode, nous avons estimé qu'en employant des polymères solubles dans des solvants organiques choisis parmi les solvants usuels de l'extraction liquide-liquide, nous pouvons obtenir des membranes gels hydrophobes capables d'extraire et de concentrer des métaux toxiques tel que le cadmium.

Ce sont les chercheurs anglais [40] qui, dans les années 50, avaient eu la première idée d'immobiliser le solvant extractant par adsorption sur des polymères faiblement réticulés. Ils ont voulu extraire le cuivre en milieu sulfurique en utilisant des billes de polystyrènes réticulés et comme extractant la dithizone dans le tétrachlorure de carbone. Le même polymère gonflé dans une solution de dithiol dans le tétrachlorure de carbone utilisé pour la séparation du cadmium, du plomb et de l'étain en milieu chlorhydrique.

Dans ce procédé, le gel est placé dans des colonnes [4] en essayant d'extraire des métaux lourds tels que l'uranium et terre rares en milieu nitrates par le TBP dans différents diluants utilisés en extraction liquide-liquide. Ils se sont trouvés confronter aux problèmes d'émulsion gênant la séparation des deux phases liquides immiscibles. Pour résoudre ce problème, H.Small a préparé un gel extractant en imprégnant des billes de polystyrène réticulé avec des solutions de TBP dans le tétrachlorure de carbone ou le kérosène.

Dans les années 70 d'autres chercheurs [41-44] ont étudié l'extraction du mercure, du cobalt, du zinc et du plomb en utilisant des gels préparés à base de billes de polystyrène réticulé gonflées dans des solutions de dithizone ou de thiothényltrifluoroacétone dans le chlorobenzène.

Afin d'extraire le cobalt et le cuivre à l'état de traces [45], des chercheurs ont utilisé des gels préparés par absorption de solution de 1-nitroso 2-naphtol dans le chlorobenzène sur du polystyrène réticulé.

Ces auteurs signalent qu'une difficulté est apparue avec un extractant parmi tous ceux qu'ils ont utilisés. Il s'agit d'un extractant aminé, l'Aliquat 336 en solution à 2% dans le chlorobenzène. En effet, le polymère en gonflant absorbe préférentiellement le diluent par rapport à l'extractant. Ainsi, la concentration finale de l'extractant aminé dans le gel est égale au quart de sa concentration initiale dans la solution surnageante [41].

Certains chercheurs [46,47] se sont intéressés à l'extraction de l'uranium, du thorium, du cérium et du cobalt en milieu nitrique. Les gels extractants hydrophobes ont été préparés par gonflement du divinylbenzène-styrène dans l'acide di (2-éthyle hexyl) phosphorique en solution dans le nitrobenzène. L'utilisation de ces gels sous formes de billes dans des colonnes permet la séparation du thorium, cérium ou cobalt à partir des solutions aqueuses d'uranium.

L'extraction liquide-gel des métaux précieux a été étudiée par LORET et BRUNETTE [5,46]. Ces auteurs ont utilisés trois modes de préparation des gels. Le premier mode a consisté à imprégner du polybutadiène par des solutions d'éther couronne dans le chloroforme pour extraire l'or et l'argent en milieu

cyanure. Le deuxième a consisté à gonfler le PVC dans le TBP pour extraire l'or en milieu chlorure. Des résultats très intéressants ont été obtenus, notamment l'effet de concentration observé, jusqu'à 1500 fois le volume du gel PVC/TBP et une quantité d'or fixé dépassant 10% du poids du gel. Le troisième mode a consisté à imprégner du butadiène-styrène par des solutions de chlorure de tri octylammonium dans le toluène pour extraire du platine en milieu chlorure. Cependant, deux problèmes sont à signaler. Il s'agit, d'une part, de la mauvaise pénétration de l'extractant aminé dans le gel et de sa mauvaise tenue dans le gel, d'autre part.

On cite aussi le travail de Hadj Boussaad D.E et al [49], dont les recherches ont portés sur l'extraction liquide-gel du zinc en milieu perchlorate par un extractant acide di [éthyle-2 hexyl] phosphorique et celui de Benomar et al [50] qui ont effectués l'extraction liquide-gel du chrome (+VI) milieu KOH 3% par l'extractant DEHPA. Trois polymères ont été utilisés, il s'agit du polybutadiène, l'un plus réticulé plus que l'autre et le styrène-butadiène.

Des résultats encourageants ont été obtenus pour ces différents systèmes. En effet, le rendement d'extraction du chrome (+VI) dépasse le 97% et se stabilise autour de 98%. La capacité de concentrer le métal peut atteindre un facteur dépassant la valeur 10000 pour une masse initiale de réticulat de 20 mg.

Taoualit et al. a utilisé l'extraction liquide gel pour récupérer l'argent des rejets de bains de fixation photographique [6,51] par deux types de polymère polybutadiène de réticulation différente, gonflés séparément dans trois extractants DEHPA, TBP, TOPO. Pour une masse identique de réticulat sec, c'est le polymère le plus réticulé qui concentre le mieux l'espèce métallique.

E.H. Rifi [52] a étudié l'extraction de l'argent à partir des solutions aqueuses diluées par des hydrogels d'acide polyacrylique-polyacrylate de sodium. L'étude des variations de pH montre que le mécanisme d'extraction se fait par échange cationique. L'équilibre d'extraction est d'autant plus rapide que le pH de la solution aqueuse est faible. La capacité maximale de fixation du gel en argent est de 75%.

## CHAPITRE 3

### LE CADMIUM

#### 3.1 Introduction

Il est aujourd'hui clair que la pollution par les métaux lourds, dans les pays développés et en voie de développement, est un problème majeur pour l'environnement.

Ces métaux, utilisés encore dans de nombreuses applications, ont des impacts souvent très néfastes sur l'environnement et la santé des populations.

Après l'évaluation mondiale du mercure, le programme des nations unies pour l'environnement a lancé suite à la décision 23/9 du conseil d'administration des Nations unies, une étude scientifique sur le cadmium et le plomb afin de déterminer s'il y a lieu de mener une action à l'échelle mondiale concernant ces substances [53].

#### 3.2 Historique

La haute toxicité de cadmium a été détectée pour la première fois au Japon en 1955 (maladie d'itai itai). Une mine déversait ses eaux usées polluées par le cadmium dans un fleuve servant d'irrigation des rivières. Les consommateurs de riz pollué se mirent à souffrir de déficiences immunitaires, d'atteintes rénales, d'apathies de douleurs dans les membres et de déformations osseuses, de nombreux décès surviennent [54].

#### 3.3 Caractéristiques physico-chimique du cadmium

Le cadmium est un métal mou et malléable de couleur argentée avec des teintes de bleu, lustré. Il ternit au contact de l'air et réagit avec les acides et les bases. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes qui sont toxiques et dangereuses pour la santé. Le cadmium appartient au sous-groupe IIB (qui comprend également le zinc et le mercure) dans la série de transition du tableau périodique des éléments.

L'état le plus stable dans la nature est le Cd(+II) qui permet une grande solubilité des lipides, une importante bio accumulation et par conséquent un fort degré de toxicité qui résulte essentiellement de la ressemblance du métabolisme du Cd avec celui du Zn : le Cd remplace le Zn dans de nombreuses réactions enzymatiques.

### **Caractéristiques physico-chimiques du cadmium**

- masse atomique : 112 g
- masse volumique : 8,6 g/cm
- température de fusion : 320,9° C
- température d'ébullition : 765°C
- symbole chimique : Cd
- minerais d'origine : Galène, Scories du zinc

En solution aqueuse l'ion Cd(+II) est incolore. Les bases fortes NaOH et KOH précipitent l'hydroxyde de cadmium Cd(OH)<sub>2</sub> blanc.

#### 3.4 Sources de production

##### 3.4.1 Les sources naturelles

Le cadmium est un élément naturel présent dans la croûte terrestre à concentration moyenne de 0.2 partie par million. Il se trouve associé généralement avec le Zn dans les minerais des carbonates et des sulfures. Il peut se constituer suite à une altération et une érosion des roches cadmifères et constituer également un produit de raffinage des autres métaux : Cu, Pb, Zn.

##### 3.4.2 Les sources anthropiques

Le cadmium est très utilisé en électronique. Sa forte résistance contre la corrosion et son apparence brillante lui confère une large utilisation dans l'industrie automobile, aéronautique, navale ainsi que dans le domaine des constructions et des moyens de communications, etc. Les sulfures de Cd sont utilisés comme colorants dans diverses industries (plastique, céramique, peintures et textiles). Le cadmium est aussi un produit de base dans l'industrie des batteries

grâce à sa parfaite réversibilité lors des réactions électrochimiques sur un large intervalle de température, sa faible vitesse d'autodécharge et sa récupération facile à partir des batteries usagées.

### 3.5 Modes d'utilisation

Le cadmium rentre dans la fabrication des accumulateurs au nickel-cadmium, dans le revêtement appliqué par électrodéposition sur d'autres métaux, comme des produits en fer et en acier pour en améliorer l'apparence et les protéger contre la corrosion [55], ainsi que dans la production des pigments jaunes et rouges.

### 3.6 Sources de rejets dans l'environnement

Le cadmium est introduit dans l'environnement à partir :

- \* les sources naturelles : par libération d'une grande partie du cadmium dans les rivières lors de l'usure de la roche ou par sa libération lors des feux de forêts.

- \* les sources anthropiques peuvent être :

- les rejets des industries métallurgiques, industries chimiques, centrales thermiques, etc.,
- l'élimination des déchets solides,
- le transport.

### 3.7 Propagation et devenir du cadmium dans l'environnement

Le cadmium ne se dégrade pas dans l'environnement, mais des processus physiques et chimiques peuvent modifier sa mobilité, sa biodisponibilité et son temps de séjour dans différents milieux. Dans l'atmosphère, les composés du cadmium ont un temps de séjour relativement bref dans la troposphère et ils sont extraits de l'air sous forme de dépôts humides et secs. Dans les milieux aquatiques, la mobilité et la biodisponibilité du cadmium s'accroissent lorsque le pH, la dureté, la concentration de matières en suspension et la salinité sont faibles et lorsque le potentiel d'oxydoréduction est élevé. Dans les sols, le déplacement du cadmium et son accumulation potentielle par les organismes vivants

augmentent lorsque le pH et la teneur en matières organiques sont faibles, lorsque les particules sont de grande taille et la teneur en humidité est élevée.

Les composés inorganiques du cadmium présents dans l'atmosphère (l'oxyde, le chlorure, le sulfure et le sulfate de cadmium) ont un temps de séjour relativement bref dans la troposphère et n'absorbent aucune quantité appréciable de rayonnement infrarouge. On ne s'attend donc pas à ce qu'ils contribuent aux changements climatiques planétaires. De plus, ces composés ne devraient pas réagir avec l'ozone; on ne s'attend donc pas à ce qu'ils contribuent à l'appauvrissement de la couche d'ozone stratosphérique.

### 3.8 Sources d'exposition au cadmium

L'exposition au cadmium constitue un risque pour la santé. Les sources d'exposition à ces substances peuvent être professionnelles ou extra professionnelles.

\* Expositions professionnelles au Cadmium :

- industrie du zinc (minerais de Cadmium étroitement liés à ceux du Zinc)
- extraction du Cadmium à partir de ses résidus
- cadmiage des métaux
- production de batteries Ni-Cd
- pigments pour peintures, plastiques, verres, céramique
- stabilisant dans l'industrie des matières plastiques
- production d'alliages, soudage, découpage
- fabrication de bâtons de soudure, de cellules solaires
- industrie atomique (capte l'excès de neutrons)

\* Expositions extra-professionnelles au Cadmium:

- contamination par les engrais phosphatés
- pollution environnementale
- tabagisme

### 3.9 Evaluation des risques toxicologiques [56,57]

**Toxicité aiguë due au cadmium :** Une exposition de courte durée à de fortes concentrations de poussières ou de fumées, de composés de cadmium est responsable de troubles gastro-intestinaux (nausées, vomissements, diarrhée). Ces troubles peuvent, dans les cas sévères, se compliquer par une déshydratation grave de l'organisme. De même qu'elle peut provoquer des troubles pulmonaires graves.

**Toxicité chronique due au cadmium :** Des expositions prolongées et à de faibles doses survenant, suite à une ingestion du cadmium dans l'alimentation, le tabagisme ou l'exposition professionnelle engendrent l'accumulation du cadmium dans les reins et l'augmentation du risque de cancer.

## CHAPITRE 4

### METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

L'extraction correspond à l'une des grandes méthodes industrielles de séparation, mise en œuvre aussi bien dans les secteurs de l'industrie chimique et nucléaire que dans ceux de l'industrie pharmaceutique ou agro-alimentaire. Ce thème est développé depuis très longtemps au laboratoire.

Les recherches dans ce domaine comportent deux volets. Le premier concerne l'extraction liquide-liquide classique et porte sur l'étude des aspects thermodynamiques et cinétiques des systèmes biphasés dans le but de résoudre des problèmes séparatifs industriels ou de mettre au point de nouveaux procédés.

Le second volet concerne l'étude et la mise au point de procédés séparatifs et concentratifs utilisant des membranes liquides gels. C'est une manière novatrice et par certains aspects plus performante, de mettre en œuvre les principes de l'extraction liquide-liquide. Cette nouvelle technologie extractive semble promise à un grand développement, en particulier dans le domaine de l'environnement.

#### 4.1 Introduction

Le travail expérimental effectué dans le but de la récupération et de concentration du métal le Cadmium, des rejets de traitement de surface en utilisant des membranes liquides, comporte 3 parties :

- La première partie consiste à préparer la membrane-gel à partir du polymère choisi.
- La seconde partie concerne l'extraction liquide-liquide des systèmes choisis dans la première partie en variant le pH.
- La troisième partie sera consacrée à l'extraction liquide-membrane.

## 4.2 Préparation du gel extractant

Notre membrane est un polymère qui, mis au contact d'un solvant, subit une augmentation de volume « gonflement ». Ce dernier est dû à la dilatation du réseau, provoquée par la pénétration progressive des molécules de solvant entre les chaînes macromoléculaires du polymère [26,29].

Dans notre travail, le gel extractant est le polymère gonflé dans une solution organique extractante ; Cette solution peut être un extractant pur ou extractant dissous dans un diluant ou un solvant.

Dans un premier stade, la quantité d'extractant dans le gel est déterminée par une simple mesure du poids de polymère avant et après le gonflement, c'est le taux de gonflement. Ce dernier dépend du temps de gonflement et de la solubilité du polymère [30].

Dans un second stade, le solvant et l'extractant ne pénétrant pas forcément d'une façon homogène dans le polymère, la composition exacte de l'extractant dans le gel est déterminée par la pénétration relative de l'extractant en fonction du temps.

### 4.2.1. Gonflement

#### a) Définition

Le taux de gonflement massique est défini par le rapport entre la masse du gel du polymère placé dans un excès de solvant organique soit  $m_{gel}$  et  $m_{initiale}$ , la masse initiale du polymère sec [32,52].

$$T = \frac{m_{gel}}{m_{initiale}}$$

#### b) Produits utilisés

Les solvants et extractant utilisés dans l'étude expérimentale sont regroupés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Produits chimiques utilisés.

|                   | Produit             | formule chimique                                 | Pureté | Densité | fournisseur |
|-------------------|---------------------|--|--------|---------|-------------|
| organochloré      | chloroforme         | CHCl <sub>3</sub>                                | 90%    | 1.47    | RECTAPUR    |
| aromatique        | Toluène             | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                    | 99%    | 0.866   | FLUKA       |
| Aliphatique       | Hexane              | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>                   | 95%    | 0.66    | PANREAC     |
|                   | Heptane             | C <sub>7</sub> H <sub>18</sub>                   | 99%    | 0.684   | FLUKA       |
| Coupe pétrolière  | Kérosène*           | 142  |        | 0.82    | BERAKI      |
| extractant acide  | D <sub>2</sub> EHPA | C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> P | 96%    | 0.97    | BDH         |
| extractant Neutre | TBP                 | C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P | 99%    | 0.979   | JANSSEN     |
|                   | TOPO                | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> P | 90%    | 0.85    | CHIMICA     |

\*voir annexe A

### c) Caractéristique des polymères

Nous avons utilisé deux types de polymère, polybutadiènes à 0,1% et 0,4 % de dicumyl peroxyde vulcanisé à 160°C respectivement :

1. L'un pendant 5 minutes désigné par Br1
2. L'autre pendant 15 minutes désigné Br2

Le premier se présente sous forme de plaque d'épaisseur environ 1cm, le deuxième sous forme de film d'épaisseur 1mm. Br2 est plus réticulé que Br1.

Le temps de gonflement maximum des polymères est déterminé par des pesées successives effectuées en fonction du temps jusqu'à l'obtention d'un gain en poids stationnaire qui correspond à l'équilibre du gonflement.

Cinq types de solvants organiques et trois types d'extractants ont été utilisés dans cette partie. Il s'agit de :

- Une coupe pétrolière : kérosène
- Un organochloré : chloroforme
- Un aromatique : toluène
- Deux aliphatiques : hexane ; heptane
- Un extractant acide : DEHPA
- Deux extractants neutres: TBP ; TOPO

Les différentes concentrations d'extractant choisies sont respectivement 0,05 ; 0,01 ; 0,2 et 2,88 M, sauf pour le TOPO, sa solubilité étant très faible dans les solvants choisis par rapport aux deux autres extractants ; on n'a donc pas repris la concentration 2,88M.

Dans le but de déterminer le taux de gonflement maximum des polymères, des échantillons de masse d'environ égale à 45 mg de Br1 et Br2 ont été préparés. Des films identiques (même masse, même épaisseurs, même surface) ont été réalisés à l'aide d'un microtome, nous tenons à signaler qu'il était très difficile pour nous d'avoir des masses initiales identique et au même moment avoir une épaisseur de 1 mm. Les polymères choisis (lavés à l'eau distillée et à l'acétone) ont été immergés dans des béciers contenant 4ml de solvant organique, indiqués précédemment. Tous les béciers ont été placés dans un bain thermorégulé à 25 °C sous agitation mécanique.

Le gain en poids pour chaque polymère a été suivi par pesées successives, effectuées en fonction du temps. [32,52].

#### 4.2.2 Taux de pénétration de l'extractant dans le polymère

Pour déterminer les pénétrations relatives de l'extractant dans le polymère, on déterminera la concentration de l'extractant dans le gel en fonction du temps en utilisant la balance des masses :

$$C_i V_i = C_{\text{reste}} \cdot V_{\text{reste}} + C_{\text{gel}} \cdot V_{\text{gel}}$$

$C_i$  : Concentration extractant/solvant

$V_i$  : Volume extractant/solvant

Pour cela on a pris différents échantillons Br1 et Br2 qu'on a immergé dans 4 ml de solution d'extractant 0,2M dans différents solvants (hexane, toluène, kérosène, heptane). Tous les échantillons sont placés dans un bain thermorégulateur à 25°C avec agitation.

La détermination de la concentration dépend de la concentration restante en fonction du temps. Pour cela, des prélèvements de 1 ml d'échantillon toutes les 10mn sont réalisés et analysé par différentes techniques analytiques.

Parmi les nombreuses méthodes instrumentales les plus utilisées pour la détermination de la concentration d'une espèce chimique en solution ; c'est la spectrophotométrie. Les rayonnements les plus utilisés sont l'ultraviolet (UV), le visible et l'infrarouge (IR). Pour que ces méthodes soient fiables, il faut que la concentration de l'échantillon à analyser soit ajustée de manière qu'elle ait une absorbance inférieure à 2 ; pour cela il est souvent nécessaire d'effectuer des dilutions.

La détermination du taux de pénétration de l'extractant dans le polymère a fait appel aux techniques spectroscopiques.

#### a) Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier a été appliquée pour la détermination de concentration des extractants restants dans la solution TBP et DEHPA. L'appareil est un spectrophotomètre de marques SHIMADZU de type FTIR 8900 piloté par un ordinateur. Une cellule en KBr pour l'analyse des substances organiques a également été utilisée. La cellule se compose de deux fenêtres en KBr séparées par une entretoise en téflon de 0,5 mm d'épaisseur (ainsi le volume solvant/extractant est maintenu constant) et l'application de la loi de Beer-Lambert serait justifiée au cours de la quantification des extractants restants.

$$A = \varepsilon CL$$

Avec A = Absorbance  
L = le trajet optique (mm)  
C = concentration (g/l)  
 $\varepsilon$  = coefficient d'extinction

### b) Mode opératoire

Chaque prélèvement est analysé en mettant une goutte d'échantillon entre les deux fenêtres en KBr.

L'identification et la quantification de l'extractant dans les solvants organiques sont effectuées en injectant un volume du mélange (solvant/extractant) à l'aide d'une seringue par l'entrée de la cellule en KBr. Après l'analyse, la cellule est purgée et le solvant/extractant ainsi que le solvant de rinçage sont évacués.

### La spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible a été utilisée pour déterminer la concentration restante du TOPO et la concentration du cadmium.

Le spectrophotomètre est de marque VARIAN, de type CARRY WIN-UV piloté par un ordinateur pour les différents traitements informatiques. Les conditions opératoires adoptées sont telles que :

- Domaine de fréquence pour l'UV 200-400 nm et pour le visible 400-800 nm.

Les cuvettes ou cellules d'épaisseur 1 cm, doivent être en verre lorsqu'elles sont employées dans le visible ; en dessous de 400 nm le verre commence à absorber ; il est nécessaire d'utiliser des cellules en quartz.

#### 4.2.2.1. Détermination de la concentration restante du TOPO dans le solvant

##### Détection du TOPO par spectrophotométrie UV

Un balayage de la zone spectrale, comprise entre 200 nm et 400 nm a permis de fixer les maximums d'absorption pour chaque système [17,24].

|               |                          |              |                        |
|---------------|--------------------------|--------------|------------------------|
| TOPO/Kérosène | $\lambda=250\text{nm}$   | TOPO/Hexane  | $\lambda=222\text{nm}$ |
| TOPO/Toluène  | $\lambda=286.5\text{nm}$ | TOPO/Heptane | $\lambda=245\text{nm}$ |

L'analyse a été effectuée sur 5 ml de la solution mère de 0,25 M à l'aide d'une cellule en quartz.

La quantification de l'extractant restant dans le solvant est faite à partir de la courbe d'étalonnage (appendice B).

#### Courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage pour le dosage du TOPO en présence de différents solvants (kérosène, toluène, hexane, heptane) a été établie comme suit. On prépare une solution mère de 0,25 M en pesant 5,0875g de TOPO dans 50 ml de solvant et à partir de cette solution on prépare les solutions suivantes par dilution voir le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Préparation des échantillons pour la courbe d'étalonnage du TOPO.

|                                |     |       |      |       |     |       |      |
|--------------------------------|-----|-------|------|-------|-----|-------|------|
| Concentration (M)              | 0,2 | 0,175 | 0,15 | 0,125 | 0,1 | 0,075 | 0,05 |
| Volume de la solution (ml)     | 16  | 7     | 6    | 5     | 4   | 3     | 2    |
| Volume des fioles jaugées (ml) | 20  | 10    | 10   | 10    | 10  | 10    | 10   |

#### Détermination de la concentration restante

Pour déterminer la concentration restante du TOPO dans les différents solvants lors du gonflement, on prélève toutes les 10 minutes, un millilitre de la solution dans des fioles jaugées de 10ml qu'on complète avec le solvant.

#### 4.2.2.2 Détermination de la concentration restante du DEHPA

##### Détection du DEHPA par pH-métrie [7,20]

Cette méthode est très utilisée pour le dosage des acides organophosphorés. On dilue notre solution prélevée dans un mélange acétone/eau 2/1 (volume/volume), puis on titre avec une solution aqueuse

alcaline de NaOH à 0,01M. La détermination de la concentration restante DEHPA se fait par pH-métrie (on trace le pH en fonction du volume de NaOH).

Pour déterminer la concentration restante du DEHPA dans les différents solvants lors du gonflement, on prélève toutes les 10 mn, un millilitre de la solution dans un bécher auquel on ajoute 13 ml d'acétone et 6,5 ml d'eau distillée sous agitation magnétique. On titre avec une solution de NaOH 0,01N et à l'aide d'un pH-mètre, on suit le pH en fonction du volume de NaOH rajouté. On trace le pH en fonction du volume de NaOH, le point d'équivalence correspond à la concentration du DEHPA restante.

#### Détection du DEHPA par spectrophotométrie infrarouge FTIR

La courbe cinétique nécessite une courbe d'étalonnage à partir de la variation de la bande caractéristique du DEHPA, dissout dans les différents solvants, la bande caractéristique en question serait sélectionnée à partir des spectres enregistrés. [17,58]

#### Courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage pour le dosage du DEHPA a été établie comme suit : On prépare une solution mère de 0,5M ; en diluant 4,31 ml de DEHPA dans 25 ml de solvant et à partir de cette solution on prépare les autres solutions par dilution (voir le tableau 4.3).

Les fréquences de lecture pour chaque solvant sont :

Kérosène : 1231  $\text{cm}^{-1}$

Toluène : 1266  $\text{cm}^{-1}$

Hexane : 1231  $\text{cm}^{-1}$

Heptane : 1272  $\text{cm}^{-1}$

Tableau 4.3 : Préparation des échantillons pour la courbe d'étalonnage du DEHPA dans les solvants.

|                                 |      |     |      |     |      |       |      |
|---------------------------------|------|-----|------|-----|------|-------|------|
| Concentration (M)               | 0,25 | 0,2 | 0,15 | 0,1 | 0,05 | 0,025 | 0,01 |
| Volume pris de la solution (ml) | 5    | 4   | 3    | 2   | 1    | 0.5   | 0.5  |
| Volume des fioles jaugées (ml)  | 10   | 10  | 10   | 10  | 10   | 10    | 10   |

Voir les graphes en appendice B (courbes d'étalonnages).

Pour déterminer la concentration restante du DEHPA dans les différents solvants lors du gonflement, on prélève toutes les 10mn un millilitre de la solution qu'on injecte dans les cellules de KBr spécifique aux liquides.

#### 4.2.2.3 Détermination de la concentration restante du TBP

##### *Détermination du TBP par spectrophotométrie infrarouge FTIR*

On refait le même travail fait précédemment : détection du DEHPA par spectrophotométrie infrarouge (FTIR).

Les fréquences de lecture pour chaque solvant sont :

Kérosène : 1060,78  $\text{cm}^{-1}$

Toluène : 1266  $\text{cm}^{-1}$

Hexane : 1060,78  $\text{cm}^{-1}$

Heptane : 1272  $\text{cm}^{-1}$

#### 4.3 Extraction liquide-liquide

##### 4.3.1 Détermination de la concentration du cadmium dans les rejets de traitement de surface

Dans le but de connaître la concentration du cadmium dans les rejets d'eau de traitement de surface nous avons contacté au niveau de la wilaya de Blida des artisans (métallisation des plateaux traditionnels, lustre, etc.) et différentes petites et moyennes industries (métallisation des vis, lustres, serrure, etc.). Une partie des artisans consultés ne faisaient que le nickelage et le zincage l'autre partie travaillent au noir ne voulait donner aucun renseignement (on remarque cependant que beaucoup d'artisans avaient fermés, à cause de l'importation (produit importés revenant beaucoup moins cher). Le même problème s'est posé avec les petites et moyennes entreprises, pour avoir plus de renseignements on s'est adressé à l'inspection de l'environnement de Blida laquelle n'avait aucune connaissance des industriels utilisant le cadmium dans le traitement des surfaces.

Devant ce fait on a été voir la zone industrielle d'Alger, qui n'avait pas plus de données à nous fournir. On a pris pour la suite de notre travail, une solution synthétique trouvée dans la bibliographie [59] à savoir : une solution aqueuse  $\text{CdSO}_4$  à 20 mg/l à (pH=7)

#### 4.3.2 Détermination des paramètres de l'extraction liquide-liquide

Certains paramètres sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction.

Tout d'abord les concentrations du soluté à l'équilibre sont calculées par l'équation bilan [13,32].

$$C_i V_i = CV + \bar{C}\bar{V}$$

$C_i$  : Concentration initiale en soluté (mg/l)

$V_i$  : Volume de la phase aqueuse initiale (l)

$C$  : Concentration initiale en soluté restante (mg/l)

$v$  : Volume de la phase aqueuse restante (l)

$\bar{C}$  : Concentration du soluté dans la phase organique (mg/l)

$\bar{V}$  : Volume de la phase organique (l)

On définit alors les différents paramètres : le coefficient de distribution ; le rendement et le facteur de concentration.

#### 4.3.3 Mode opératoire

Cette étude consiste à déterminer le pH optimal du milieu qui donnerait le meilleur rendement d'extraction.

Pour suivre la cinétique d'extraction liquide-liquide du cadmium, la phase aqueuse est une solution de sulfate de cadmium  $\text{CdSO}_4$  à 20 mg/l à différent pH (le pH est ajusté par des solutions ; HCl 0,1 N et NaOH 0,1 N). Le volume de la phase aqueuse traité est de 10 ml. Les pH choisis sont 2 ; 7 et 9.

Les phases organiques sont les phases qui ont été sélectionnées dans la première partie à concentration 0,2 M, volume 10ml :

- DEHPA/toluène et DEHPA/heptane
- TBP/toluène et TBP/heptane
- TOPO/kérosène

On place dans douze erlen meyers, de 250 ml, 10 ml de volume aqueux et 10 ml de phase organique dans un bain thermorégulateur réglé à 25°C sous agitation. Toutes les 10 mn, on prélève une solution dans une ampoule à décanter. Après décantation, on récupère 1 ml de la phase aqueuse qu'on analyse (voir appendice C pour le dosage du cadmium). Ainsi, on obtient la concentration de cadmium restante au cours du temps.

#### 4.4. Détermination du point isoélectrique (point de charge nulle des deux Polymères)

La concentration (la récupération) du cadmium, peut avoir lieu sous deux formes :

- par adsorption sur la membrane polymérique,
- par complexation avec les extractants.

Une quantité de chaque polymère 0,1g de Br1 ou Br2 a été ajoutée soigneusement et successivement à 50 ml de chlorure de sodium (NaCl) 0,1N sous agitation. Cette addition a été effectuée d'une façon progressive, toutes les 24 heures, jusqu'à la stabilisation du pH du surnageant [33]. Les différentes valeurs de pH sont portées sur un graphique en fonction de la masse de polymères rajoutés.

#### 4.5 Etude systématique d'un système d'extraction liquide-gel

Le système d'extraction est défini par :

- pour la phase organique: le polymère, l'extractant, le solvant, et s'il y a lieu un modificateur (espèce susceptible d'augmenter la solubilité du complexe extrait en phase organique),
- pour la phase aqueuse : composé à extraire, électrolyte et le pH.

Une fois le système fixé, il faut établir le mécanisme cinétique de l'extraction ainsi que le mécanisme thermodynamique.

Le mécanisme cinétique permet de décomposer les différentes étapes de l'extraction et ainsi de mettre au jour les étapes pouvant limiter la réaction d'extraction.

Pour sa part, le mécanisme thermodynamique permet avant tout d'écrire la réaction globale et ainsi d'en déduire la composition du complexe extrait. [13]

#### 4.5.1 Étude thermodynamique

Afin de suivre l'extraction d'un soluté M, on trace une courbe représentant l'évolution de la concentration du complexe extrait  $[\bar{M}]$  en fonction de sa concentration en phase aqueuse à l'équilibre  $[M]$ , cela pour une concentration initiale en extractant constante. Cette représentation se nomme courbe de distribution ou encore isotherme de partage (figure 4.1).

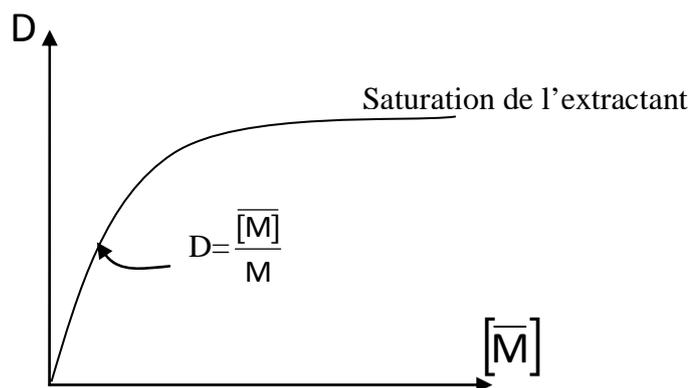


Figure 4.1 : Exemple de courbe de partage.

Cette courbe présente deux parties distinctes. Tout d'abord une partie linéaire, puis pour de fortes concentrations de soluté correspondant à la saturation, on a apparition d'un palier.

Le palier correspond à la saturation de l'extractant par le soluté. Il est alors possible de déterminer la stœchiométrie du complexe extrait, grâce au rapport des concentrations en phase organique à la saturation :

$$\frac{[\text{Extractant}]_{\text{organique}}}{[\text{ion métallique extrait en phase organique}]}$$

La partie linéaire de cette courbe permet précisément d'accéder à la valeur du coefficient de distribution, ce dernier correspondant à la pente de la droite.

En choisissant une concentration d'extractant largement supérieure à celle du soluté.

La concentration du métal extrait est négligeable devant la concentration de l'extractant. En phase organique, il est ainsi possible d'utiliser la méthode dite "des pentes" consistant à exprimer le logarithme du coefficient de distribution en fonction des logarithmes des divers paramètres chimiques. En faisant varier un paramètre à la fois, on peut déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction globale d'extraction. Toutefois, cette méthode nécessite de bien définir les propriétés physico-chimiques de l'extractant : sa solubilité en phase aqueuse, son agrégation en phase organique, et son éventuelle protonation en phase organique ou aqueuse.

Une méthode complémentaire consiste à réaliser une étude physico-chimique (infra rouge, UV-visible, RMN, diffraction X, dosage de l'eau etc.) du complexe extrait afin de déterminer sa géométrie et confirmer les types de ligands et de liaisons qui sont mis en jeu dans la formation de ce complexe.

#### 4.5.2 Mode opératoire

##### a) cinétique d'extraction

Concentration et récupération des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par les différents systèmes

1. Br1 ; Br2/DEHPA/Toluène et Br1 ; Br2/DEHPA/Heptane
2. Br1 ; Br2/TBP/Toluène et Br1 ; Br2/TBP/Heptane
3. Br1/TOPO/Kérosène et Br2/TOPO/Kérosène

Les phases organiques extractantes sont obtenues par gonflement des réticulats (polymères) de masses presque égales à 65mg dans 4 ml de solutions extractant/solvant pour différentes concentrations (2,88 ; 0,2 ; 0,1 ; 0,05M).

Pour l'étude cinétique ; les gels ainsi obtenus doivent être immergés dans une solution aqueuse de sulfate de cadmium à 20 mg/l; pour cela deux séries d'essais ont été réalisées de telle sorte que :

- un premier gel est plongé dans 10 ml de solution aqueuse de  $\text{CdSO}_4$  à pH 9,
- un deuxième gel est plongé dans 100 ml de solution aqueuse de  $\text{CdSO}_4$  à pH 9.

La détermination de la concentration des ions  $\text{Cd}^{2+}$  diffusés et complexés par l'extractant présents dans le gel a été effectuée comme suit :

- un prélèvement de 0.1 ml de chaque solution aqueuse a été effectué toutes les 10mn pendant une durée de deux heures, puis analysé par colorimétrie (voir appendice C); ou par spectrométrie d'absorption atomique (marque SHIIMADZU model AA-6200)

#### b) Étude thermodynamique

*Variation de  $\log D$  en fonction de  $\log$ (de différentes concentrations d'extractants)*

Les phases organiques extractantes sont obtenues par gonflement de Br1 et Br2 dans des solutions constituées d'extractant/diluant, à différentes concentrations. Une fois les gels obtenus, ils sont plongés chacun dans 10 ml de la solution aqueuse de cadmium sous agitation à 25°C.

## CHAPITRE 5

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### 5.1. Introduction

L'étude expérimentale de l'extraction liquide-gel du cadmium des rejets de traitement de surface, a porté sur les parties suivantes :

1. Préparation du gel extractant,
2. Extraction liquide-liquide pour optimiser le pH qui donnerait le meilleur rendement,
3. Détermination du point isoélectrique (point de charge nulle) des deux polymères,
4. Extraction du cadmium par les deux polymères sans gonflement aux PZC et pH optimal,
5. Étude cinétique de l'extraction liquide-gel,
6. Comparer les deux méthodes d'extraction liquide-liquide et liquide-gel,
7. Étude thermodynamique de l'extraction liquide-gel.

#### 5.2. Préparation du gel extractant

##### 5.2.1. Gonflement

Les résultats donnant les taux de gonflement des deux polymères sont les suivants (Tableau 5.1).

Tableau 5.1 : Taux de gonflement massique de Br1 et Br2 dans les extractants purs.

| Extractant | $\tau$ (Br1) | $\tau$ (Br2) |
|------------|--------------|--------------|
| TBP        | 1.48         | 1.3          |
| DEHPA      | 1.25         | 1.27         |

Le taux de gonflement massique de Br1 et Br2 donné dans; les extractants purs (TBP, DEHPA) sont relativement faibles par rapport à ceux (Tableau 5.1) obtenus avec les solvants organiques regroupés dans le tableau 5.2, ceci

pourrait être expliqué par la répulsion électrostatique due aux doublets libres des atomes d'oxygènes présents dans les structures des deux membranes et le groupement phosphoryle des extractants. A cet effet, l'utilisation de solvant organique, solubilisant ainsi l'extractant, augmenterait la diffusion du complexant dans les deux polymères [20,26].

Tableau 5.2 : Taux de gonflement massique de Br1 et Br2 dans les solvants purs.

| Solvants    | $\tau(\text{Br1})$ | $\tau(\text{Br2})$ |
|-------------|--------------------|--------------------|
| Kérosène    | 2.5                | 3.56               |
| Chloroforme | 7.35               | 13.86              |
| Toluène     | 3.78               | 9.9                |
| Hexane      | 1.85               | 1.77               |
| Heptane     | 1.51               | 1.44               |

Par ailleurs, nous avons remarqué que le taux de gonflement augmente avec la structure moléculaire du solvant. Ainsi, avec des structures linéaires et simple telle que l'hexane et l'heptane, on a un faible taux par rapport à ceux obtenus avec le toluène. En effet, les ramifications présentes dans la structure du kérosène et le noyau benzénique seraient impliquées dans la polarité et l'augmentation des taux. D'un autre côté, les nœuds (ou la réticulation) des deux polymères favoriseraient le piégeage des molécules en question [26-31].

Par conséquent, Br2 étant plus réticulé que Br1, celui-ci offre moins de sites susceptibles de retenir les formes ramifiées comme il est indiqué dans le tableau 5-2, et ; à titre d'exemple, le taux correspondant au système toluène Br2 est relativement 2.5 fois plus que celui du système toluène/Br1.

Avec le chloroforme on a le plus grand taux de gonflement ; sachant que le chloroforme est considéré comme l'un des meilleurs solubilisant des polymères [27,32].

Le taux de gonflement dépend du degré de réticulation, donc dépend du nombre de nœuds entre les réseaux macromoléculaires du polymère ; l'augmentation du degré de réticulation s'accompagne d'une augmentation du taux de gonflement (d'après le chapitre 2) mais il y a toujours une limite du degré de réticulation ; si le polymère est très réticulé, ce dernier devient dur, alors le solvant ne pourra pas pénétrer à l'intérieur.

Les résultats du gonflement sont regroupés dans les figures (5.1 à 5.8) et tableau 5.3 ; Nous remarquons une croissance limitée par un palier compris entre 2,05 et 4,42 dans le cas des systèmes Br1 et Br2/Kérosène/extractant.

Hormis le toluène, on a observé des gonflements comparables de Br1 et Br2 pour les concentrations 0,2M et 2,88M pour tous les solvants utilisés.

Par ailleurs, on a remarqué que l'effet des solvants sur le gonflement est plus élevé lorsque la concentration de l'extractant est faible.

Cependant, lorsque la concentration de l'extractant devient très importante, c'est le pouvoir de l'extractant qui est dominant sur le gonflement (pour préparer une solution TBP/solvant 2.88M dans 20 ml, on prend 19.78 ml de TBP pur qu'on complète jusqu' à 20 ml, on a ajouté que 0,22 ml de solvant), à titre d'exemple.

Pour les systèmes Br1/chloroforme et Br2/chloroforme, on remarque qu'il y a gonflement maximum suivi d'un relargage (paramètre de solubilité du chloroforme est plus élevé que celui du polybutadiène). On éliminera le chloroforme pour la suite de notre travail.

Bien que les taux de gonflement obtenus avec ou sans extractant donnent peu d'importance au taux de gonflement en lui-même. En effet, c'est la quantité d'extractant qui aurait pénétrée dans le polymère qui nous intéresse le plus dans le sens où on aurait une meilleure complexation du métal dans le polymère.

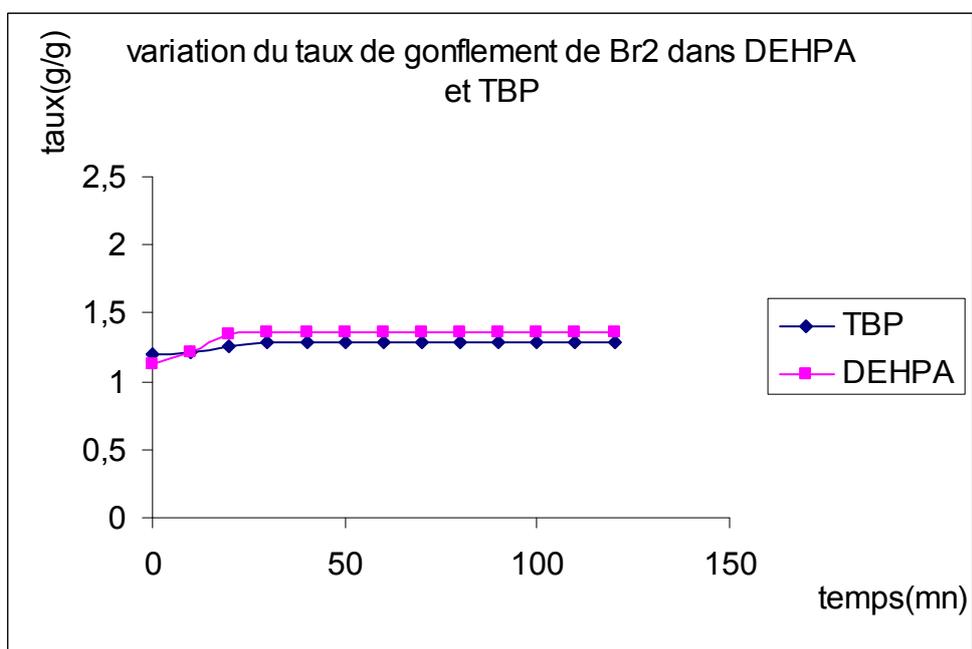
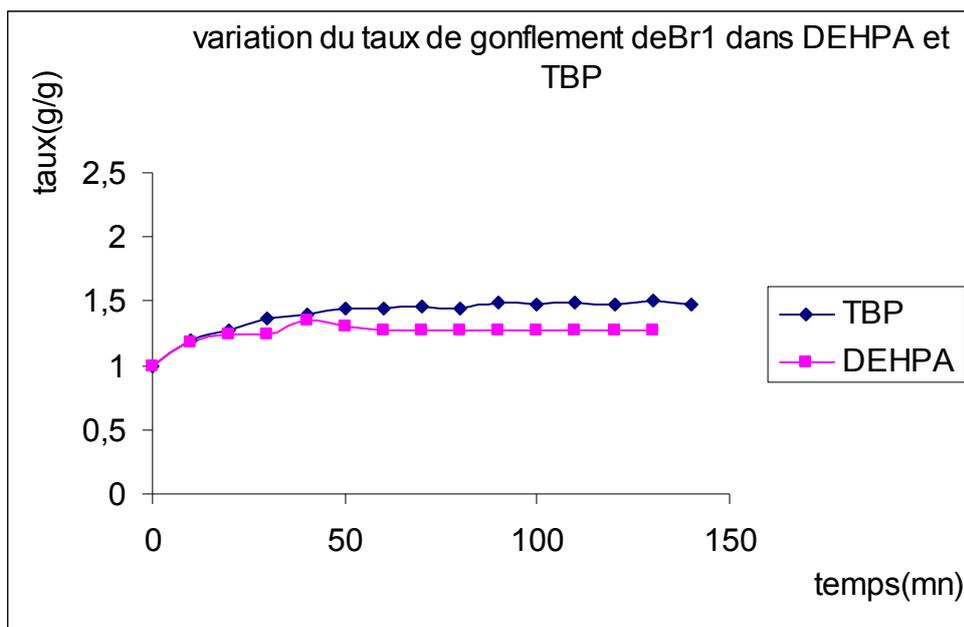


Figure 5. 1 : Variation du taux de gonflement massique de Br1 et Br2 dans les extractants purs.

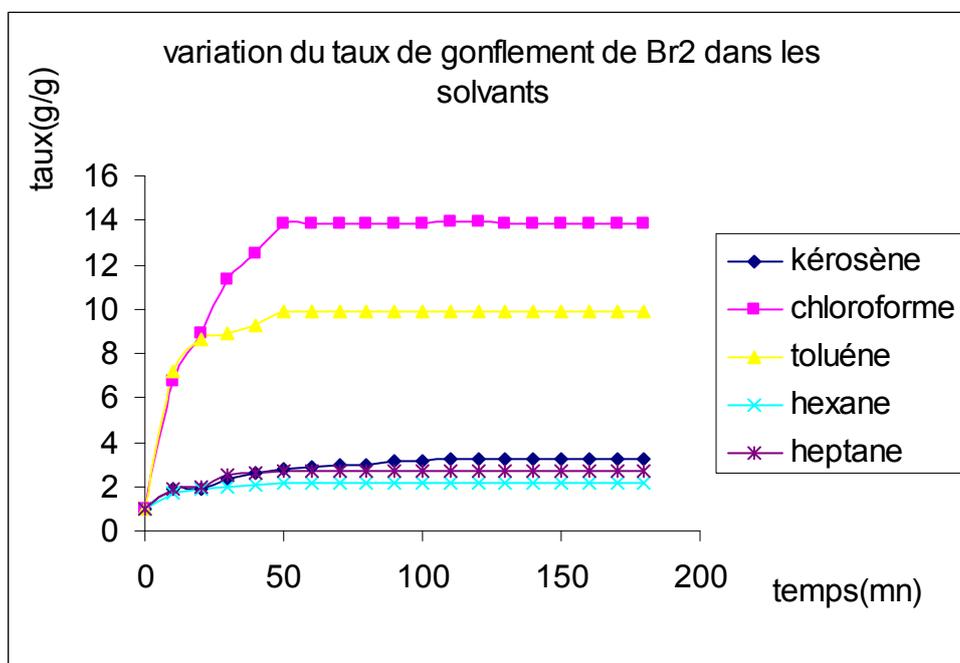
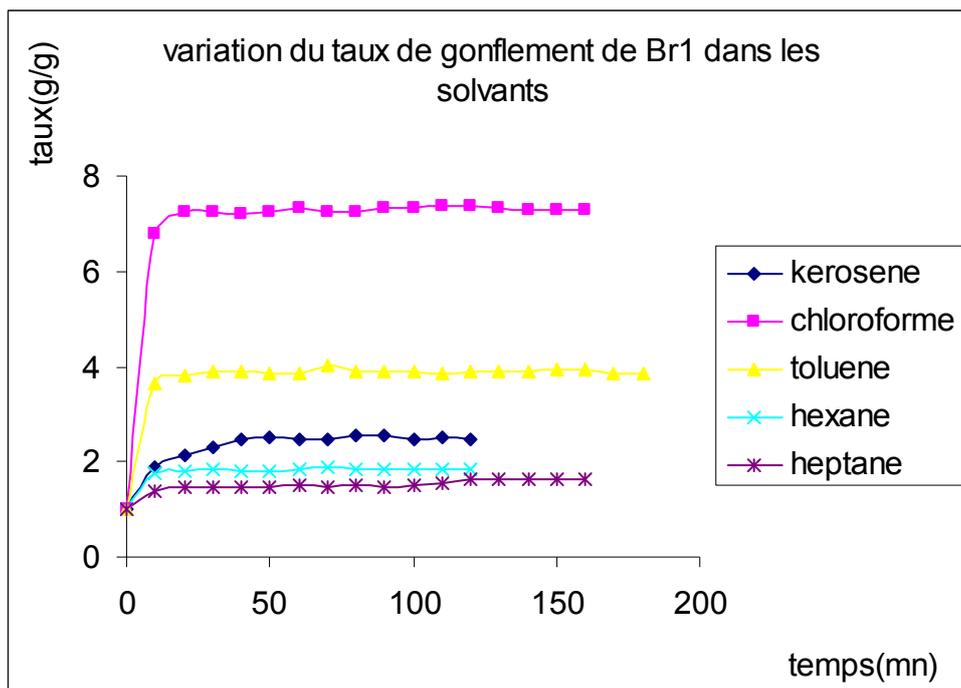


Figure 5. 2 : Variation du taux de gonflement massique de Br1 et Br2 dans les solvants purs.

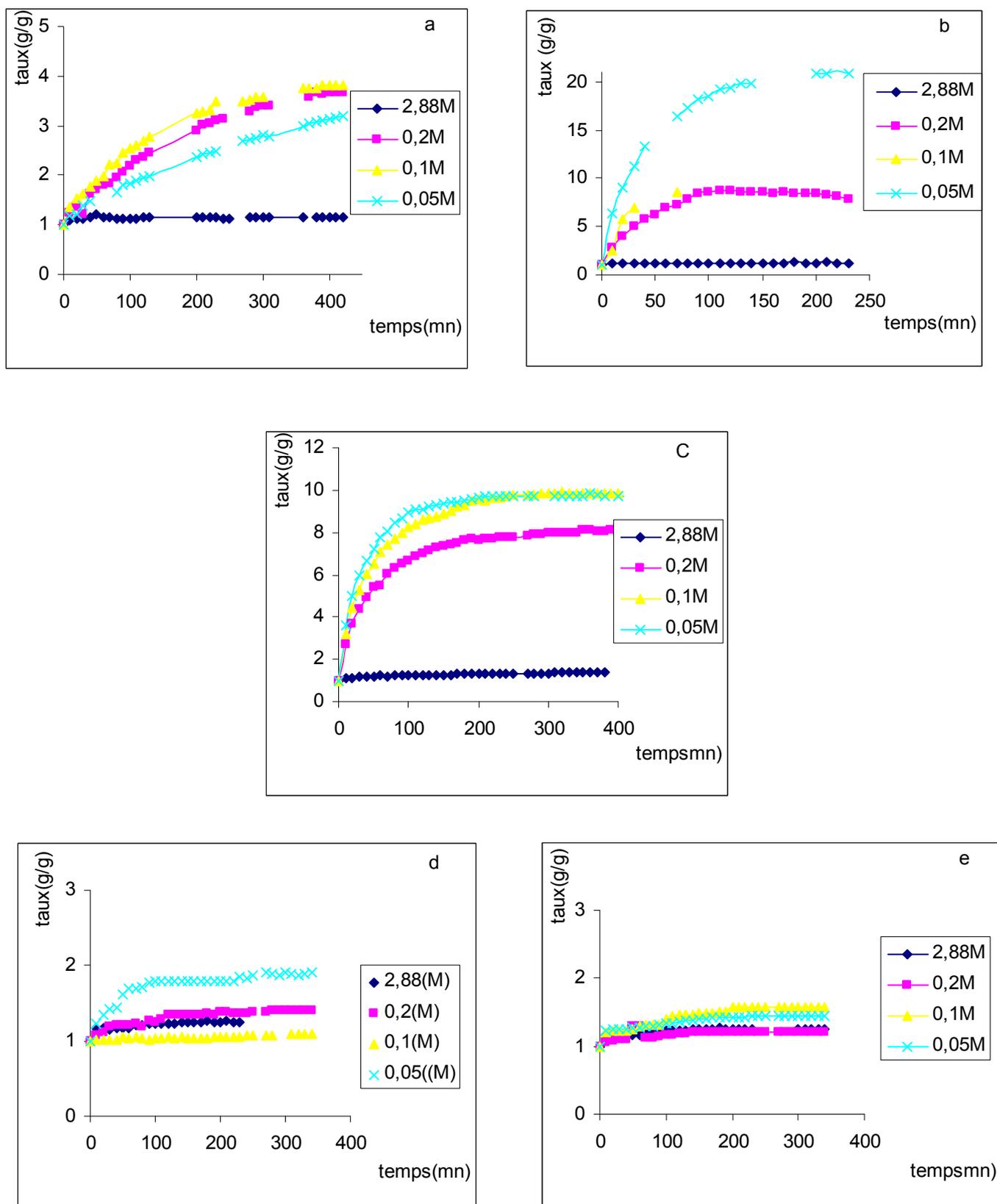


Figure 5. 3 : Variation du taux de gonflement massique de Br<sub>2</sub> pour les systèmes DEHPA/solvant a) Kérosène ; b) Chloroforme ; c) Toluène ; d) Heptane ; e) Hexane.

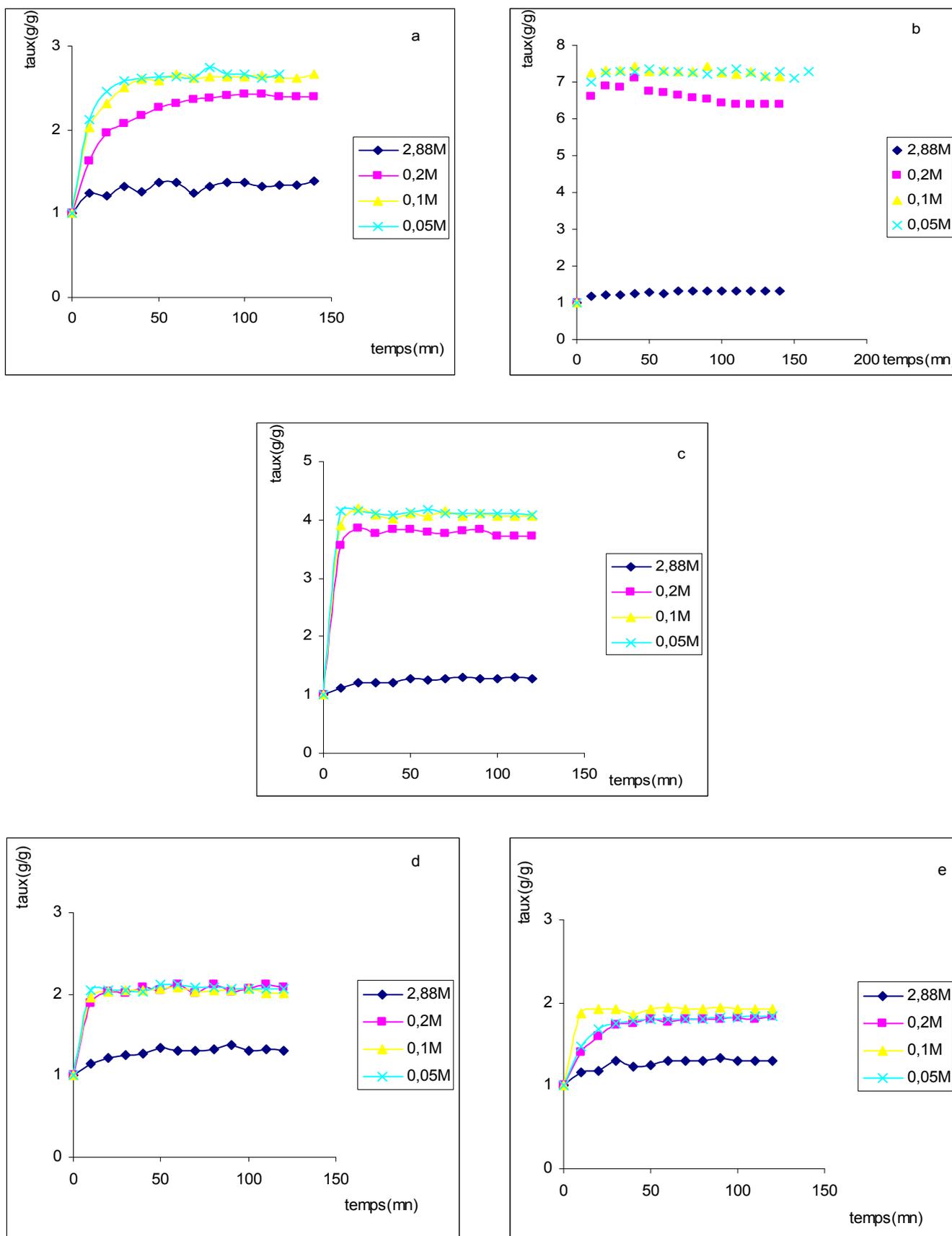


Figure 5. 4 : Variation du taux de gonflement massique de Br1 pour les systèmes DEHPA/solvant a) Kérosène ; b) Chloroforme ; c) Toluène ; d) Heptane ; e) Hexane.

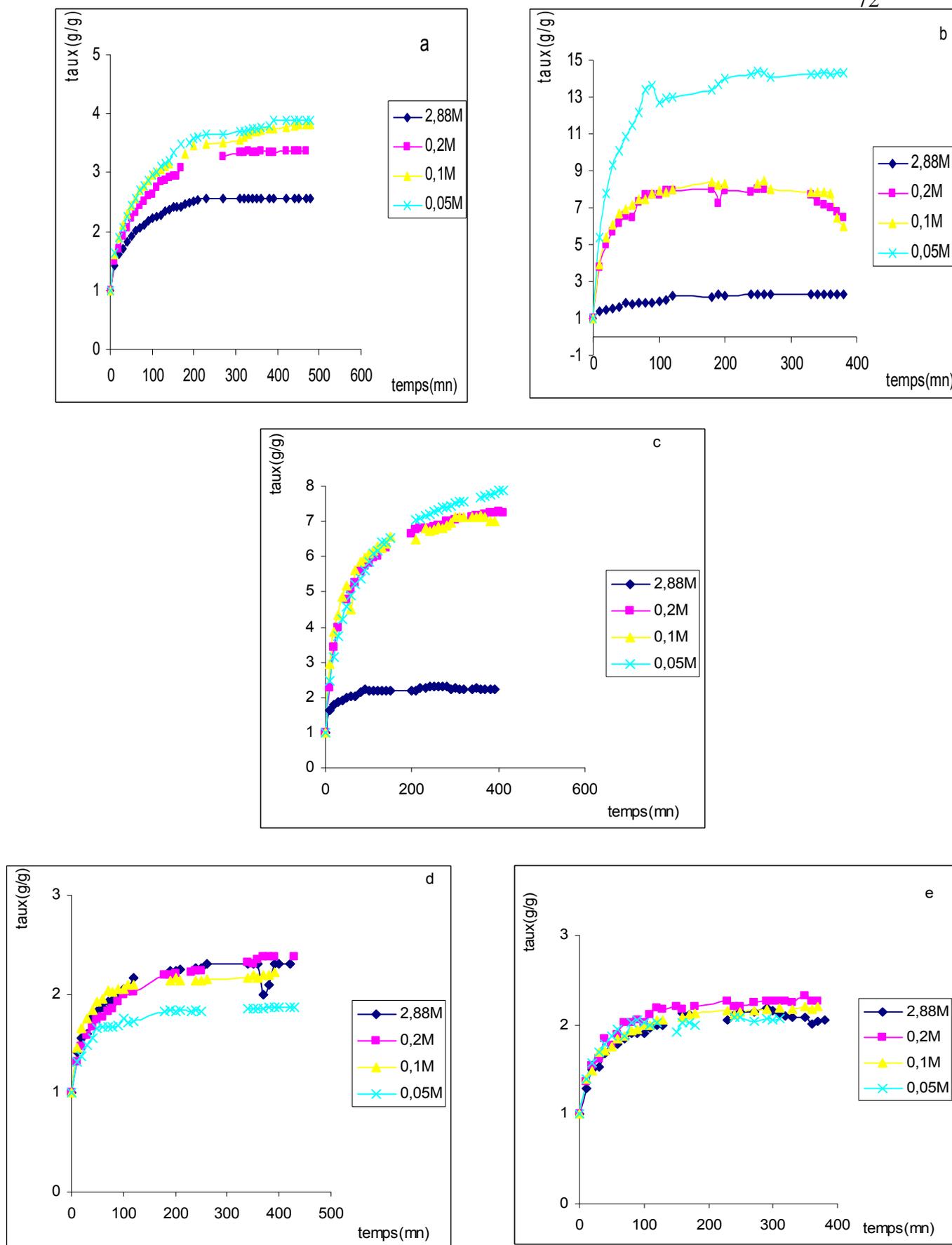


Figure 5. 5 : Variation du taux de gonflement massique de Br<sub>2</sub> pour les systèmes TBP/solvant a) Kérosène ; b) Chloroforme ; c) Toluène ; d) Heptane ; e) Hexane.

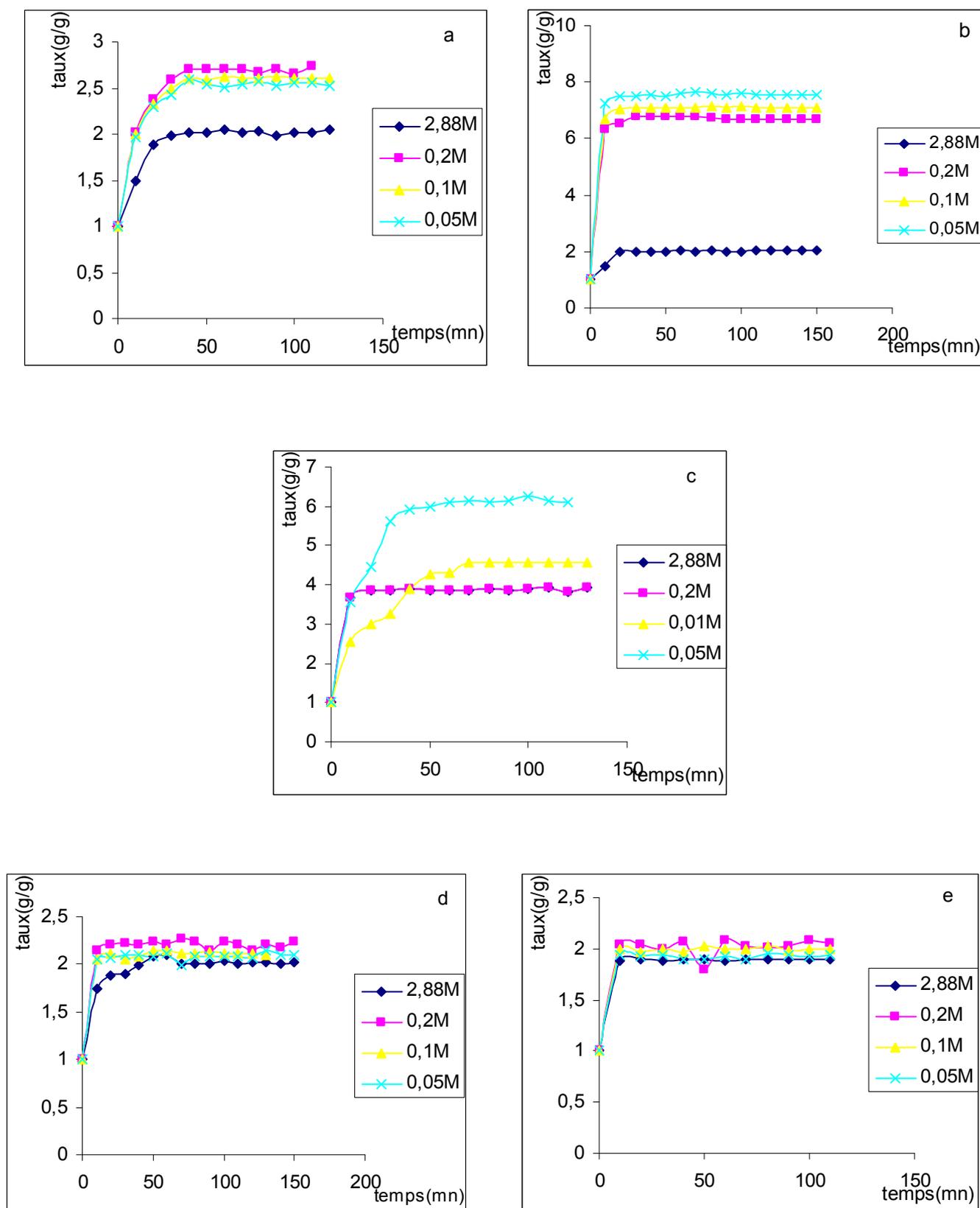


Figure 5. 6 : Variation du taux de gonflement massique de Br1 pour les systèmes TBP/solvant a) Kérosène ; b) Chloroforme ; c) Toluène ; d) Heptane ; e) Hexane

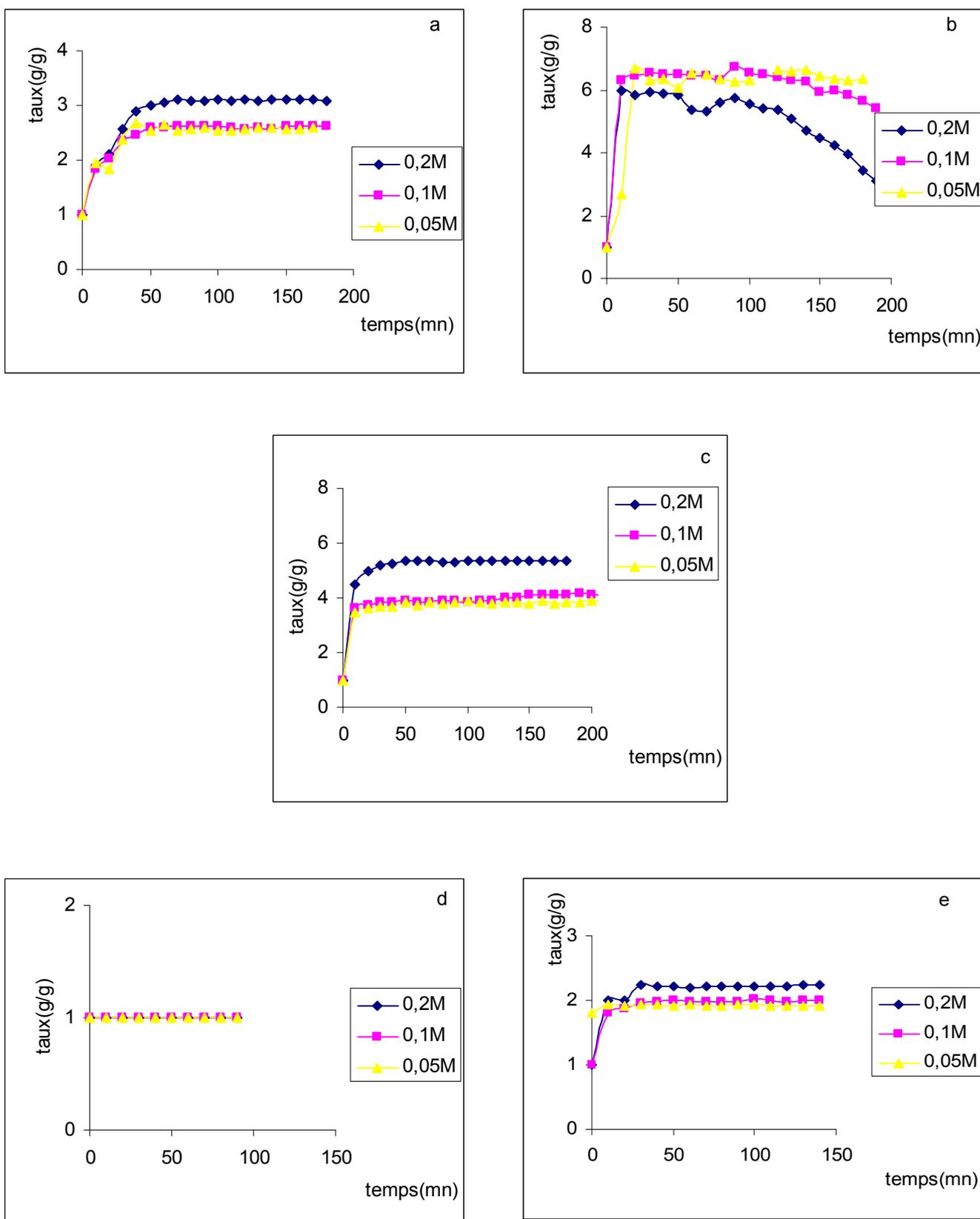


Figure 5.7 : Variation du taux de gonflement massique de Br1 pour les systèmes TOPO /solvant a) Kérosène ; b) Chloroforme ; c) Toluène ; d) Heptane ; e) Hexane.

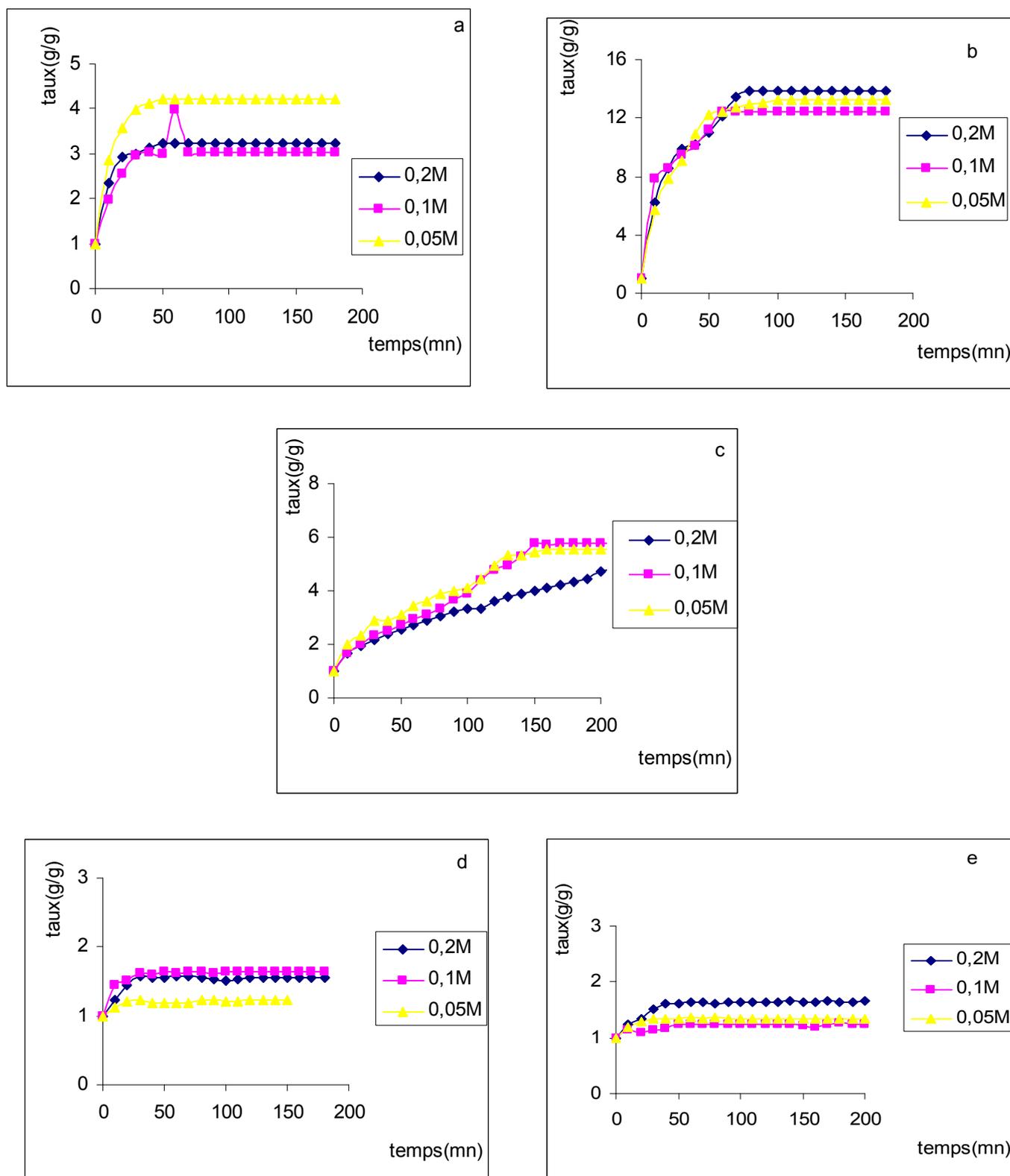


Figure 5. 8 : Variation du taux de gonflement massique de Br<sub>2</sub> pour les systèmes TOPO/solvant a) Kérosène ; b) Chloroforme ; c) Toluène ; d) Heptane ; e) : hexane

Tableau 5.3 : Taux de gonflement massique de Br1 et Br2 dans les solutions organiques extractant/solvant

| Système         | Taux obtenu en présence de TBP (M) |      |        |      | Taux obtenu en présence de DEHPA (M) |      |        |      | Taux obtenu en présence de TOPO (M) |       |               |
|-----------------|------------------------------------|------|--------|------|--------------------------------------|------|--------|------|-------------------------------------|-------|---------------|
|                 | 0,05                               | 0,1  | 0,2    | 2,88 | 0,05                                 | 0,1  | 0,2    | 2,88 | 0,05                                | 0,1   | 0,2           |
| Br1/Kérosène    | 2.45                               | 2.55 | 2.75   | 2.05 | 2.68                                 | 2.68 | 2.45   | 1.4  | 2.53                                | 2.59  | 3.09          |
| Br2/Kérosène    | 3.88                               | 3.7  | 3.3    | 2.55 | 3.13                                 | 3.8  | 3.65   | 1.14 | 4.42                                | 3.02  | 3.23          |
| Br1/Chloroforme | 7.55                               | 7.1  | 6.15   | 2.05 | 7.28                                 | 7.2  | 6.4    | 1.3  | Pas                                 | de    | palier        |
| Br2/Chloroforme | Pas                                | de   | palier | 2.3  | Pas                                  | de   | palier | 1.3  | 13.25                               | 12.45 | 13.87         |
| Br1/Toluène     | 6.12                               | 4.56 | 3.93   | 3.86 | 4.1                                  | 4.05 | 3.75   | 1.25 | 3.96                                | 3.85  | 3.7           |
| Br2/Toluène     | 7.8                                | 7.25 | 7.05   | 2.25 | 9.7                                  | 9.88 | 8.06   | 1.36 | 5.54                                | 5.76  | Pas de palier |
| Br1/Hexane      | 1.9                                | 2    | 2.05   | 2    | 1.9                                  | 1.93 | 2      | 1.3  | 1.92                                | 2.01  | 2.23          |
| Br2/Hexane      | 2.05                               | 2.15 | 2.25   | 2    | 1.5                                  | 1.57 | 1.214  | 1.25 | 1.35                                | 1.25  | 1.63          |
| Br1/Heptane     | 2.1                                | 2.1  | 2.2    | 2    | 2.07                                 | 2    | 2      | 1.3  | 1                                   | 1     | 1             |
| Br2/Heptane     | 1.85                               | 2.2  | 2.4    | 2.3  | 1.9                                  | 1.2  | 1.41   | 1.25 | 1.23                                | 1.63  | 1.56          |

### 5.2.2. Taux de pénétration de l'extractant dans le polymère

Ce qui nous intéresse le plus est d'avoir le meilleur taux de pénétration de l'extractant ; car ce dernier va complexer le métal qu'on veut extraire. Pour cela on va déterminer le pourcentage d'extractant qui a pénétré dans le gel et choisir le meilleur système.

#### 5.2.2.1 Détermination de la concentration restante du TOPO dans le solvant

##### Détection du TOPO par spectrophotométrie UV

Un balayage de la zone spectrale comprise entre 200nm et 400nm a permis de fixer les maximums d'absorption pour chaque système sont:

|               |                          |
|---------------|--------------------------|
| TOPO/Kérosène | $\lambda=250\text{nm}$   |
| TOPO/Toluène  | $\lambda=286,5\text{nm}$ |
| TOPO/Hexane   | $\lambda=226\text{nm}$   |
| TOPO/Heptanes | $\lambda=245\text{nm}$   |

On remarque que la longueur d'onde varie en fonction de la nature du solvant ce qui confirme les données de la littérature [24].

### 5.2.2.2 Détermination de la concentration restante du DEHPA dans le solvant

#### *Détection du DEHPA par spectrophotométrie infrarouge FTIR [7,58]*

Les bandes de vibration les plus caractéristiques en spectrophotométrie infrarouge des organophosphoriques acides correspondent aux allongements (P=O) à  $1225\text{cm}^{-1}$  et pour (P-O-H) à  $2550-2750$  et  $2280\text{cm}^{-1}$  et aux déformations de la liaison PO-H [17,58].

|   |                                  |
|---|----------------------------------|
| Pour les alkyl phosphates (R—O) <sub>3</sub> —P=O | -1250–1280 $\text{cm}^{-1}$      |
|   | -950–1050 $\text{cm}^{-1}$ P-O-C |
|   | -500–600 $\text{cm}^{-1}$        |

Les fréquences de lecture pour chaque solvant sont:

|          |                         |
|----------|-------------------------|
| Kérosène | : 1231 $\text{cm}^{-1}$ |
| Toluène  | : 1266 $\text{cm}^{-1}$ |
| Hexane   | : 1231 $\text{cm}^{-1}$ |
| Heptane  | : 1272 $\text{cm}^{-1}$ |

### 5.2.2.3. Détermination de la concentration restante du TBP

#### *Détermination du TBP par spectrophotométrie infrarouge FTIR*

On refait le même travail fait précédemment (détection du DEHPA par spectrophotométrie infrarouge FTIR).

Les fréquences de lecture pour chaque solvant sont:

|          |                            |
|----------|----------------------------|
| Kérosène | : 1060,78 $\text{cm}^{-1}$ |
| Toluène  | : 1266 $\text{cm}^{-1}$    |
| Hexane   | : 1060,78 $\text{cm}^{-1}$ |
| Heptane  | : 1272 $\text{cm}^{-1}$    |

Les courbes d'étalonnages se trouvent dans l'annexe B

#### 5.2.2.4 Résultats et courbes

Les courbes représentant la variation de la concentration de l'extractant dans la solution de gonflement (figures 5-9, 10, 11).

Le diluant influe fortement sur les caractéristiques du système à étudier car une forte interaction avec l'extractant peut se traduire par une modification de la solubilité de l'extractant dans les différentes phases [26].

Parfois le polymère en gonflant, absorbe préférentiellement le diluant par rapport à l'extractant [45].

Pour ce qui est de l'influence de la longueur de la chaîne alkyls, on admet de façon intuitive, que la solubilité d'un extractant en phase aqueuse diminue et que son rapport de partage en faveur d'un diluant organique augmente quand le nombre d'atomes de carbone augmente ; de ce fait plusieurs auteurs préfèrent utiliser le kérosène comme diluant. Ce dernier facilite la pénétration de l'extractant/diluant ; on a obtenu un taux de pénétration égale à 95% pour le système Br<sub>2</sub>/TOPO/kérosène, c'est pourquoi plusieurs chercheurs l'utilisent comme diluant [51,60-62].

Les meilleurs taux de pénétration sont obtenus aussi avec le toluène dans le cas de DEHPA e TBP.

D'après ces courbes, nous avons choisi, pour la suite de notre travail, les systèmes qui ont présenté une bonne pénétration de l'extractant. Ces résultats confirment bien les prévisions théoriques.

Les meilleurs taux de pénétration de l'extractant dans les polymères sont les suivants :

1. Br<sub>1</sub> ; Br<sub>2</sub>/DEHPA/Toluène et Br<sub>1</sub> ; Br<sub>2</sub>/DEHPA/Heptane
2. Br<sub>1</sub> ; Br<sub>2</sub>/TBP/Toluène et Br<sub>1</sub> ; Br<sub>2</sub>/TBP/Heptane
3. Br<sub>1</sub>/TOPO/Kérosène et Br<sub>2</sub>/TOPO/Kérosène

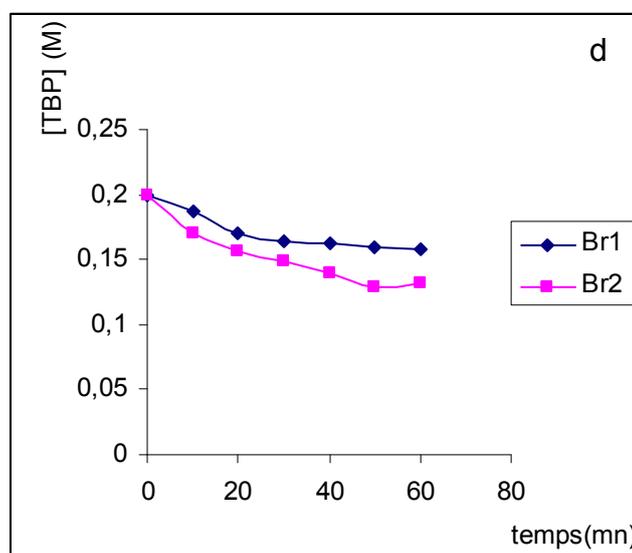
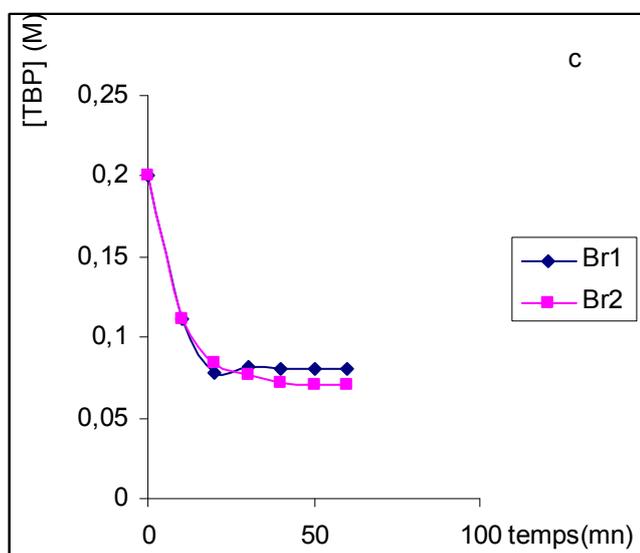
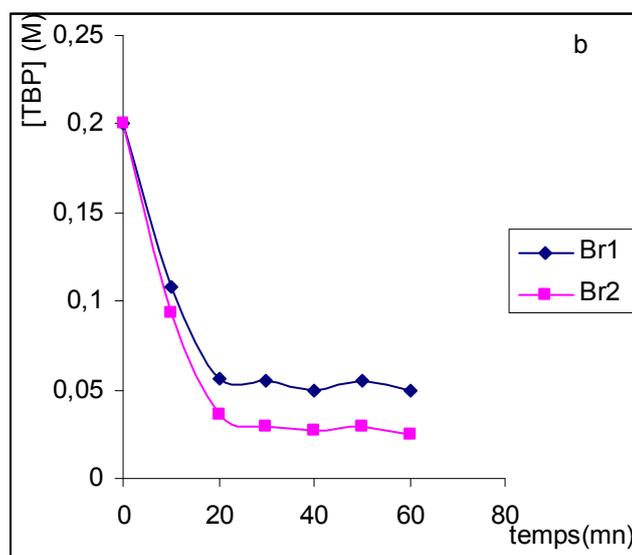
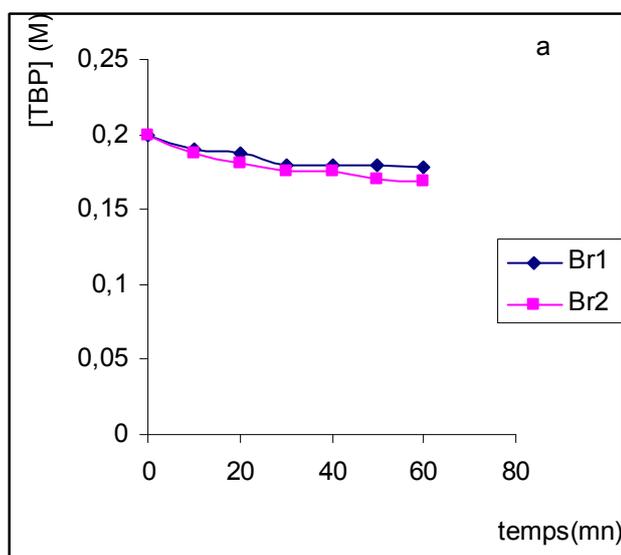


Figure 5.9 : Variation de la concentration de TBP dans la solution de gonflement du système Br1 et Br2/TBP/solvant :  
a) Kérosène ; b) Toluène ; c) Heptane ; d) Hexane.

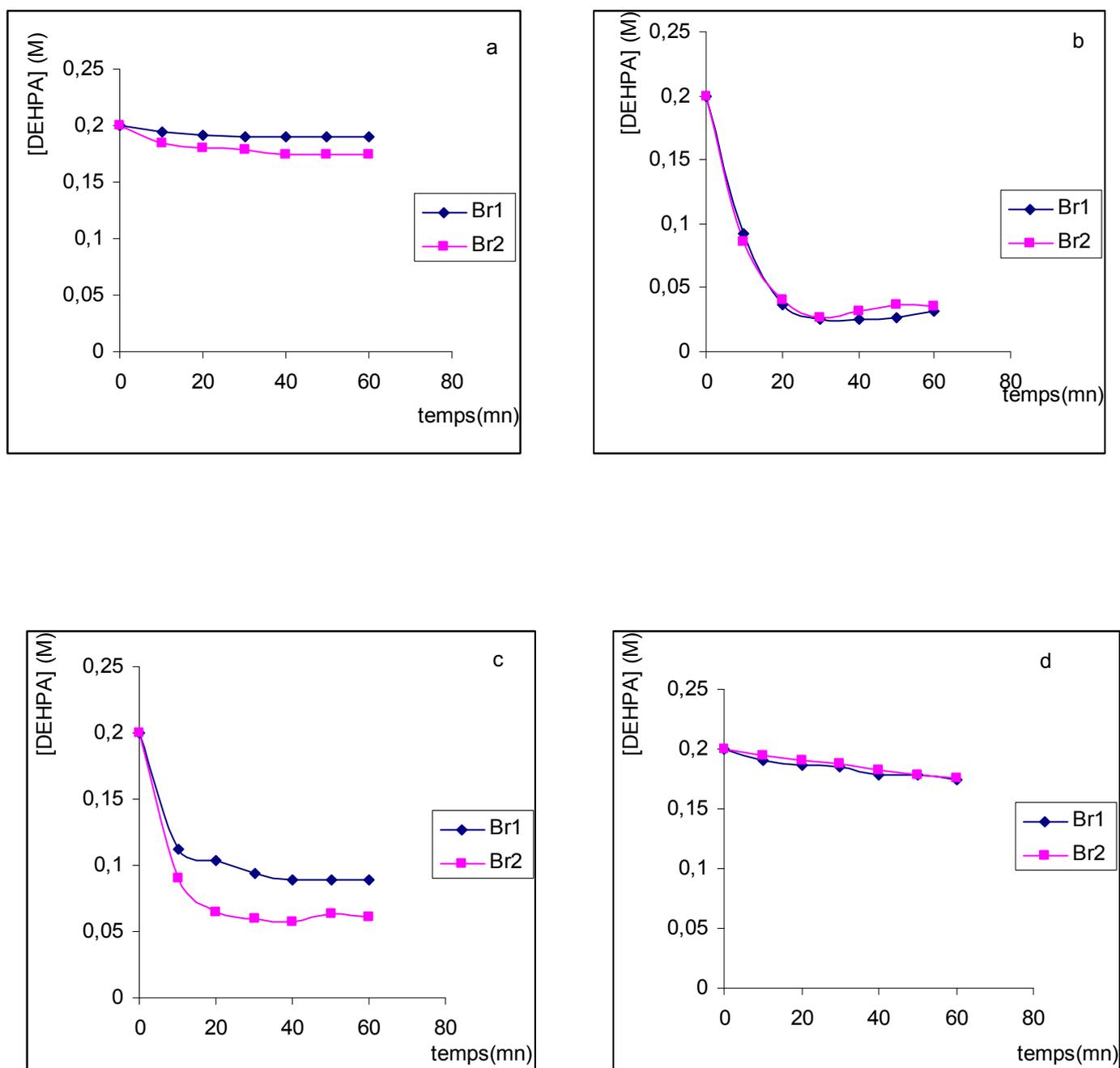


Figure 5.10 : Variation de la concentration de DEHPA dans la solution de gonflement du système Br1 et Br2/DEHPA/solvant :  
a) Kérosène ; b) Toluène ; c) Heptane ; d) Hexane

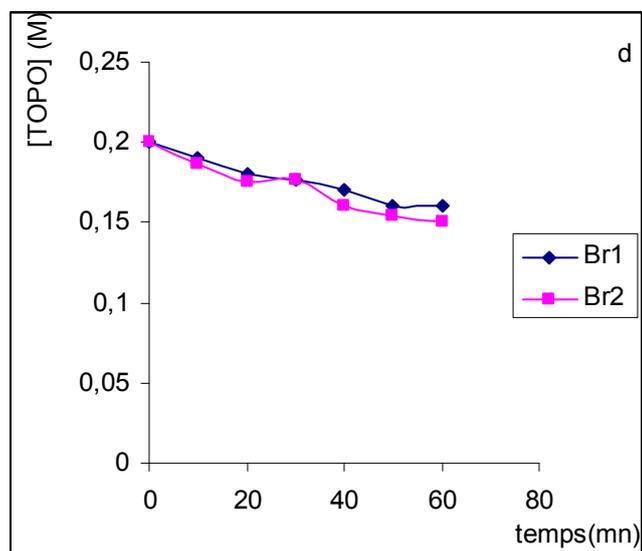
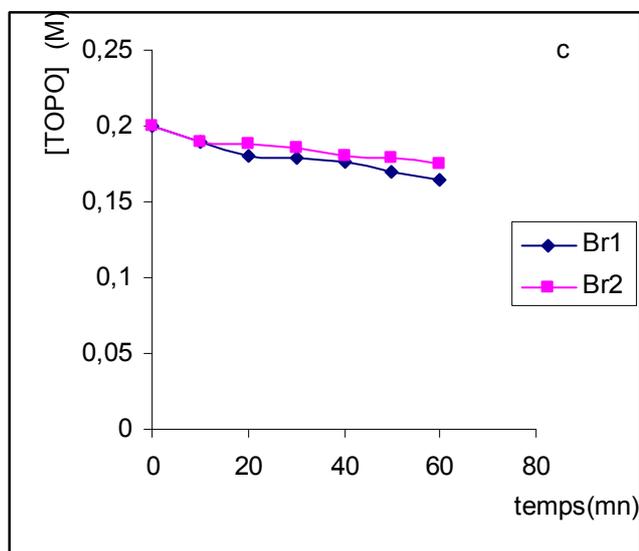
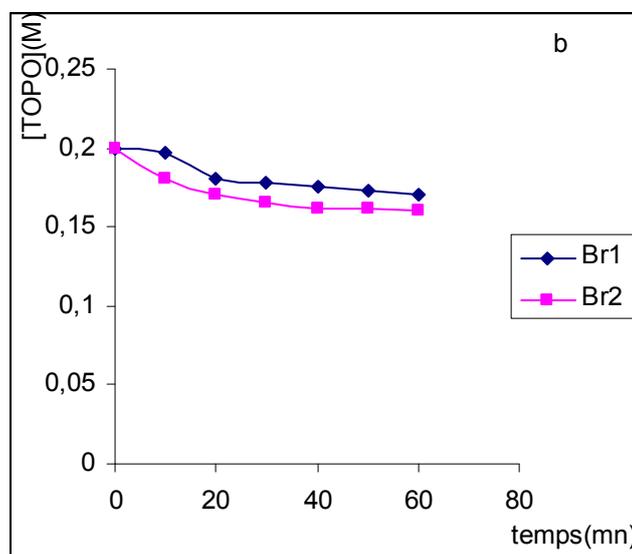
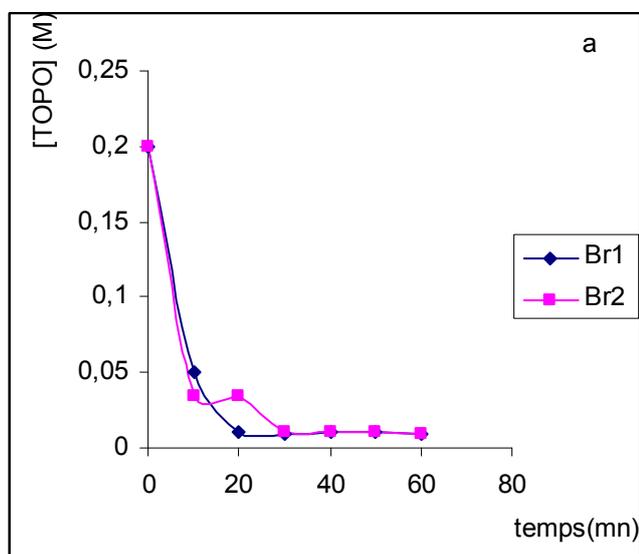


Figure 5.11 : Variation de la concentration de TOPO dans la solution de gonflement du système Br1 et Br2/TOPO/solvant :  
 a) Kérosène ; b) Toluène ; c) Heptane ; d) Hexane

### 5-3-Extraction liquide-liquide pour différent système extractant/solvant

#### 5.3.1 Cas du système DEHPA/Toluène pour pH 2 ; 7 ; 9

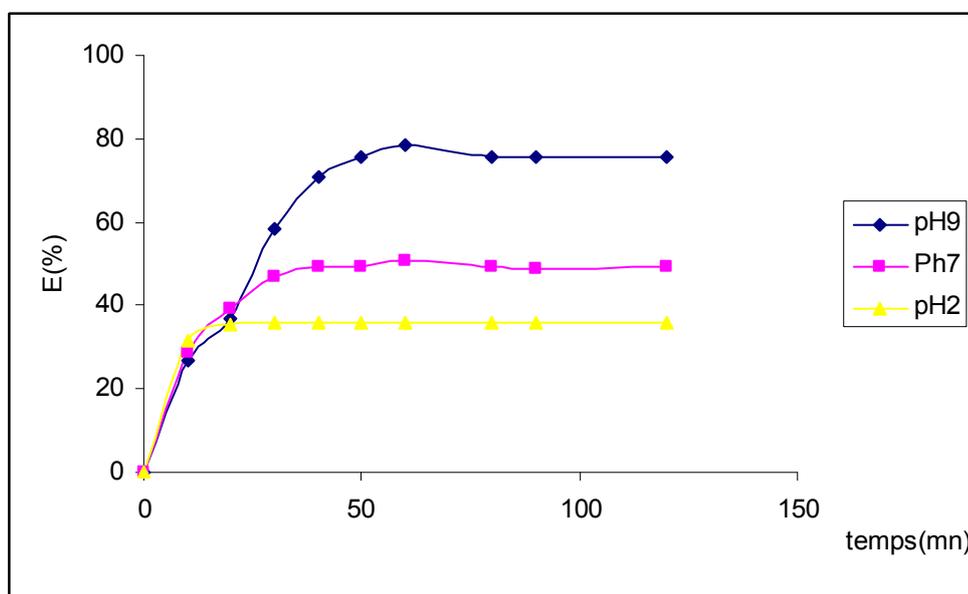


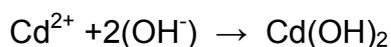
Figure 5.12 : Rendement d'extraction liquide /liquide des ions  $\text{Cd}^{2+}$  dans le cas DEHPA/Toluène pour pH 2 ; 7 ; 9.

La concentration restante du cadmium a été déterminée à partir de la courbe d'étalonnage donnée dans l'appendice C.

L'extraction liquide-liquide a été réalisée à différents pH (2, 7, 9). Ainsi comme l'illustre la figure 5.12 le meilleur taux d'extraction est obtenu à pH 9 et avec un pourcentage de 78%. En effet, en milieu acide, on assiste à une compétition entre les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cd}^{2+}$ , ce dernier étant un acide de Lewis, sa fixation sur l'extractant serait concurrencée par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en milieu fortement acide. De ce fait, le proton  $\text{H}^+$  est facilement fixé par rapport aux ions  $\text{Cd}^{2+}$ , ce qui conduit à un faible rendement d'extraction.

En milieu basique (pH=9) les ions  $\text{OH}^-$  et les sites négatifs de l'extractant (doublets libres de l'oxygène) donnent lieu à la fixation préférentielle du  $\text{Cd}^{2+}$ . A. Zaghbani a travaillé avec un pH égale 8 [63].

Toutefois, il est important de signaler que si on augmente le pH au delà de 9 on a obtenu un précipité blanchâtre, hydroxyde de cadmium, d'après [64] la précipitation commence à pH 8.3 [64].



### 5.3.2. Cas du système DEHPA/heptane pour pH 2 ; 7 ; 9

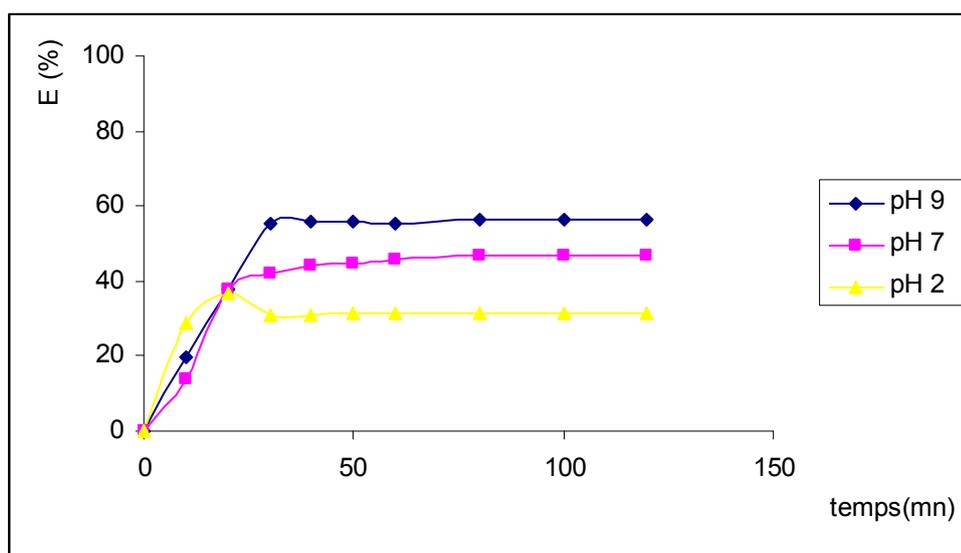


Figure 5.13 : Rendement d'extraction liquide /liquide des ions Cd<sup>2+</sup> dans le cas DEHPA/Heptane pour pH 2 ; 7 ; 9.

D'après la figure 5-16, les taux d'extraction à l'équilibre pour chaque pH sont : pH 2, 46% ; pH 7, 56% ; pH 9, 63%. Ainsi le meilleur taux est obtenu pour un pH égal à 9. Cependant les taux d'extraction obtenus dans ce cas restent inférieur a ceux obtenus dans le cas du système précédent.

### 5.3.3 Cas du système TOPO/Kérosène pour pH 2 ; 7 ; 9

D'après la figure 5.17 : les taux d'extraction de TOPO/Kérosène à l'équilibre pour chaque pH sont : pH 2, 44% ; pH 7, 51% ; pH 9, 58%. Le meilleur pH correspond toujours à 9. Le rendement restant inférieur au précédant.

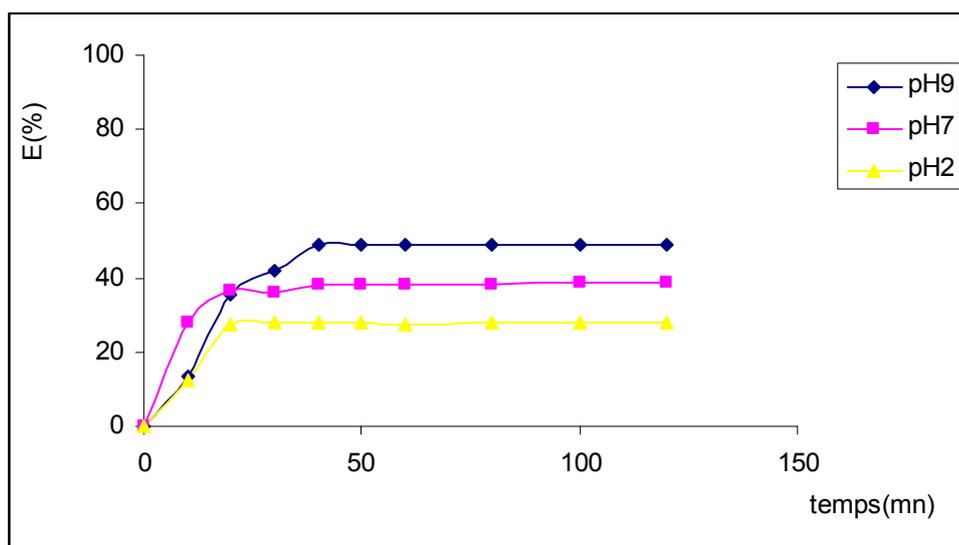


Figure 5.14 : Rendement d'extraction liquide-liquide des ions  $\text{Cd}^{2+}$  dans le cas TOPO/Kérosène pour pH 2 ; 7 ; 9.

#### 5.3.4 .Cas du système TBP/Toluène et TBP/heptane pour pH 2 ; 7 ; 9

Pour le cas de ces deux derniers systèmes TBP/Toluène et TBP/Heptane, on a eu un problème de séparation des deux phases (phase aqueuse et organique). Au cours de l'agitation qui est nécessaire à l'extraction du cadmium on a la formation d'émulsion blanchâtre qui gêne considérablement le transfert de matière de la phase aqueuse à la phase organique. H. Small a rencontré ce même problème [4].

#### Conclusion

On a constaté d'après ces résultats, qu'il est préférable de travailler à pH9 pour avoir un bon rendement d'extraction, et cela pour tous les systèmes considérés.

Pour la suite de notre travail, on choisi pH = 9.

Vu le problème posé par la formation de l'émulsion, on a choisi de travailler avec un autre procédé ; il s'agit de l'extraction liquide-gel ou liquide-membrane gel.

A cet effet, une étude préliminaire consacré à la détermination du point isoélectrique des deux polymères (point de charge nulle); serait importante pour pouvoir vérifier la participation de la membrane ou non à la fixation des ions métalliques.

#### 5.4. Détermination du point isoélectrique (point de charge nulle) des deux polymères

Les cations peuvent se fixer sur la matrice polymère par adsorption car cette dernière contient des doublets libres d'oxygène.

Le PZC est la valeur à laquelle le pH tend de manière asymptotique [33].

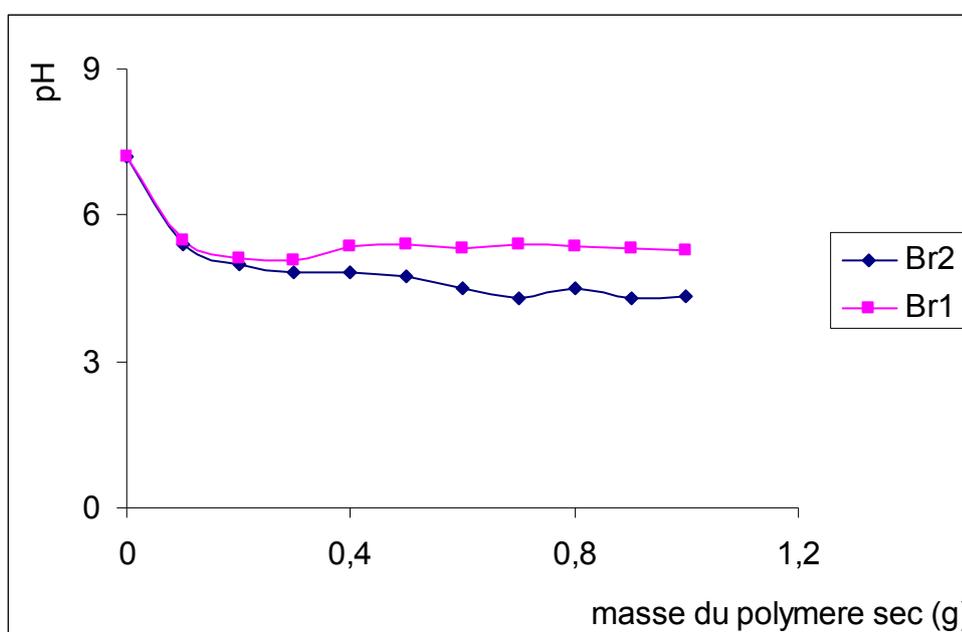


Figure 5.15 : Détermination de PZC par ajout de masse pour Br1 et Br2

D'après la figure 5.15, le PZC de Br2, Br1 sont respectivement 4,3 et 5,3. Les pourcentages de dicumylperoxyde dans Br2 et Br1 sont respectivement (0,4% et 0,1%) ; ce qui offre selon Lewis un caractère basique à Br2 par rapport à Br1 par la présence d'un grand pourcentage de doublets libres d'oxygène.

### 5.4.1 Extraction du cadmium par les deux polymères sans gonflement aux PZC

et pH optimal

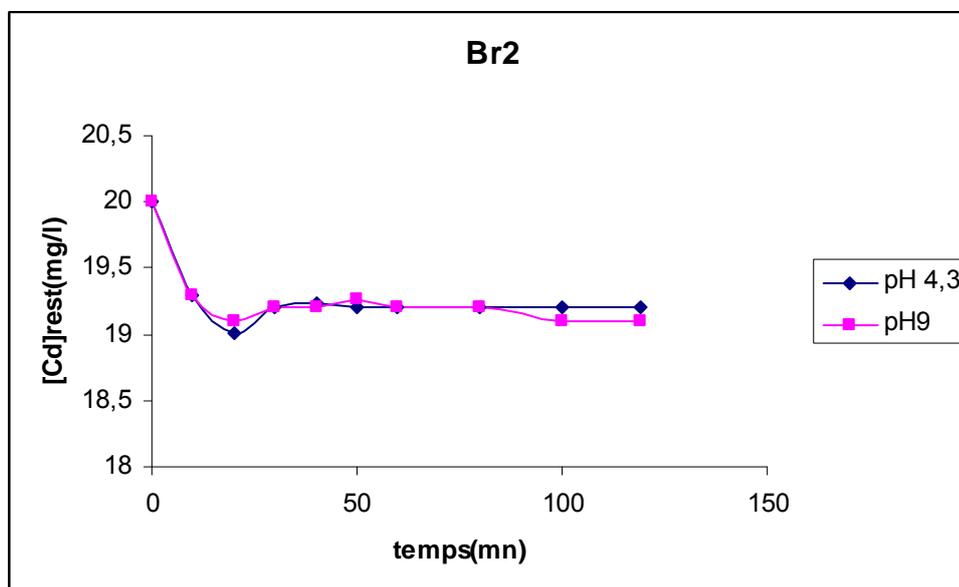


Figure 5.16 : Extraction du Cd au point de charge nulle Br2 pH 9.

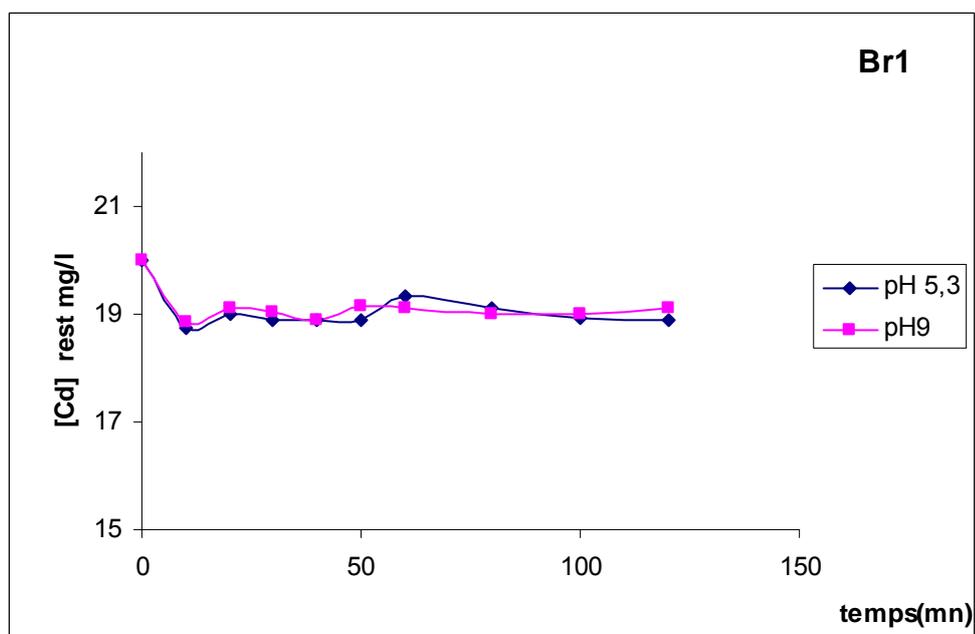


Figure 5.17: Extraction du Cd au point de charge nulle Br1 pH 9.

D'après les courbes obtenues (Figures 5-16 et 17), on constate que la quantité extraite de cadmium est très faible au point PZC ; elle devrait être nulle car ce point correspond à un échange de charge nulle entre le polymère et le cadmium ; ce faible pourcentage devrait correspondre à des liaisons de Van Der Waals.

Par ailleurs, nous constatons une superposition des deux courbes illustrées par les figures (Figures 5-16 et 17) au PZC et pH 9 et cela pour les deux membranes, celles-ci n'auraient pas participé à la fixation  $\text{Cd}^{2+}$ . En effet, les deux polymères n'auraient aucune influence sur la diminution du taux de cadmium ce qui s'expliquerait par le fait que au dessous du PZC on a une attraction cationique et au dessus on a une attraction anionique [33,65].

#### 5.5. Etude cinétique de l'extraction liquide-gel

Une analyse spectroscopique du Cd complexe à 517nm (voir annexe C).

Les résultats obtenus permettent d'estimer la quantité restante du Cd après diffusion dans le gel .La différence entre les quantités initiale et restante correspond à la proportion de cadmium diffusé dans le gel. L'extraction liquide – gel a été réalisée à pH égal à 9.

La représentation graphique de la Cinétique et rendement d'extraction du cadmium est illustrée par les figures suivantes (Figure 5.18 à 5.27).

Nous observons d'après les figures obtenues que l'équilibre est atteint au bout de 35 à 60 minutes environ ; Cela est certainement dû à des réactions intermédiaires qui ralentissent l'extraction du cadmium (ces réactions intermédiaires seraient dues à la concurrence entre les ions hydroxydes et les protons).

Le meilleur rendement correspond à 93% pour le système de DEHPA/Toluène /Br<sub>2</sub> pour un volume traité de 10 ml.

On obtient presque les mêmes résultats du point de vue rendement pour un volume de 100 ml.

Le meilleur système du point de vue rendement est celui du DEHPA. Plusieurs chercheurs considèrent que ce dernier est l'un des meilleures extractant. Elyahaoui et al [66], ont montré que l'extraction du cadmium avec le DEHPA est indépendante de la polarité du diluant. En effet, ce dernier n'a servi qu'à faciliter la diffusion de l'extractant dans le polymère (le meilleur taux de pénétration correspond au système Br<sub>2</sub>/DEHPA/Toluène).

Comme le cadmium est beaucoup plus concentré par le polymère le plus réticulé, c'est la membrane Br<sub>2</sub> qui va être utilisée pour la suite de notre travail.

Un paramètre important a été calculé pour mieux rendre compte de la capacité qu'a un gel à concentrer l'espèce extraite (cadmium). Il s'agit du facteur de concentration *FC*. Il est égal au rapport de la concentration de cadmium dans le gel sur la concentration initiale dans la phase aqueuse. D'après les résultats regroupés dans les tableaux (voir appendice D), les facteurs de concentration sont des fois multipliés par 10 jusqu'à 100 quand on passe du volume traité de 10 ml à 100 ml.

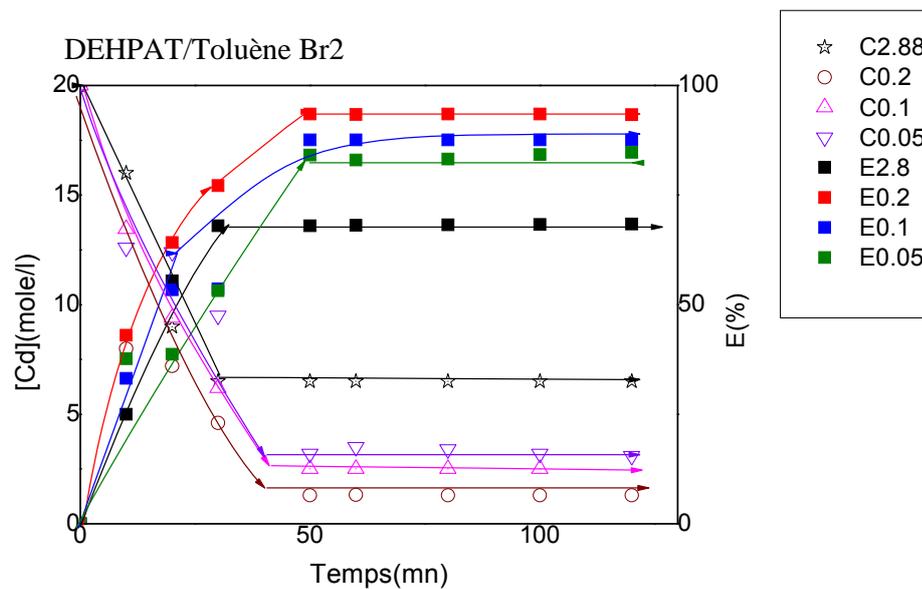
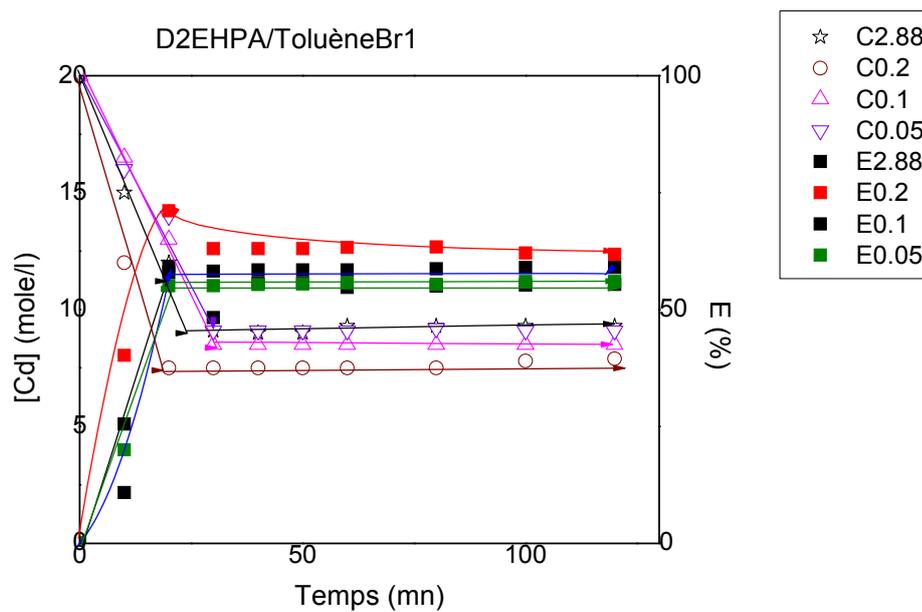


Figure5-18: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cd<sup>2+</sup> par les systèmes

Br1/DEHPA/Toluène et Br2/DEHPA/Toluène (V=10 ml)

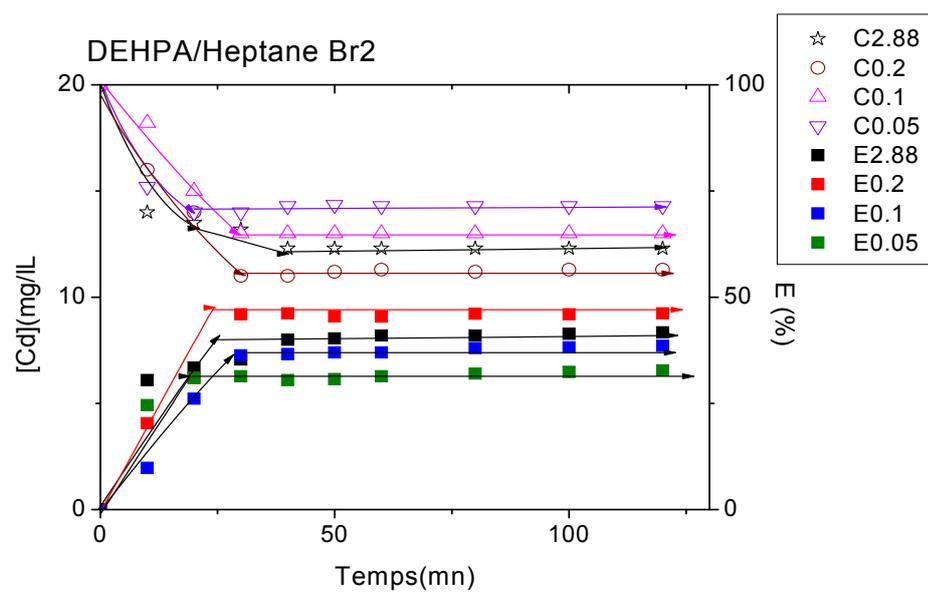
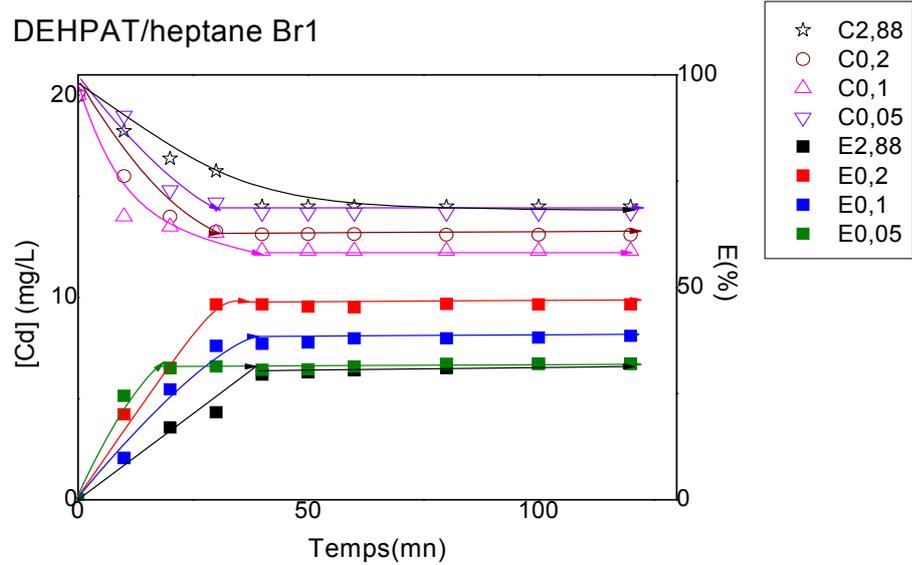


Figure5-19: Cinétique et rendement d'extraction des ions Cd<sup>2+</sup> par les systèmes Br1/DEHPA/heptane et Br2/DEHPA/heptane (V=10 ml)

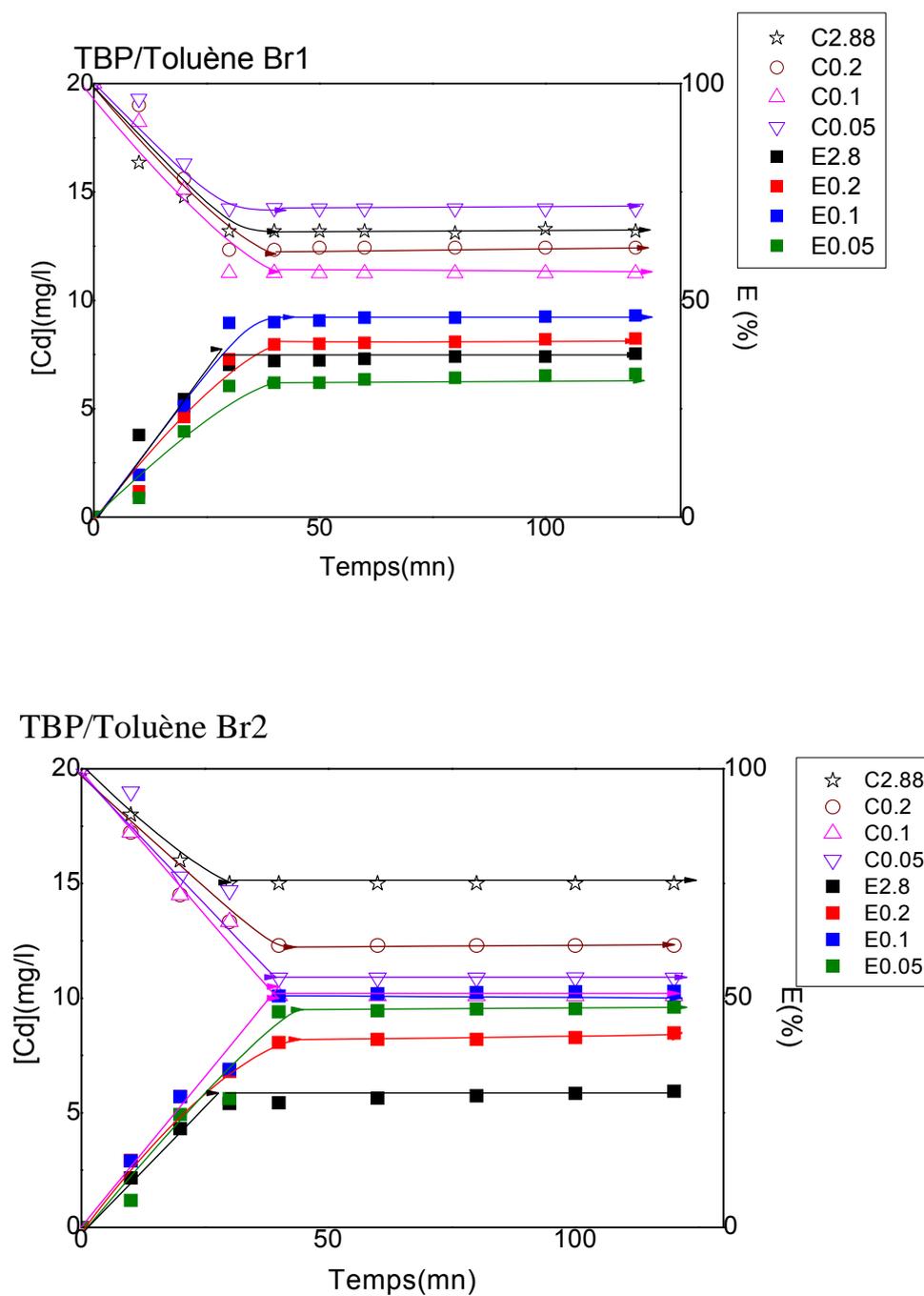


Figure5-20: Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par les systèmes Br1/TBP/Toluène et Br2/TBP/Toluène ( $V=10$  ml)

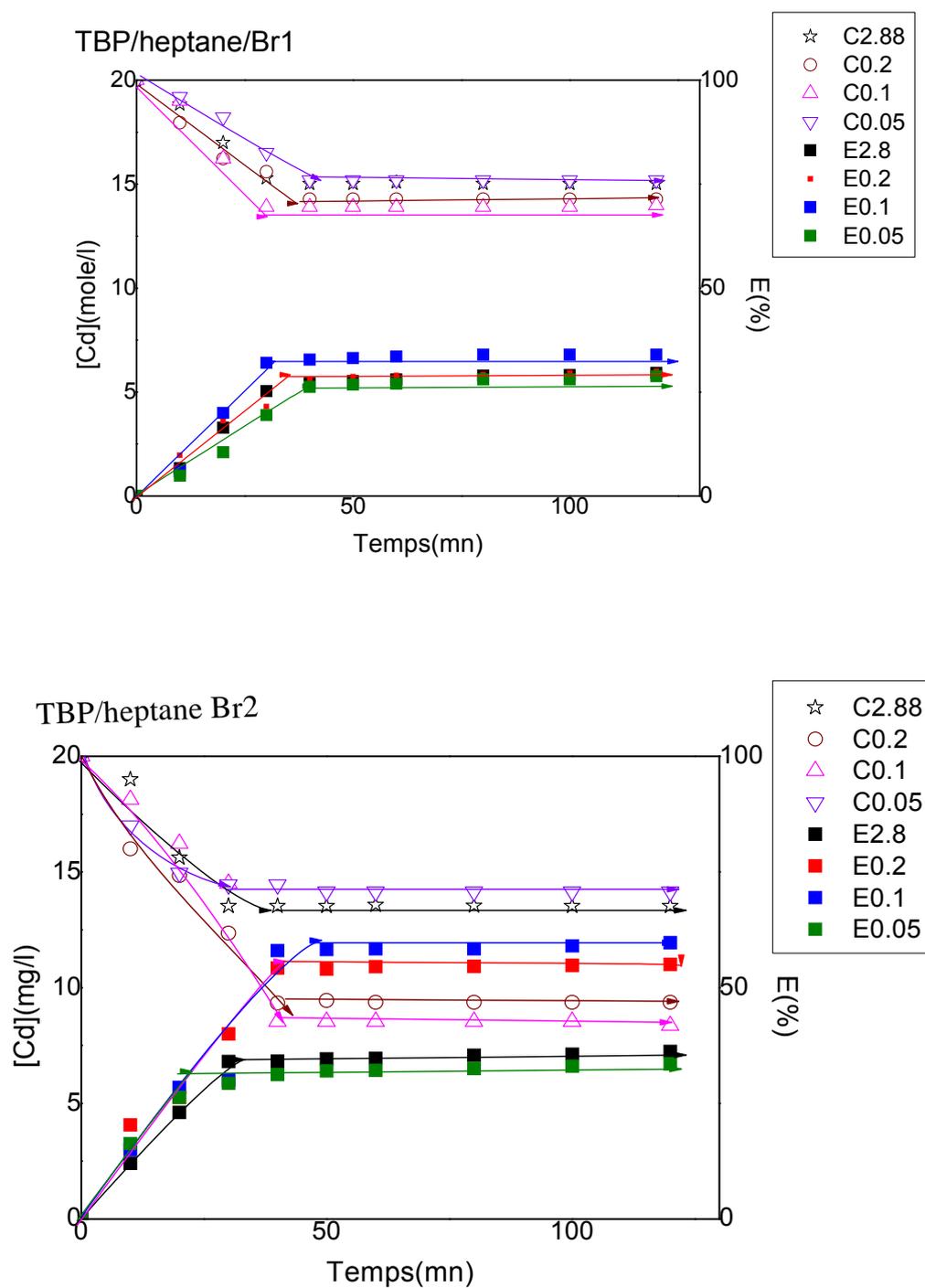


Figure5-21 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Cd^{2+}$  par les systèmes

Br1/TBP/Heptane et Br2/TBP/ Heptane ( $V=10$  ml)

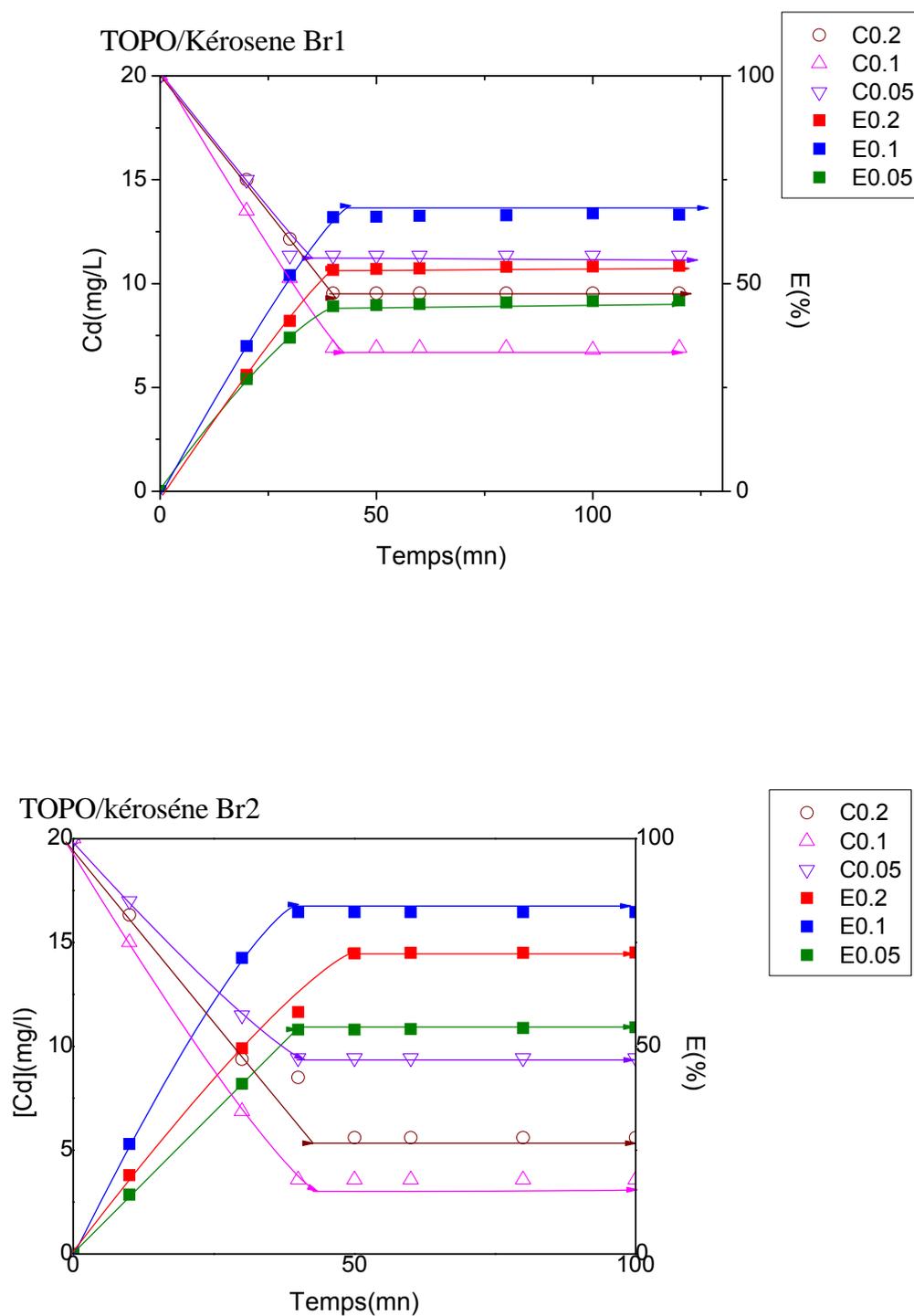


Figure5-22 : Cinétique et rendement d'extraction des ions  $Cd^{2+}$  par les systèmes Br1/TOPO/Kérosène et Br2/TOPO/Kérosène ( $V=10$  ml)

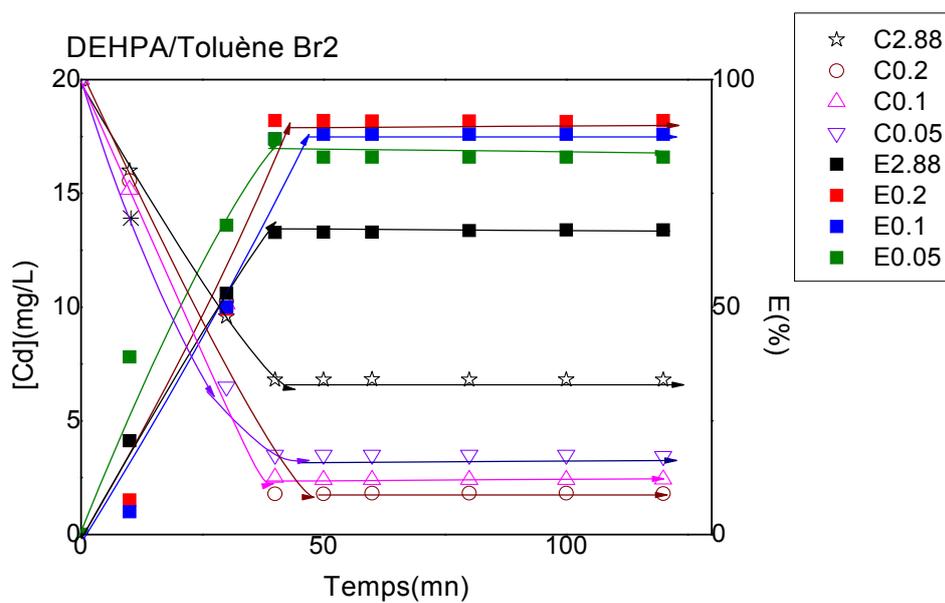
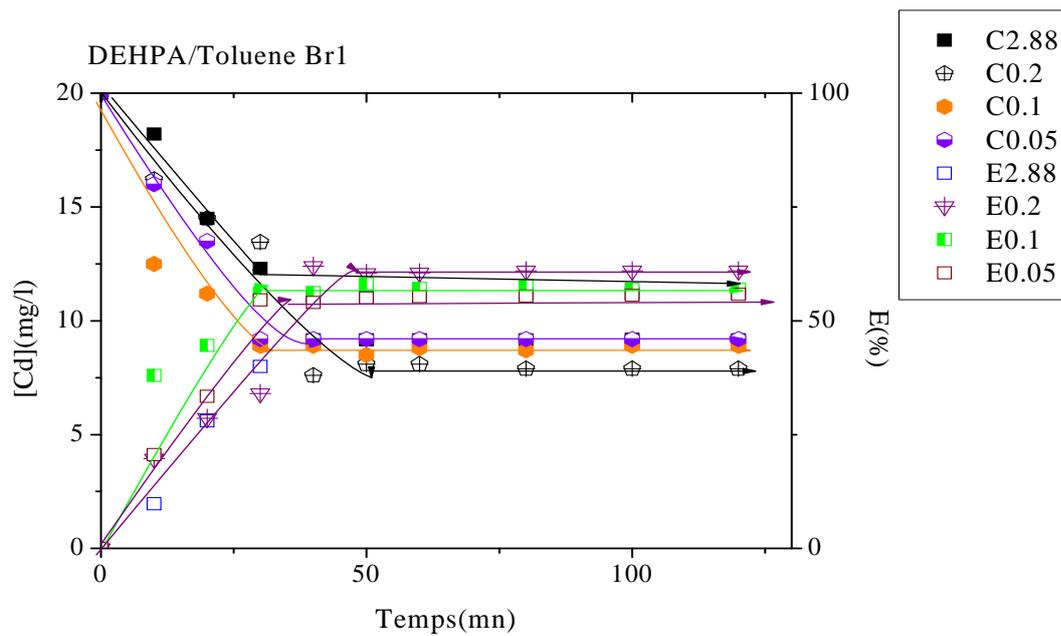


Figure5-23: Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par les systèmes

Br1/DEHPA/Toluène et Br2/DEHPA/Toluène (V=100 ml)

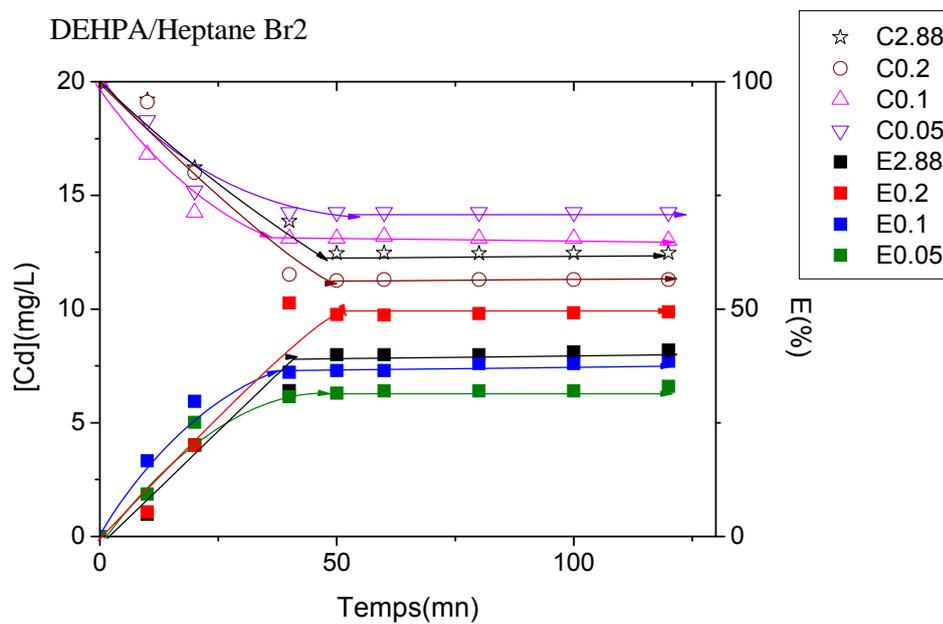
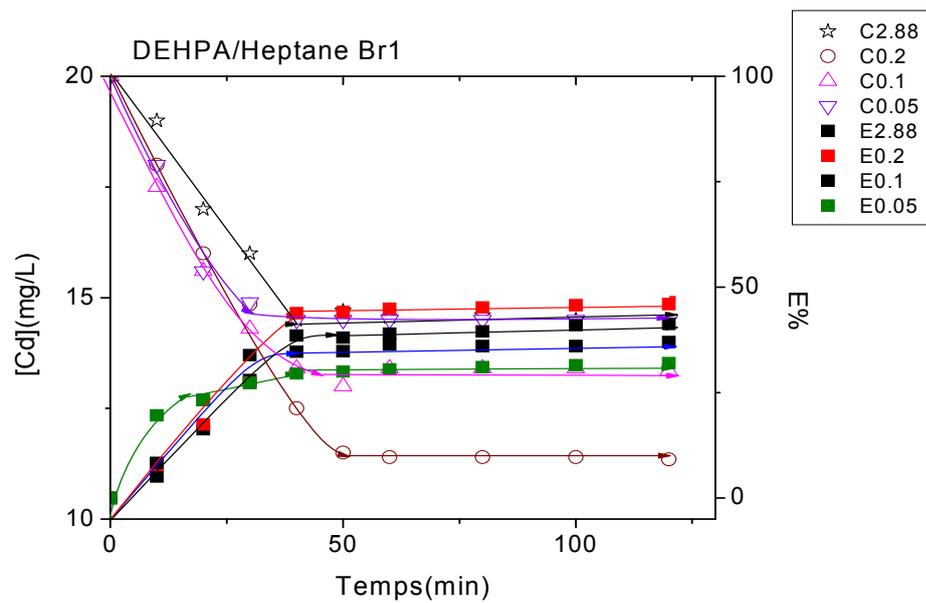


Figure5-24:Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par les systèmes Br1/DEHPA/ Heptane et Br2/DEHPA/Heptane ( $V=10$  ml)

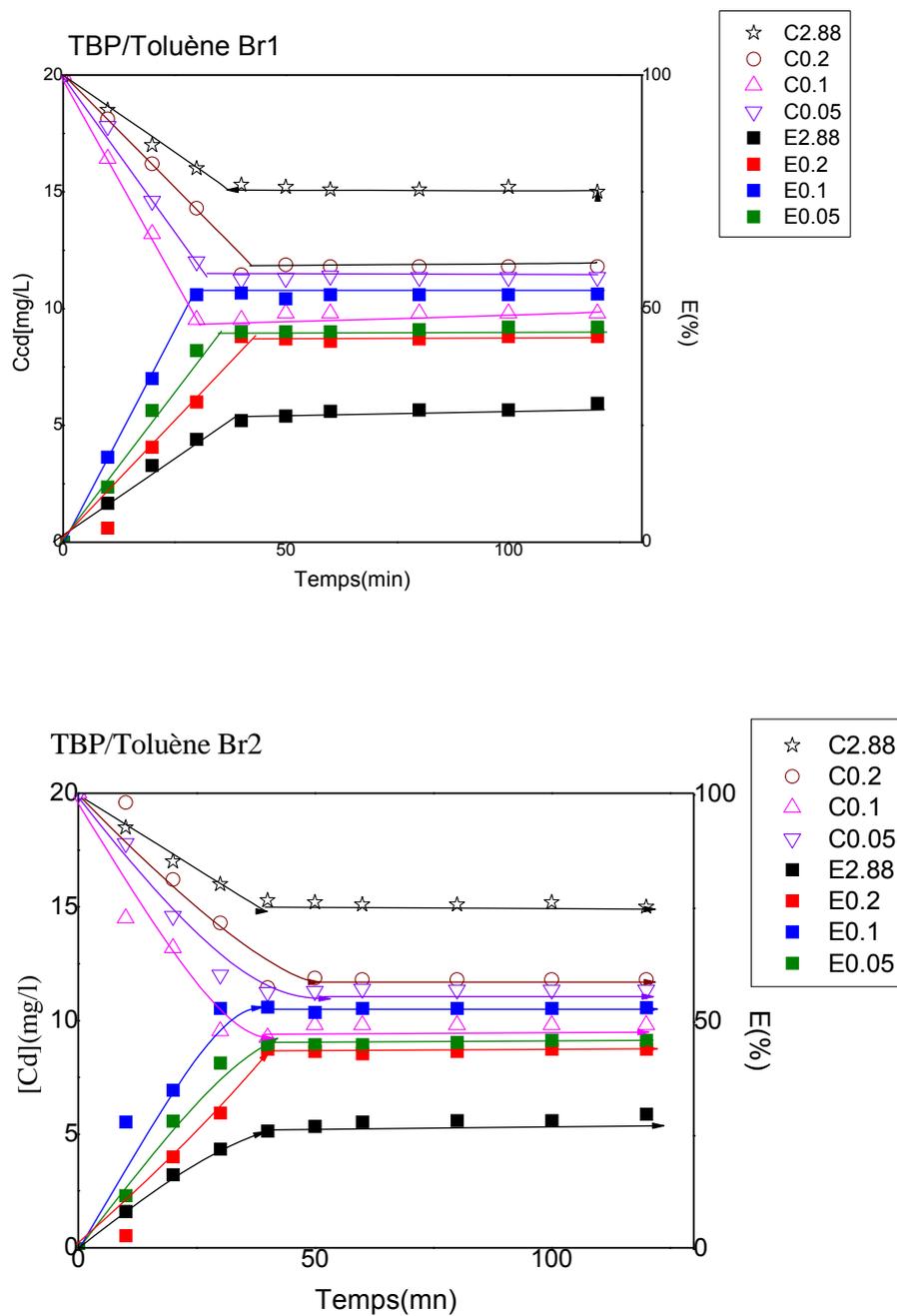


Figure5-25: Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par les systèmes Br1/TBP/ Toluène et Br2/DEHPA/ Toluène ( $V=100$  ml)

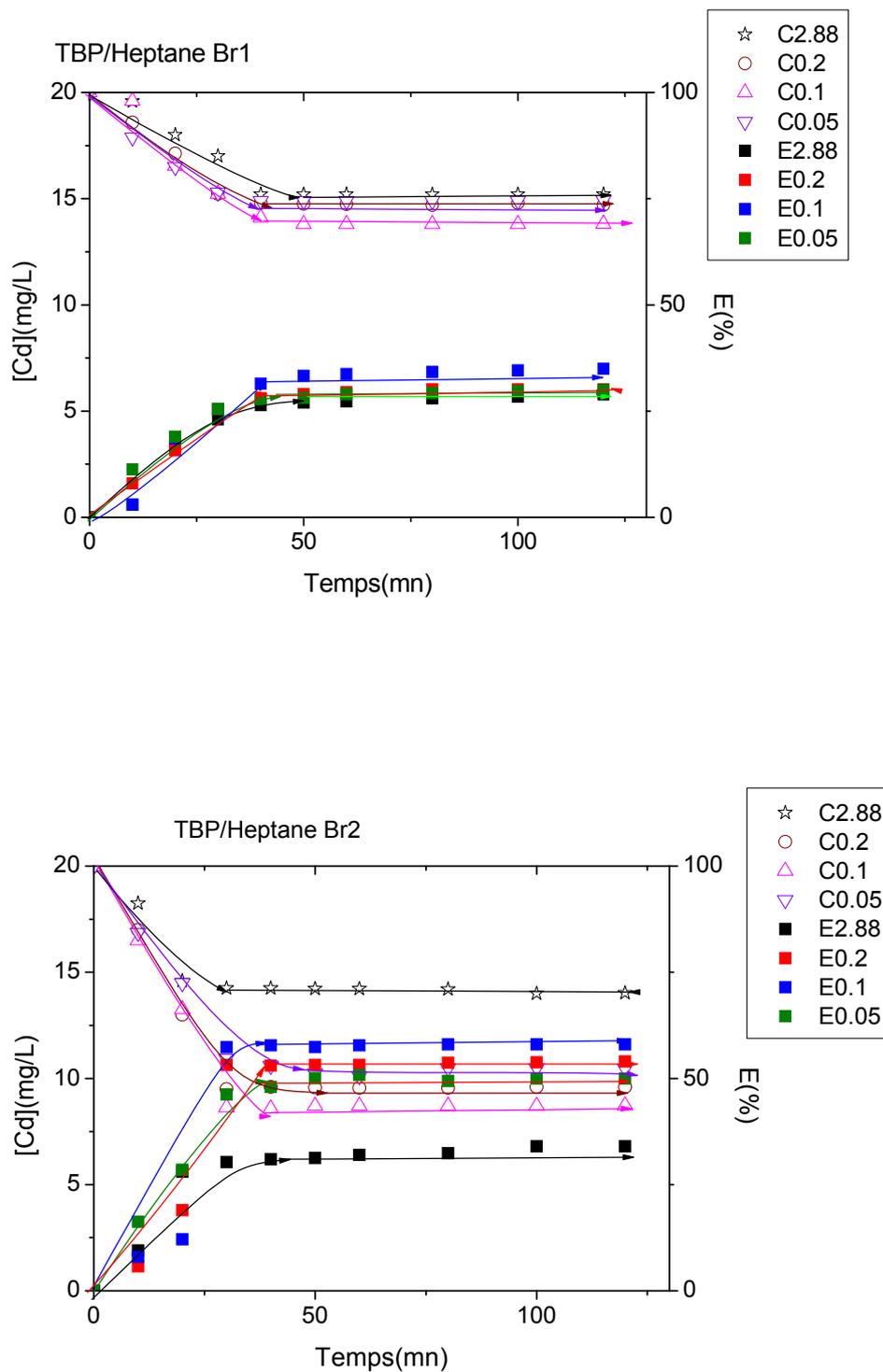


Figure5-26: Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par les systèmes

Br1/TBP/ Heptane et Br2/DEHPA/ Heptane ( $V=100$  ml)

## Kérosène

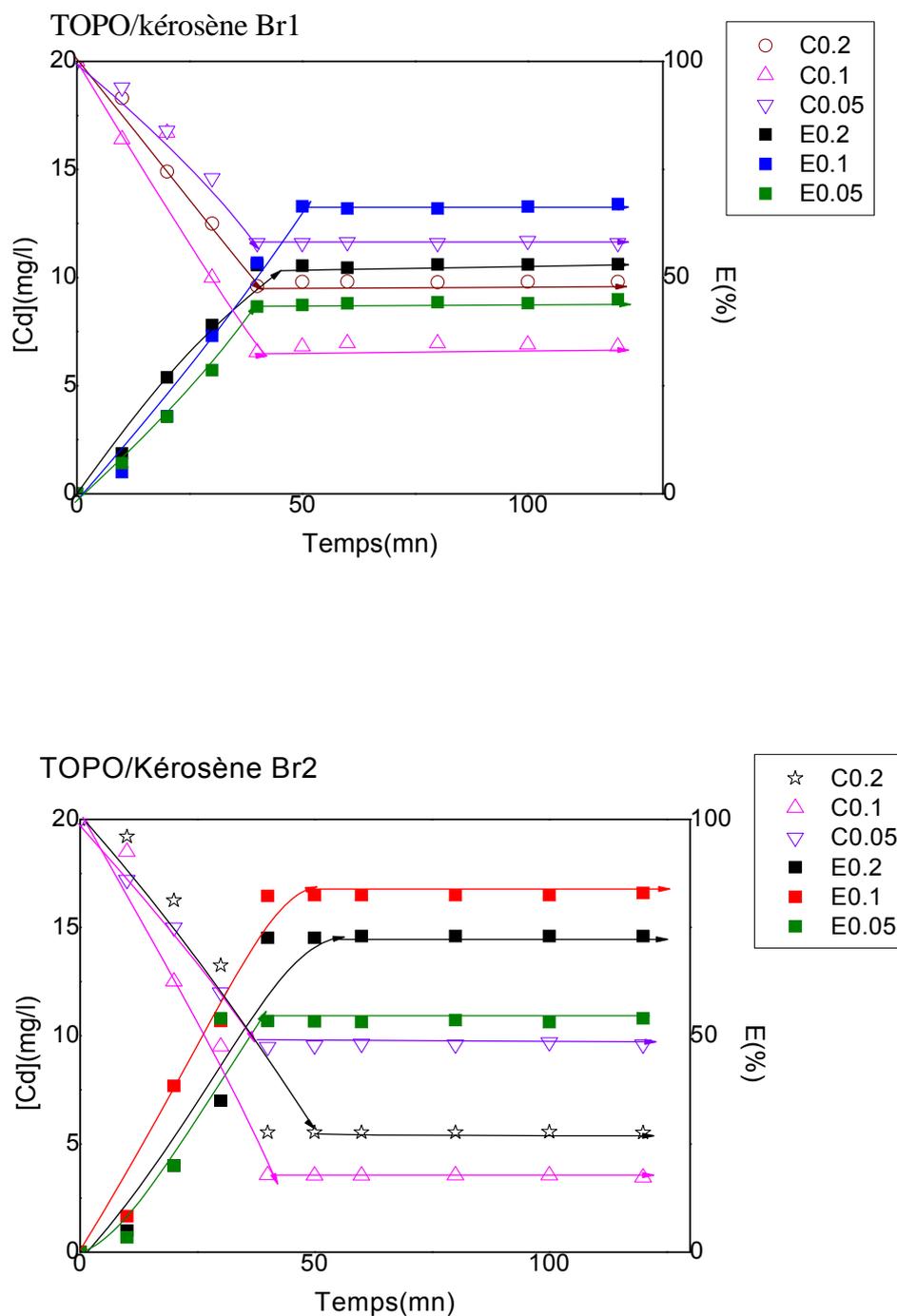


Figure5-27 Cinétique et rendement d'extraction des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par les systèmes  
Br1/TOPO/ Kérosène et Br2/ TOPO/ Kérosène ( $V=100$  ml)

## 5.6. Comparaison des deux méthodes d'extraction liquide-liquide et liquide-gel

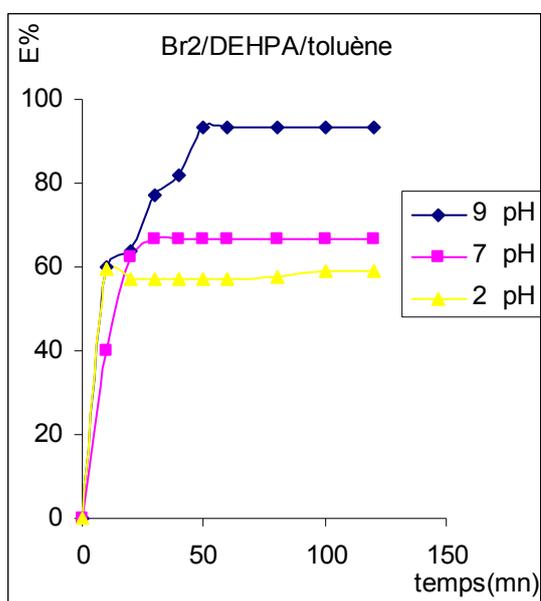


Figure 5.28 : Rendement d'extraction liquide-gel du cadmium dans le cas du système Br<sub>2</sub>/DEHPA/Toluène

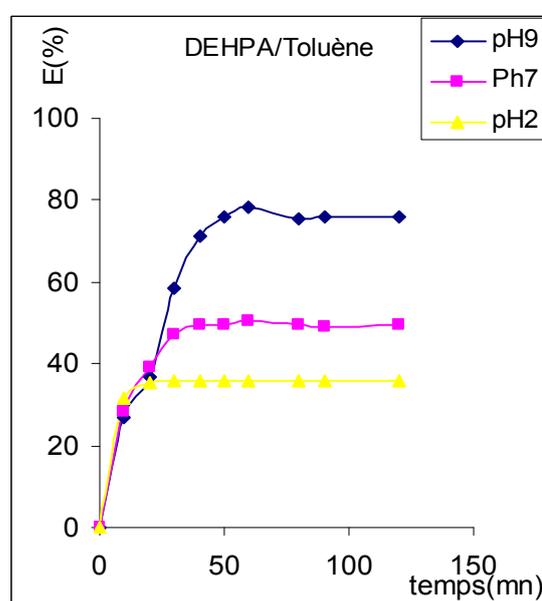


Figure 5.12 : Rendement d'extraction liquide/liquide du cadmium

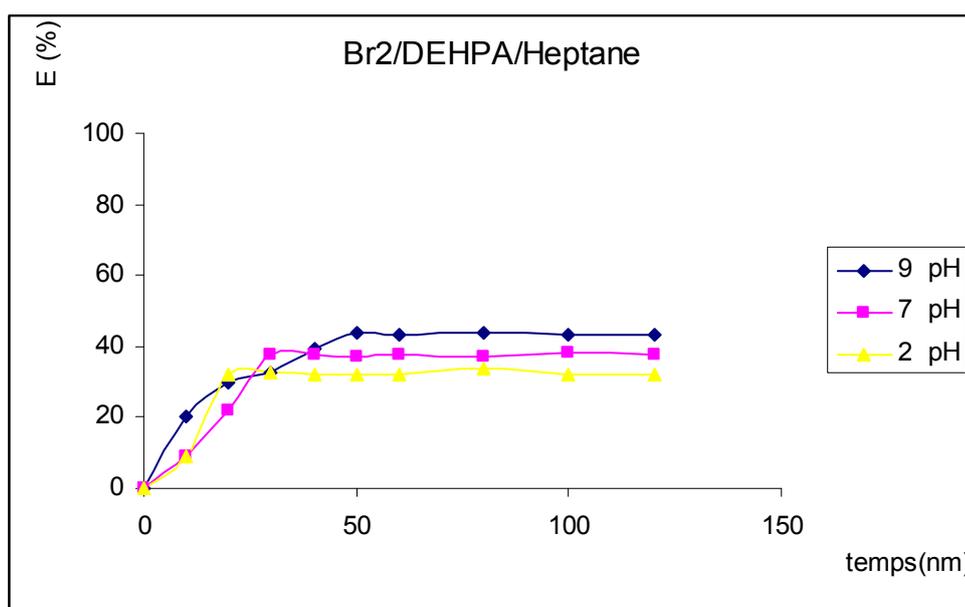


Figure 5.29 : Extraction liquide-gel du cadmium dans le cas du système Br<sub>2</sub>/DEHPA/Heptane

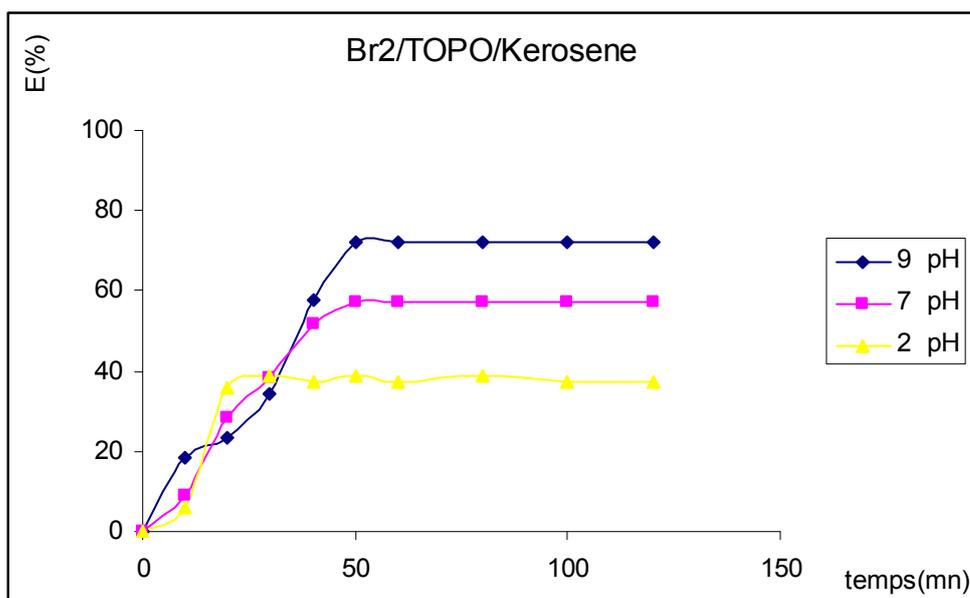


Figure 5.30 : extraction liquide-gel du cadmium dans le cas du système Br2/TOPO/Kérosène

L'étude du rendement d'extraction aux pH considérés (2 ; 7 et 9) illustrées par figure 5 -28-30, montre d'une part que l'augmentation du pH est proportionnelle à l'augmentation du rendement de l'extraction, (chaque fois que le pH augmente le rendement augmente) d'autre part ; l'équilibre d'extraction est atteint plus rapidement en milieu acide, qu'en milieu basique. A titre d'exemple pour un pH égal à 2 l'équilibre est obtenu au bout (10 mn) et le rendement égal (57%) alors que pour un pH 9, l'équilibre est observé à (60 mn) avec un rendement (93%), dans le cas du système Br2/DEHPA/Toluène

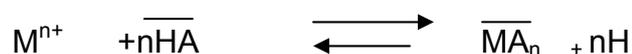
La comparaison des deux procédés d'extractions liquide-liquide et liquide-gel a permis de constater que les meilleurs rendements d'extraction correspondent à l'extraction liquide-gel ; En effet, on a obtenu un rendement égale à 93% et 78% dans le cas Br2/DEHPA/Toluène et DEHPA/Toluène (figure 5 -12et figure 5 -28) et 72% et 52% dans le cas Br2/TOPO/Kérosène et TOPO/Kérosène (figure 5 -14et figure 5 -30) (à pH 9).

### 5.7. Étude thermodynamique de l'extraction liquide –gel

Afin de déterminer les différents complexes de cadmium pouvant se former au cours de l'extraction liquide –gel, nous avons tracé les variations du logarithme du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant ; on a trouvé :

#### 5-7-1 : nature du complexe extrait dans le cas des extractants acides

L'extraction par les extractants acides se produit selon le mécanisme suivant :



Expression de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\overline{MA_n}][H]^n}{[M^{n+}][HA]^n}$$

Le logarithme de la constante d'équilibre nous donne:

$$\log K = n \cdot \text{pH} + n \log[\overline{HA}] - \log D$$

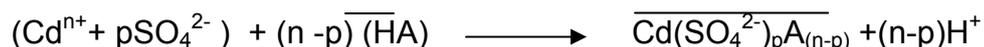
$$\text{D'où} \quad \log D = \log K + n \cdot \text{pH} + n \cdot \log[\overline{HA}]$$

D'après cette expression, il est possible d'avoir une idée sur la formule du complexe extrait. En effet, le coefficient n donne le nombre de molécules d'extractant mis en jeu est la pente de  $\log D = f(\log[\overline{HA}])$  à pH constant



L'étude de la courbes  $\log D = f(\text{pH})$  permet de déterminer le nombre de protons échangés.

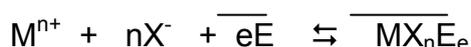
Si les deux pentes sont différentes, cela veut dire que nous obtenons un complexe mixte de forme  $MX_pA_{n-p}$



On considère dans le cas de l'acide DEHPA, la concentration en  $\text{H}^+$  est produite par la dissociation d'un monoacide

### 5.7.2. Nature du complexe extrait dans le cas des extractants neutre

Dans ce cas la complexation se fait par solvatation, l'équation s'écrit comme suit :



Le coefficient de distribution sous forme logarithmique, s'écrit :

$$\log D = \log K + n \cdot \log[\text{X}^-] + e \cdot \log[\overline{\text{E}}]$$

La pente de la courbe  $\log D = f(\log[\overline{\text{E}}])$ , c'est le coefficient  $n$ .



### Résultats :

En se basant uniquement sur les pentes obtenues, on peut proposer ces différents complexes

1) TOPO/Kérosène:

Br2 : pente  $\approx 2$  donc le complexe probablement formé :  
 $\text{Cd}(\text{TOPO})_2$

Br1 : pente  $\approx 1$  donc le complexe formé :  $\text{Cd}(\text{SO}_4^{2-})\text{TOPO}$

2) TBP/Toluène

Br2 : pente  $\approx 1$  donc le complexe formé :  $\text{Cd}(\text{SO}_4^{2-})\text{TBP}$

Br1 : pente  $\approx 1$  donc le complexe formé :  $\text{Cd}(\text{SO}_4^{2-})\text{TBP}$

3) TBP/Heptane

Br2 : pente  $\approx 1$  donc le complexe formé :  $\text{Cd}(\text{SO}_4^{2-})\text{TBP}$

Br1 : pente  $\approx 0.6$  donc le complexe formé :  $\text{Cd}(\text{SO}_4^{2-})_{0.6}\text{TBP}_{1.4}$

#### 4) DEHPA/Toluène

La variation de  $\log D$  en fonction de  $\log [\text{pH}]$  à concentration constante d'extractant (0.2M) dans le cas du système DEHPA/toluène, la pente est presque nulle et cela pour les deux membranes (pente presque égale à 0.3 figure 5.32).

BR2 : pente  $\approx 2$  donc le complexe forme ;  $\text{Cd}(\text{DEHPA})_2$

BR1 : pente  $\approx 1$  pour un pH constant ;  $p=1$  et pour une concentration de l'extractant constante, la pente est presque nulle. Les pentes sont donc différentes et  $(n-p)=1$  donc le complexe formé est probablement du type  $\text{Cd}(\text{SO}_4^{2-})\text{DEHPA}$ .

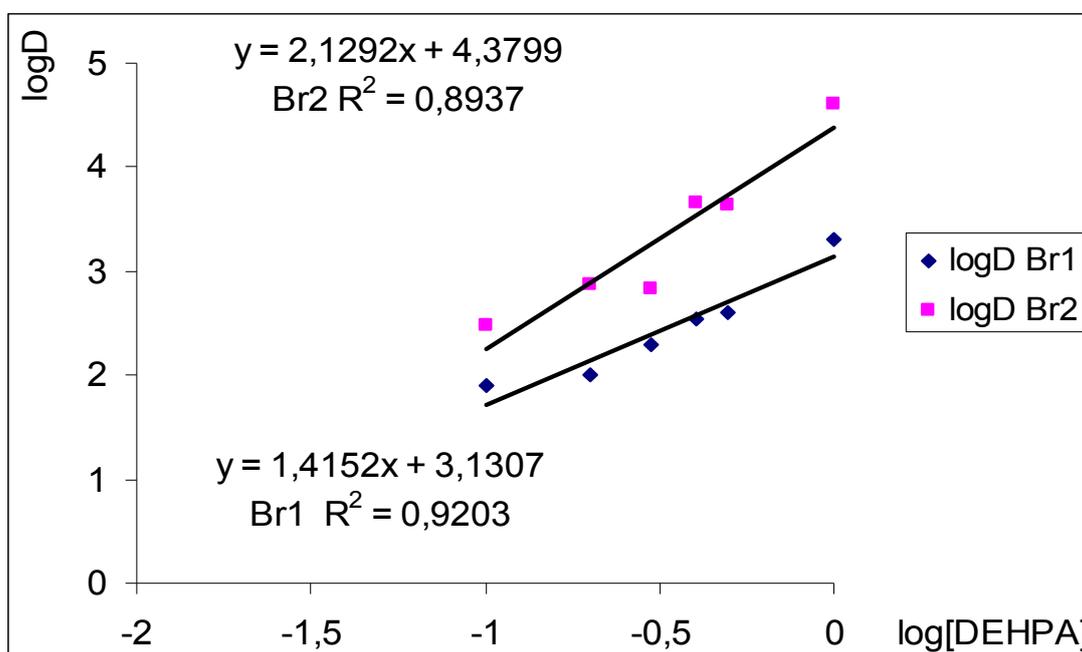


Figure 5.31: Variation de  $\log D$  en fonction de  $\log [\text{DEHPA}]$  à pH constant dans le cas du système DEHPA/toluène

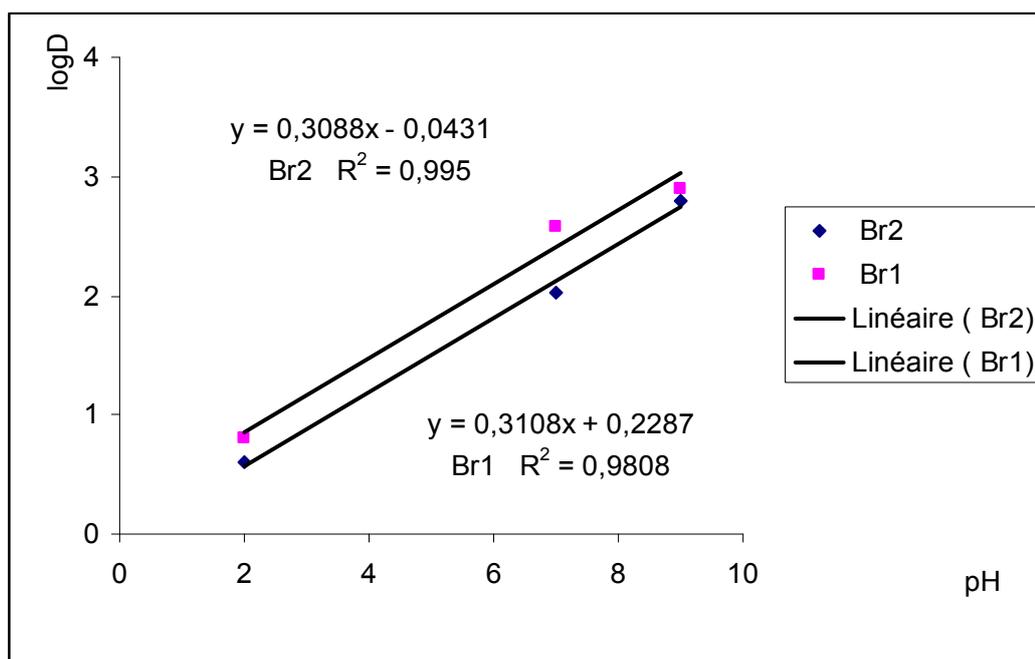


Figure 5.32 : Variation de  $\log D$  en fonction de  $\log [\text{pH}]$  à concentration constante d'extractant (0,2M) dans le cas du système DEHPA/Toluène

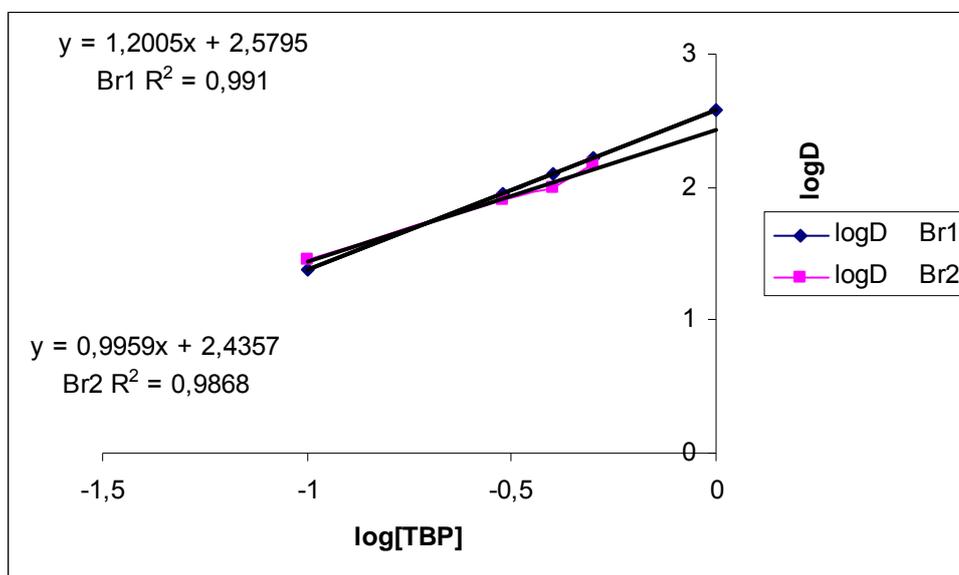


Figure 5.33 : Variation de  $\log D$  en fonction de  $\log [\text{TBP}]$  à pH constant dans le cas du système TBP/Toluène

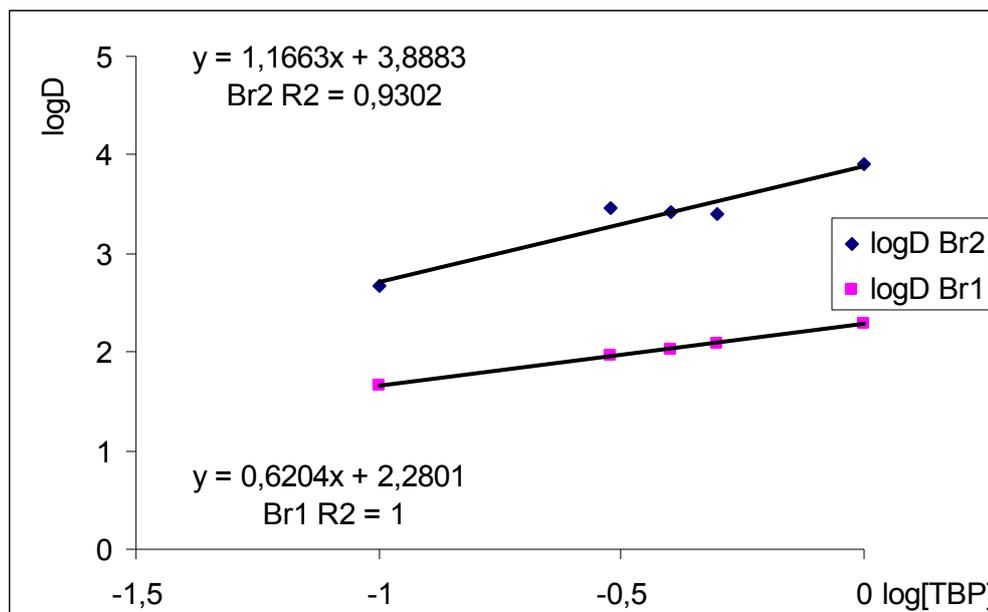


Figure 5.34 : Variation de  $\log D$  en fonction de  $\log [TBP]$  à pH constant dans le cas du système TBP/Heptane

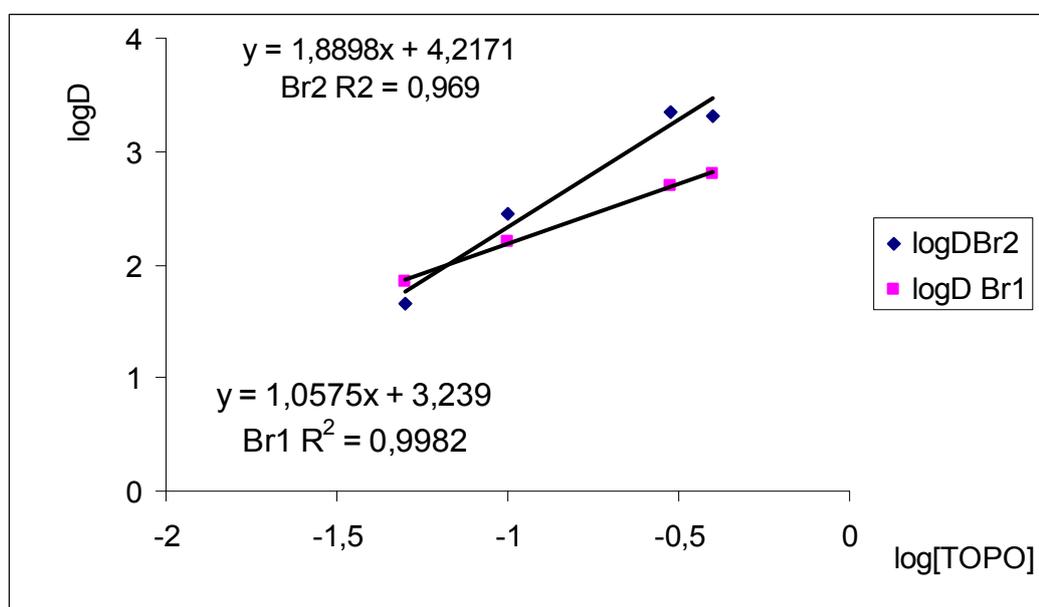


Figure 5.35 : Variation de  $\log D$  en fonction de  $\log [TOPO]$  à pH constant dans le cas du système TOPO/Kérosène

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude a montré que les polymères réticulés peuvent être utilisés comme support de solvant d'extraction.

Le taux de gonflement dépend du degré de réticulation, donc du nombre de nœuds entre les réseaux macromoléculaires du polymère. L'augmentation du degré de réticulation s'accompagne d'une augmentation du taux de gonflement ; mais il y a toujours une limite; si le polymère est très réticulé, ce dernier devient dur ; le solvant ne pourra pas pénétrer à l'intérieur.

Dans le cas des solvants purs, nous avons remarqué que le taux de gonflement augmente avec la structure moléculaire du solvant. Ainsi, avec des structures linéaires et simple telle que l'hexane et l'heptane, on a un faible taux par rapport a ceux obtenus avec le kérosène et toluène.

Br2 étant plus réticulés que Br1, ce dernier offre moins de sites susceptibles de retenir les formes ramifiées.

Avec le chloroforme on a le plus grands taux de gonflement ; sachant que le chloroforme est considère comme l'un des meilleurs solubilisant des polymères.

Dans le cas de gonflement polymère/extractant/diluant, hormis le toluène, on a observé des gonflements comparables de Br1 et Br2 pour les concentrations 0,2 M et 2,88 M pour tous les solvants utilisés.

Par ailleurs, on a remarqué que l'effet des solvants sur le gonflement est plus élevé lorsque la concentration de l'extractant est faible.

Cependant, lorsque la concentration de l'extractant devient très importante, c'est le pouvoir de l'extractant qui est dominant sur le gonflement.

Pour les systèmes Br1/chloroforme et Br2/chloroforme, on remarque qu'il y a gonflement maximum suivi d'un relargage.

Le diluant joue un rôle important, une forte interaction avec l'extractant qui peut se traduire par une modification de la solubilité de l'extractant dans les différentes phases. Il influe fortement sur les caractéristiques du système à étudier. Parfois, le polymère en gonflant absorbe préférentiellement le diluant par rapport à l'extractant.

Nous avons choisi, pour la suite de notre travail, les systèmes qui ont présenté une bonne pénétration de l'extractant pour étudier "l'extraction d'ions métalliques".

Les meilleurs taux de pénétration de l'extractant dans les polymères sont les suivants :

1. Br1 ; Br2/DEHPA/Toluène et Br1 ; Br2/DEHPA/Heptane
2. Br1 ; Br2/TBP/Toluène et Br1 ; Br2/TBP/Heptane
3. Br1/TOPO/Kérosène et Br2/TOPO/Kérosène

L'étude cinétique de l'extraction liquide –liquide nous a permis de fixer le pH à 9 pour avoir un bon rendement d'extraction.

La détermination du PZC des deux polymères nous a permis de déduire que la diminution de la quantité de cadmium se fait par complexation avec les extractants.

L'étude cinétique d'extraction du cadmium par ces membranes-gels montre que :

- L'équilibre est atteint au bout de 30 à 60 minutes environ. il est plus rapide en milieu acide qu'en milieu basique.
- Par ailleurs, à pH 9, le rendement est important (93%) par rapport aux pH acides.
- Les rendements restent presque constants pour différents volumes traités.
- Le meilleur système du point de vue rendement est ; Br2/ DEHPA / toluène.

Le cadmium est mieux concentré avec Le polymère le plus réticulé. Les facteurs de concentration sont des fois multipliés par 10 à 100 quand on passe de 10ml à 100ml de solution aqueuse.

L'aspect thermodynamique de l'extraction liquide-gel de cadmium en présence de différents extractants a été examiné. Ainsi, nous avons observé la formation de plusieurs complexes avec l'ensemble des complexants considérés

L'utilisation des membranes-gels permet de traiter de grands volumes de phases aqueuses avec de faibles quantités de gel sans problème de séparation de phases. Ceci présente une possibilité intéressante pour la concentration d'espèces métalliques.

## Annexe A

### Traitement du kérosène

Le kérosène figure parmi les diluants usuels à bon marché. Pour être utilisable, un diluant doit présenter un certain nombre de critères, y compris l'inertie chimique.

En pétrochimie, le kérosène constitue une fraction riche en produits insaturés (doubles et triples liaisons) et plus spécialement des produits aromatiques pouvant donner lieu à des réactions d'additions.

Dans une opération d'extraction liquide-liquide et liquide-gel, le kérosène brut provenant directement des raffineries est impropre à l'emploi. En contact des solutions aqueuses, il peut donner lieu à des réactions secondaires dites "parasites" et provoquer des perturbations indésirables. C'est pourquoi, avant tout emploi, nous devons prendre la précaution de traiter le kérosène avec un réactif chimique pouvant neutraliser la presque totalité des produits insaturés qui interfèrent avec les produits en place.

Le traitement consiste à mettre le kérosène en contact de l'acide sulfurique concentré ou de son homologue l'oléum ( $H_2SO_4$ ,  $SO_3$ ) plus agressif vis-à-vis des produits aromatiques. Cette opération est effectuée dans une enceinte agitée et close pour éviter le dégagement des vapeurs nocifs. Après sulfonation, le kérosène débarrassé de ses produits d'addition est de nouveau traité avec une solution alcaline de carbonate de sodium à 5% pour neutraliser l'acidité excédentaire qui subsiste encore. Enfin, la phase organique recueillie est de nouveau lavée plusieurs fois avec l'eau déminéralisée jusqu'à ce que l'eau récupérée après lavage ait un pH égale au pH de l'eau déminéralisée. Ainsi le kérosène récupère doit être apte à l'utilisation.

Pour s'assurer de l'élimination des insaturations, on doit passer par l'analyse infrarouge avant et après purification [67].

Le kérosène utilisé provient de la raffinerie de Baraki (Alger).

On a traité 1 litre de kérosène avec 0,5 litre d'acide sulfurique pur (rapport 2/1, 2 volume phase organique / volume phase aqueuse) sous agitation pendant une durée d'une heure [67].

#### Détermination de la densité du kérosène

Pour déterminer expérimentalement la densité on utilise la méthode du pycnomètre.

On prend un pycnomètre de 50 ml vide et sec ; on le pèse puis on le remplit de kérosène. On le met dans un bain thermostaté à 25°C pendant 30 minutes, puis on le pèse. On refait la même chose avec l'eau distillée [68].

Soit : M, masse du pycnomètre plein avec du kérosène

M, masse du pycnomètre vide

$m_1$  masse du pycnomètre plein d'eau distillée :

$$d = \frac{M - m}{m_1 - m}$$

D'où  $d = 0,82$

#### Détermination de la température d'ébullition du kérosène

On injecte, à l'aide d'une seringue une petite quantité de kérosène dans un tube capillaire et à l'aide d'un ébulliomètre de type (BURN 500), on note la température d'ébullition :  $T=245^{\circ}\text{C}$

#### Détermination de masse molaire du kérosène

Pour déterminer la masse molaire du kérosène traité on va utiliser la corrélation.

D'après le projet ASPEN (1977), cette dernière ne fait intervenir que la température d'ébullition [69,70] :

$$M = \exp(0.001423T_{eb} + 3.6444)$$

$$M = 142 \text{ g}$$

La masse molaire du kérosène est de 142g.

## Annexe B

## Courbes d'étalonnages

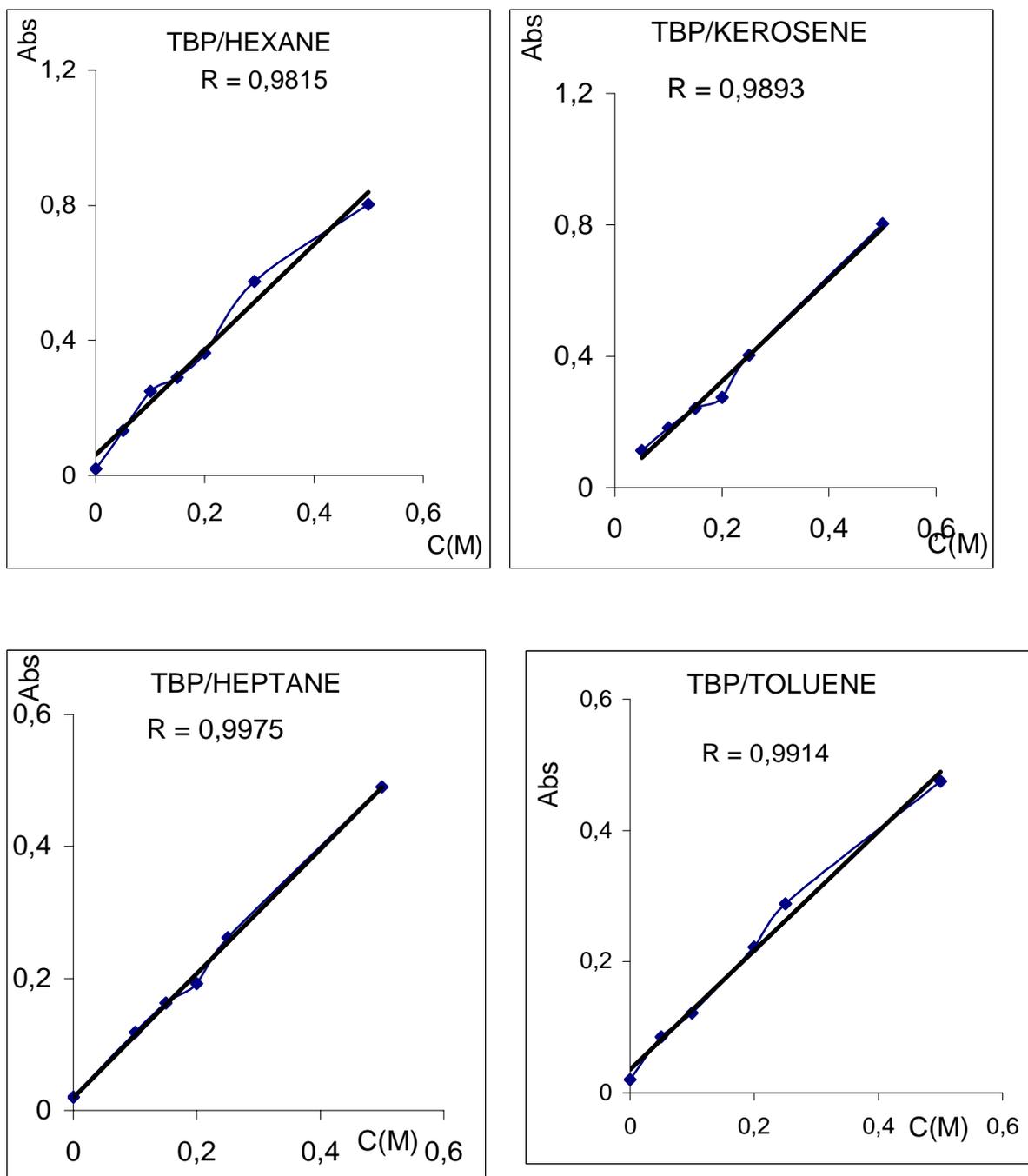


Figure B. 1: courbe d'étalonnage de TBP/solvants

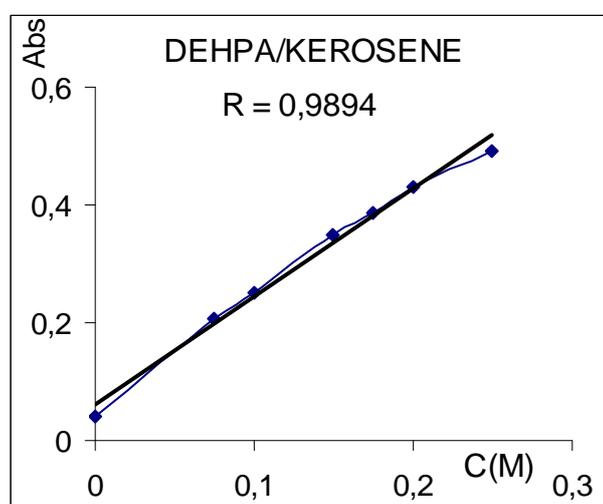
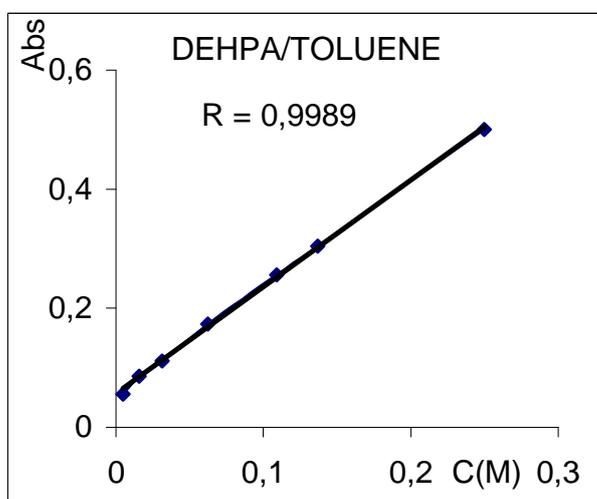
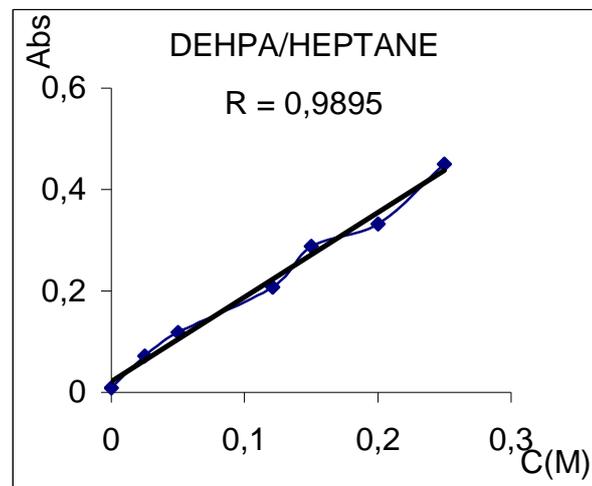
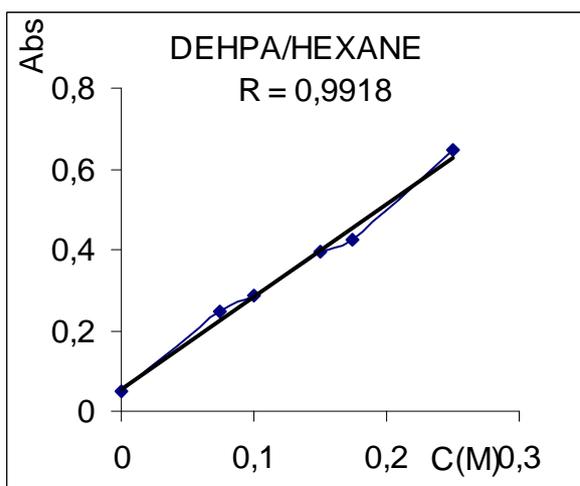


Figure B.2 : Courbes d'étalonnage de DEHPA/solvants

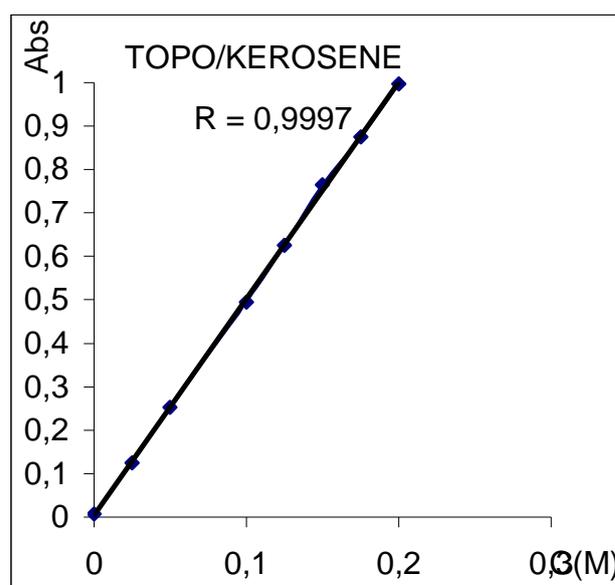
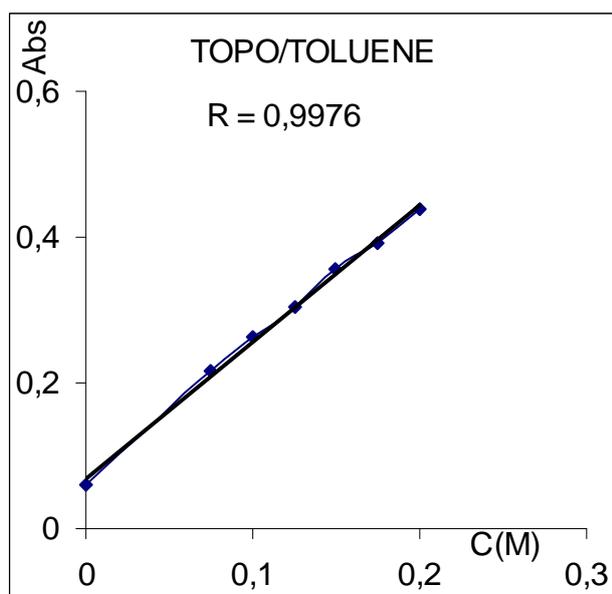
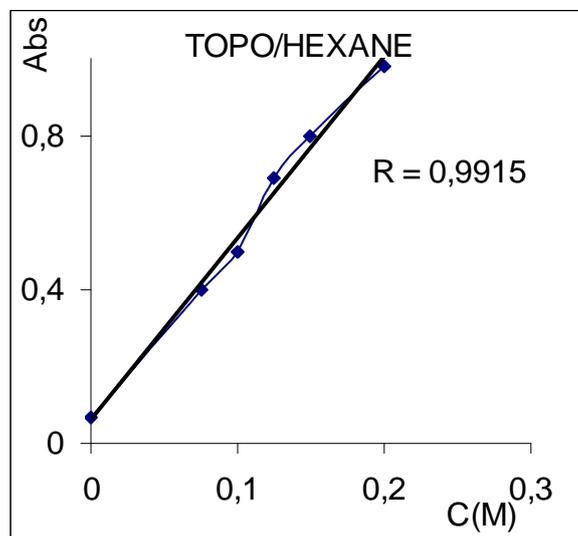
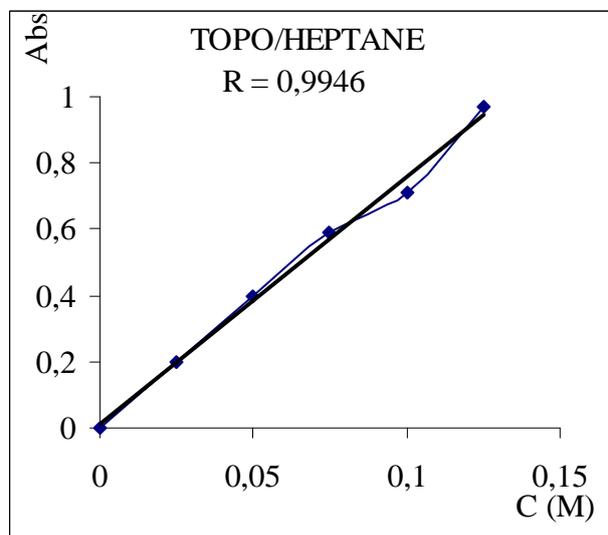


Figure B.3 : Courbes d'étalonnage de TOPO/solvants

## Annexe C

### Dosage du cadmium par colorimétrie

Cette méthode de dosage est utilisée lorsque la concentration de cadmium est de quelques ppm. [68, 71,72].

Le cadmium réagit sous certaines conditions avec la dithizone en donnant une coloration rouge extractible par le chloroforme.

#### Réactifs :

- Solution de dithizone dans le chloroforme ; on prend 200 mg dans un litre de chloroforme et à partir de cette solution on prend 50 ml qu'on complète jusqu'à 1l. Cette solution sera utilisée pour la suite.
- Solution de tartrate de sodium et de potassium 10 g dans 100 g d'eau distillée.
- Solution de 2,5N de NaOH.

#### Courbe d'étalonnage

On prépare une solution mère de cadmium 10 ppm ; pour cela on prend 22,8 mg de sulfate de cadmium ( $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) dans 1 litre d'eau distillée, et à partir de cette solution on prépare les différentes dilutions.

Dans une série d'ampoules à décanter, on introduit les 10 ml de solution de cadmium plus 20 ml de NaOH, 5ml de tartrate de sodium et de potassium et 20 ml de solution de dithizone. Bien boucher, les ampoules sont agitées quelques minutes en prenant soin d'ouvrir le robinet de temps en temps pour permettre à la pression de s'équilibrer. Après décantation, la partie inférieure (phase organique) qui s'est colorée en rouge est récupérée puis analysée en spectrophotométrie visible à 517 nm.

#### Remarque

Toute fois ,cette courbe d'étalonnage a été établie suivant le mode opératoire cité précédemment en prenant 5ml de solution de cadmium à (10ppm) ; au lieu de 10ml en raison d'un manque de réactif (le chloroforme).

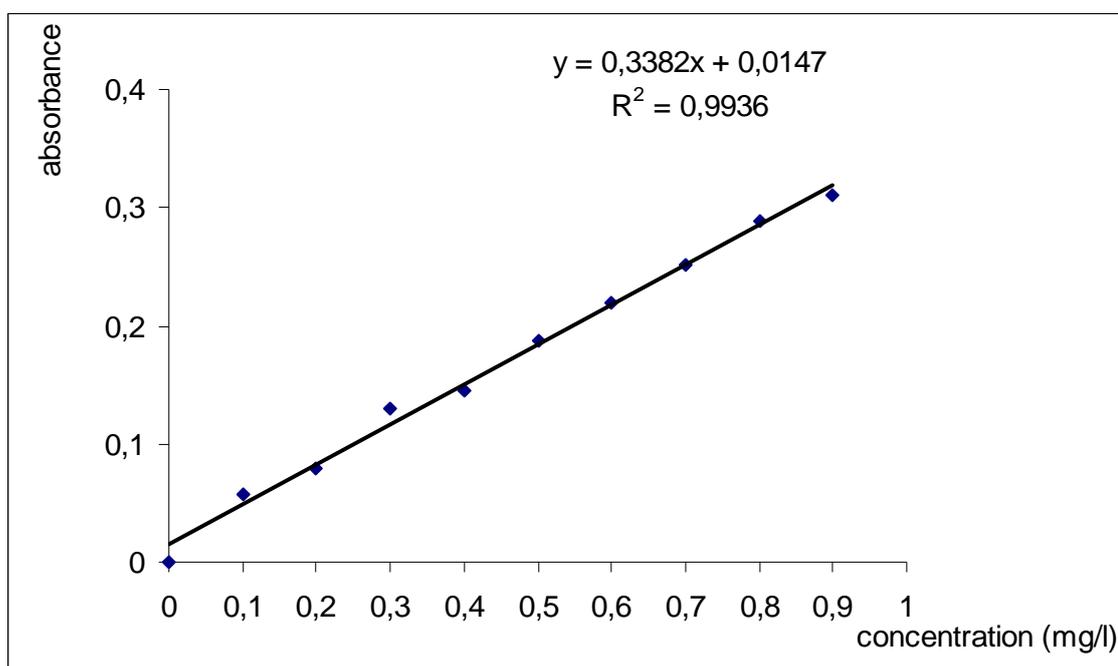


Figure C.3 : Courbe d'étalonnage du cadmium.

### Rendements et facteurs de concentration

Tableau D.1 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système DEHPA/Toluène pour V=10ml

|     | [DEHPA] (M) | [Cd] <sub>gel</sub> (mg/l) | E(%) | F.C   |
|-----|-------------|----------------------------|------|-------|
| Br1 | 2,88        | 2270                       | 55   | 113,5 |
|     | 0,2         | 800                        | 63   | 40    |
|     | 0,1         | 624                        | 59   | 31,2  |
|     | 0,05        | 529                        | 55   | 26,45 |
| Br2 | 2,88        | 1200                       | 68   | 60    |
|     | 0,2         | 972                        | 93   | 48,6  |
|     | 0,1         | 760                        | 47   | 38    |
|     | 0,05        | 820                        | 84   | 41    |

Tableau D.2 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système DEHPA/ heptane pour V=10ml

|     | [DEHPA] (M) | [Cd] <sub>gel</sub> (mg/l) | E(%) | F.C   |
|-----|-------------|----------------------------|------|-------|
| Br1 | 2,88        | 820                        | 32   | 41    |
|     | 0,2         | 684                        | 38   | 34,2  |
|     | 0,1         | 779                        | 41   | 38,95 |
|     | 0,05        | 722                        | 33   | 36,1  |
| Br2 | 2,88        | 1170                       | 41   | 58,5  |
|     | 0,2         | 991                        | 46   | 49,55 |
|     | 0,1         | 860                        | 38   | 43    |
|     | 0,05        | 822                        | 32   | 41,1  |

Tableau D.3 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système TBP/ Toluène pour V=10ml

|     | [TBP] (M) | [Cd] <sub>gel</sub> (mg/l) | E(%) | F.C   |
|-----|-----------|----------------------------|------|-------|
| Br1 | 2,88      | 711                        | 37   | 33,55 |
|     | 0,2       | 234                        | 41   | 11,7  |
|     | 0,1       | 315                        | 46   | 15,75 |
|     | 0,05      | 120                        | 33   | 6     |
| Br2 | 2,88      | 705                        | 29   | 35,25 |
|     | 0,2       | 191                        | 41   | 9,55  |
|     | 0,1       | 242                        | 51   | 12,1  |
|     | 0,05      | 202                        | 48   | 10,1  |

Tableau D.4 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système

TBP/ heptane pour V=10ml

|     | [TBP] (M) | [Cd] <sub>gel</sub> (mg/l) | E(%) | F.C   |
|-----|-----------|----------------------------|------|-------|
| Br1 | 2,88      | 554                        | 30   | 27,7  |
|     | 0,2       | 527                        | 30   | 26,35 |
|     | 0,1       | 638                        | 34   | 31,9  |
|     | 0,05      | 779                        | 29   | 39    |
| Br2 | 2,88      | 1570                       | 36   | 78,5  |
|     | 0,2       | 2800                       | 55   | 140   |
|     | 0,1       | 3872                       | 60   | 193,6 |
|     | 0,05      | 2970                       | 33   | 148,5 |

Tableau D.5 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système TOPO/Kérosène pour V=10ml

|     | [TOPO] (M) | [Cd] <sub>gel</sub> mg/l | E(%) | F.C   |
|-----|------------|--------------------------|------|-------|
| Br1 |            |                          |      |       |
|     | 0,2        | 666                      | 54   | 33,3  |
|     | 0,1        | 1056                     | 66   | 52,8  |
|     | 0,05       | 805                      | 46   | 40,25 |
| Br2 |            |                          |      |       |
|     | 0,2        | 842                      | 72   | 42,1  |
|     | 0,1        | 1008                     | 82   | 50,8  |
|     | 0,05       | 426                      | 55   | 21,3  |

Tableau D.6 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système DEHPA/Toluène pour V=100ml

|     | [DEHPA] (M) | [Cd] <sub>gel</sub> (mg/l) | E(%) | F.C    |
|-----|-------------|----------------------------|------|--------|
| Br1 | 2,88        | 58322                      | 56   | 2916   |
|     | 0,2         | 6405                       | 62   | 320    |
|     | 0,1         | 4205                       | 57   | 210    |
|     | 0,05        | 6120                       | 56   | 306    |
| Br2 | 2,88        | 69060                      | 67   | 3453   |
|     | 0,2         | 9181                       | 91   | 459    |
|     | 0,1         | 7115                       | 88   | 355,75 |
|     | 0,05        | 8028                       | 83   | 401,3  |

Tableau D.7 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système  
DEHPA/heptane pour V=100ml

|     | [DEHPA] (M) | [Cd] <sub>gel</sub> (mg/l) | E(%) | F.C    |
|-----|-------------|----------------------------|------|--------|
| Br1 | 2,88        | 8506                       | 41   | 425,3  |
|     | 0,2         | 8059                       | 46   | 403    |
|     | 0,1         | 5234                       | 37   | 261,7  |
|     | 0,05        | 6186                       | 32   | 309,3  |
| Br2 | 2,88        | 10826                      | 41   | 541,3  |
|     | 0,2         | 11431                      | 49   | 571,5  |
|     | 0,1         | 9057                       | 38   | 452,85 |
|     | 0,05        | 7023                       | 48   | 351,15 |

Tableau D.8 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système  
TBP/Toluène pour V=100ml

|     | [TBP] (M) | [Cd] <sub>gel</sub> (mg/l) | E(%) | F.C    |
|-----|-----------|----------------------------|------|--------|
| Br1 | 2,88      | 6249                       | 36   | 312,45 |
|     | 0,2       | 2580                       | 40   | 129    |
|     | 0,1       | 2616                       | 45   | 131    |
|     | 0,05      | 1261                       | 35   | 63,05  |
| Br2 | 2,88      | 7055                       | 30   | 352,75 |
|     | 0,2       | 2013                       | 44   | 100,65 |
|     | 0,1       | 2446                       | 53   | 122,3  |
|     | 0,05      | 1934                       | 46   | 96,7   |

Tableau D.9 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système  
TBP/heptane pour V=100ml

|     | [TBP]M | [Cd] <sub>gel</sub> mg/l | E(%) | f,C    |
|-----|--------|--------------------------|------|--------|
| Br1 | 2,88   | 5410                     | 29   | 270,5  |
|     | 0,2    | 5174                     | 31   | 258,7  |
|     | 0,1    | 6277                     | 35   | 314    |
|     | 0,05   | 7196                     | 30   | 360    |
| Br2 | 2,88   | 14465                    | 34   | 723,25 |
|     | 0,2    | 24486                    | 53   | 1224   |
|     | 0,1    | 28704                    | 58   | 1435   |
|     | 0,05   | 32725                    | 50   | 1636   |

Tableau D.10 : Rendements et facteurs de concentration obtenus par le système TOPO/Kérosène pour  $V=100\text{ml}$

|     | [TOPO] (M) | [Cd] <sub>gel</sub> (mg/l) | E(%) | F.C |
|-----|------------|----------------------------|------|-----|
| Br1 |            |                            |      |     |
|     | 0,2        | 6261                       | 53   | 313 |
|     | 0,1        | 9658                       | 67   | 483 |
|     | 0,05       | 7154                       | 45   | 358 |
| Br2 |            |                            |      |     |
|     | 0,2        | 8004                       | 73   | 400 |
|     | 0,1        | 9580                       | 83   | 479 |
|     | 0,05       | 4023                       | 54   | 201 |

## APPENDICE .E

## Courbes de rendement d'extraction liquide-gel à différents pH

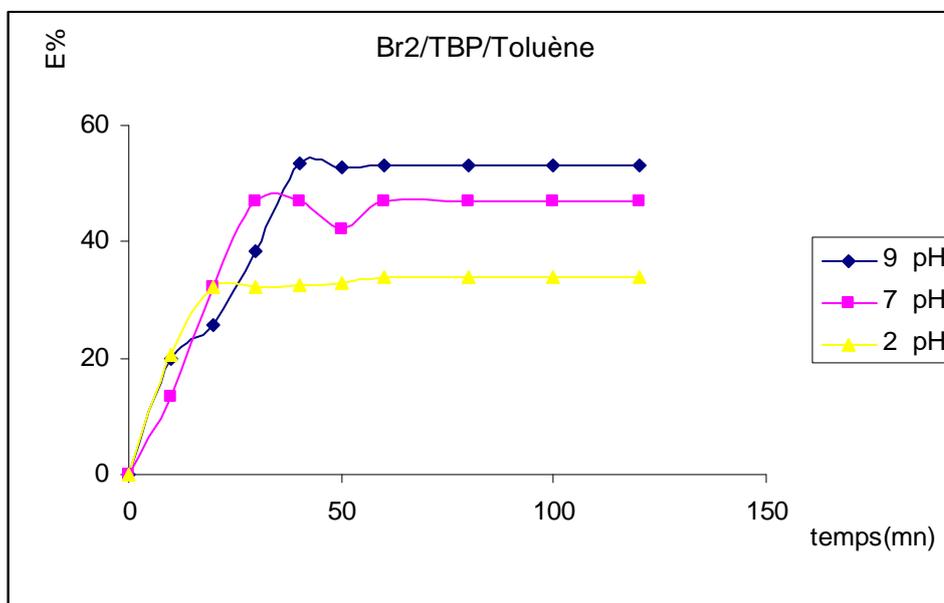


Figure E.1: Extraction liquide-gel du cadmium dans le cas du système Br2/TBP/Toluène

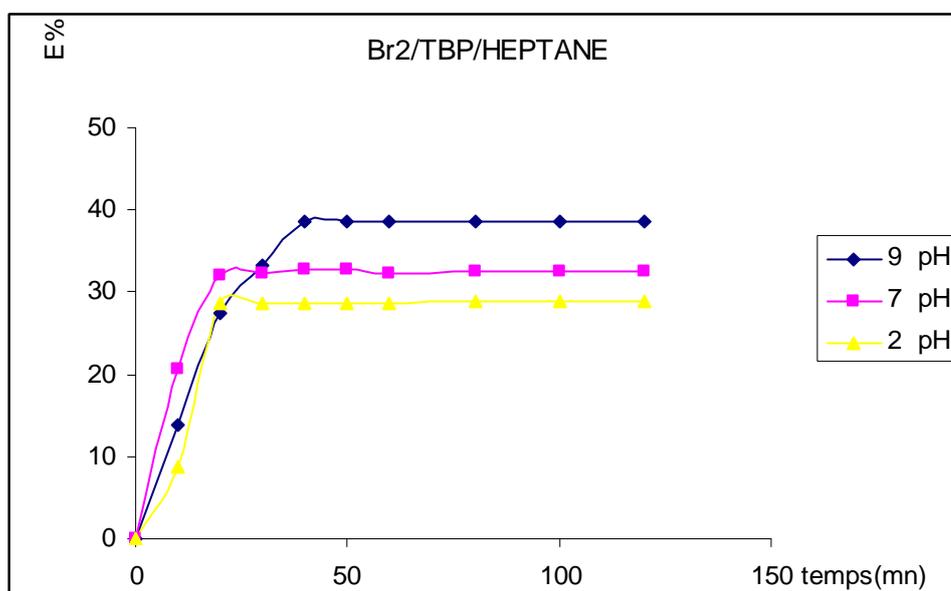


Figure E.2: Extraction liquide-gel du cadmium dans le cas du système Br2/TBP/Heptane

**Annexe F****LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS**

|                 |  |
|-----------------|--|
| DEHPA           | L'acide di (2 ethyle hexyl) phosphorique                     |
| TBP             | Le tri-n-butylphosphate                                      |
| TOPO            | L'oxyde de trioctylphosphine                                 |
| D               | Coefficient de distribution des ions $\text{Cd}^{2+}$        |
| E%              | Rendement d'extraction                                       |
| V               | Volume de la phase aqueuse                                   |
| $\bar{V}$       | Volume de la phase organique (volume d'imprégnation)         |
| $\underline{C}$ | Concentration de cadmium                                     |
| C               | Concentration de cadmium dans la phase organique             |
| [M]             | Concentration du métal en phase aqueuse                      |
| $[\bar{M}]$     | Concentration du métal en phase organique (complexe extrait) |

## RÉFÉRENCES

1. Gu. S, Yu.Y., "Comparaison of transport and separation of Cd(II) between strip dispersion hydrid liquid membrane (SDHLM) and supported liquid membrane(SLM) using tri-n-octyamine as carrier ", Separation Purification Technology, 51, p277-284. (2006)
2. Juan. R.S. g et al. J. Membrane science, 228, p 169-177. (2004)
3. Wassink B, al., Hydromerallurgy, 57, p 235-252. (2000)
4. Taoualit N., Hadj Boussaad D.E., concentration- récupération et transfert des espèces métalliques ( $Ag^+$  et  $Cu^{2+}$ ) à travers une membrane liquide-gel "Journée Scientifique sur le Traitement et la Réutilisation des eaux (JSTRE'07) ", Université de Blida, (2007).
5. Loret J.F., "Extraction de métaux précieux par des gels hydrophobes", Thèse doctorat Louis Pasteur université Strasbourg, France (1987)
6. Taoualit N., Hadj Boussaad D.E., Desalination, 144 p 273–277 (2002)
7. Azzouz A., Didi.M.A, "Physicochimie des agents complexants organo-phosphorés" Ed. Gama IASI, Roumanie (1998).
8. Cote G. Technique de l'ingénieur, J2760-2762 (1998).
9. DE. A.K., Khopfar S.M., Chalmers R.A., "Solvent extraction of metals", Van-Nostand Reinhold company (1970).
10. Koller.E., Aide mémoire génie chimique, Dunod, Paris (2001).
11. Mahuzier .G., Hannon.M, Ferrier .D et P. Prognon. " Méthodes de séparation", Chimie analytique, Tome 2, Ed. Masson (1999).
12. Mahazier.G, Hannon.M, Ferrier.D et P. Prognon.P" Méthodes de séparation", Chimie analytique, Tome 2, Ed. Masson (2002)
13. Arnaud Buch.M., "Étude Thermodynamique et cinétique par 2-éthylhexanoloxine et d'acide di-2-(ethylhexyl) phosphorique" Thèse de doctorat, Université Paris 6 (2001).
14. Tremillon B., " Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction"., Ed. Masson, Tome 1, p139-195 (1993).

15. Marcus Y., Kertès A.S., "Ion Exchange and solvent extraction of metal complex", Wiley – Interscience (1969).
16. Rydberg I., Musihás C., Chopion G.R., "Principles and practices of solvent extraction ", Dekker (1992).
17. Didi M.A., Elias A., "Science et technologie des agents extractants organophosphoré", O.P.U, Alger (2004).
18. Charya S.A., Nayak A., Hydrometallurgy, 19, 309-320, (1988).
19. Baes Jr.L.E., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 707-720 (1962).
20. Elias A., Thèse de magister, "Etude par spectrométrie de résonance magnétique Nucléaire de la réaction de synthèse du DEHPA. Centre de développement des matériaux / LSO, Alger (1993).
21. Stoyanov E.S., Popov V.M. et Mikhalov V.A., 40 (1), 77-84, (1984)
22. Remachandra Rao.Y et Charya.S.A, Hydrometallurgy, 32 (1), 129-135 (1993).
23. Cheng K.L., Keiheir U., Toshoki I., «Hand book of organic analytical reagents", CRC. Press Inc, Florida (1982).
24. Meddour L., Mémoire de Magister "Synthèse et caractérisation du TOPO", HCR – CDM, Alger (1993).
25. Miquelad – Garnier G., Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
26. Champetier G., Monnaie L., "Introduction a la chimie macromoléculaire" cours de chimie Maîtrise ès Sciences, 3<sup>ème</sup> cycle. Ecoles d'ingénieur, Masson (1969).
27. Perrin P. et Hourdet D., Technique de l'ingénieur Polymères en solution A 3050
28. Rault J., Les polymères solides Amorphe, élastomères. Semi-cristallins Cepadues éditions (2002).
29. Katzzonevas F., Technique de l'ingénieur, Elastomère A 7705 (1983).
30. Mercier J.P., Maréchal E., "Traité des matériaux. La chimie des polymères, Synthèse, réaction, dégradation", Presses polytechniques et universitaires Romands (1996).
31. Fontanille M., Gnaou Y., " Chimie et physico-chimie des polymères", Ed. Dunod, Paris (2002).
32. Taoualit N. "Mémoire de magister", Université de Blida (1999).
33. Duboit V., Thèse Doctorat en sciences naturelles appliquées, Bruxelles, (2000).

34. Hunter R.J., «Zeta Potentiel in colloid science », Academic press, London, p1, ISBN, (1981).
35. Boehmh H.P., Voll. M., Carbon 8, 227 (1970).
36. Brunelle J.P., Pure Appl. Them., 50, 1211 (1978).
37. Subramanian S., Schavarz J.A., J. Catal., 117, 512 (1989).
38. Aguilar J.C. et al., "Cd(II) and Pb extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier ", Journal of membrane Science, 190 p107 – 218 (2001).
39. Kochergunsky N.M. et al., "Recent advances in supported liquid membrane Technology ", Separation and purification technology, 53 p 171-177 (2007).
40. Hale D.K., National Research Development corp, British Patent, Br 738500 Oct, 12, (1955).
41. Sekisuka Y., Kojima T., Yano T. and Ueno K., Talanta, 20, 979 (1973).
42. Ueno K., Japon Kokair 7443,393, Chem. Abst., 79 ,126153 p (1973)
43. Ueno K., Japon Kokair 7410,089, Chem. Abst, 80 ,140894 p (1974)
44. Yano T. et al., Talanta, 23, 457 (1975).
45. Kubo M.T., Yano T., Kobayachi H. and Ueno K., Talanta, 24, 519 (1977).
46. Shakir K. and Behier S.G., Chimra, 34, 273 (1980).
47. Shakir K. and Behier S.G., Chimra Sep., Sci. Technol., 15, 1445 (1980).
48. Loret J.F., Brunette JU., LeRoy M.J.F., Solvent Ext., Ion Exch., 6, 3 (1988).
49. Hadj Boussaad D.E, Belhadji L., 2<sup>nd</sup> International Symposium, Progress in membrane Science and Technology, University of Twente, Enschede, July The Netherland. (1994)
50. Benomar S., "Journée Scientifique sur le Traitement et la Réutilisation des eaux (JSTRE'07) ", Université de Blida, (2007).
51. Taoualit N., Hadj Boussaad D.E., " Transport of silver metal ions through a liquid membrane gel using a solvating extractant TOPO ", Desalination, 193 321-326. (2006)
52. Rifi E.H. et al, C.R Chimie 8, (2005).
53. Cadmium, "Encyclopédie medico- chirurgie, Chirurgicale, Toxicologie"
54. Article Wikipédia, "l'Encyclopédie libre".
55. Piessen P., "Cadmiage" Technique de l'ingénieur M 1595.
56. Dossier SAM "les métaux lourds" Ecole Nationale Supérieurs des Mines de Saint Etienne. (1997)

57. Nouver H.G., El Said N., Journal of Membrane science, 177 p 41-47(2000)
58. Sociates G, Sons J.W, "Infrared characteristic group frequencies", New York (1980).
59. Dzul Erosa M.S., Hydrometallurgy, 61 p 157-167. (2001)
60. Swain B., Jeong J., Journal of Membrane Science, 288 p 139-148. (2007)
61. Shuxiang Gu et al., Separation and purification technology, 51 p 277-284. (2006)
62. Osman Nuri Ata et al., Hydrometallurgy, 80 p 155-162. (2005)
63. Zaghbani A. et al., "Affinity membranes for the extraction of Cd<sup>2+</sup> ions by transports ensured by a new thiacalix[4]arene complexing agent incorporated liquid membranes(SLM) ", Journal of Membrane Science, 258 , 5-7,(2005).
64. Alexeev V., "Analyse qualitative", Mir Moscou (1980).
65. Jolivet J.P., "De la solution à l'oxyde", Inter Ed. CNRS (1994).
66. El Yahyaoui A., "Applied radiation and isotopes", 54 p 921-926. (2001)
67. Rachid H., "Extraction liquide – liquide de l'uranium" par DEHPA (1995).
68. Rodier J., "Analyse de l'eau" Dunod, 8<sup>ème</sup> Ed. (1996).
69. Chanane K., " Mémoire de Magister" Blida (2001).
70. Chitour C.E., "Raffinage" Tome 1, O.P.U Alger (1999).
71. Smkhopka A., "Solvent extraction of metals", Van Nostrand Reinhold Company Page 245 (1970).
72. Charlot G., "Dosage absorptiometriques des éléments minéraux", Masson (1978).