



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique
Département de Chimie.
Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.
Option : **Chimie appliquée.**

Présenté par :
GOREINE Radia
HAMEURLAINE Nesrine

THEME :
**ELIMINATION DES CATIONS Pb(II) EN MILIEU
NITRATES PAR LE CYANEX 921 ET LE TX-100**

Soutenu le : 25/06/2023

Devant le jury composé de :

Président : KADI Abdelkader

Université de Mostaganem

Examinatrice : ABDEDDAIM Naima

Université de Mostaganem

Encadrante : BOULENOUAR Imane

Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022-2023

الملخص

في الجزء الأول تمت دراسة الاستخلاص السائل-السائل للخصائص (II) في وسط نترات بواسطة السيانكس 921. كان الهدف دراسة سلوك وكفاءة الاستخلاص لـ Cyanex 921 فيما يتعلق بكاتيونات الرصاص (II) في وسط النترات.

شملت العوامل التي تمت دراستها حركية الاستخلاص سائل-سائل، تأثير كل من النسب الحجمية، تركيز المستخلص، و الاس الهيدروجيني للوسط و سرعة الاستخلاص. و قد كانت في العوامل المثلى للاستخلاص كالتالي: حركية الاستخلاص 45 دقيقة، تركيز المستخلص M 0.01، الاس الهيدروجيني يساوي 4.6. سمحت عملية الاستخلاص الثانية بتحقيق نسبة استخلاص 100 (%).

اما الجزء الثاني من الدراسة، خصص لتطوير طريقة استخلاص خضراء لكاتيونات الرصاص (II). و كان الهدف هو التخلص النهائي من استهلاك المذيب العضوي المستخدم في دراستنا الا و هو الكلوروفورم و القيام بالاستخلاص مذيب-مذيب في وسط ثنائي مائي و كان ذلك ممكنا بإدخال مفهوم الاستخلاص في الوسط المائي.

تم الاستخلاص بواسطة معامل ذو فاعلية سطحية غير أيوني وهو Tx-100 و المستخلص Cyanex 921. أوضحت النتائج المحصل عليها أن كفاءة الاستخلاص المثلى المحصل عليها كانت 70.8 بالمائة، تركيز Tx-100 يساوي 1 بالمائة، تركيز المستخلص M 0.01 عندما يكون الاس الهيدروجيني أكبر أو يساوي 4.5 و أصغر أو يساوي 7، في هذه الشروط كان بالإمكان خفض درجة حرارة تسخين النظام الى 47 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: الرصاص (II)، الاستخلاص مذيب-مذيب، الاستخلاص في الوسط المائي، المستخلصات الفوسفونية العضوية، معامل ذو فاعلية سطحية غير أيوني.

Résumé

Dans la première partie, l'extraction liquide-liquide du Plomb(II) en milieu nitrates par le cyanex 921 a été étudiée. L'objectif était d'étudier le comportement et l'efficacité d'extraction du Cyanex 921 vis-à-vis des cations Plomb(II). Les paramètres étudiés incluent le temps d'agitation, les rapports volumiques, la concentration en extractant, le pH du milieu et l'effet du 2^{ème} cycle d'extraction.

Le mécanisme de transfert de métal suit le mécanisme d'extraction par solvataion. Un rendement d'extraction de 67 (%) est atteint aux conditions optimales suivantes : $V_{aq}/V_{org}=2$, un temps d'agitation de 45 minute, une concentration en extractant de 0.01M, pH=4.6. un 2^{ème} cycle a permis l'atteinte d'un rendement de 100(%).

Dans la 2^{ème} partie on a étudié l'extraction par point de trouble par le système biphasique aqueux Cyanex 921 /TritonX-100 pour la récupération du plomb (II) en milieu nitrates via l'utilisation de l'extractant organophosphoré, le Cyanex 921, et du surfactant non ionique, le Triton X-100. Des solutions micellaires du système Cyanex 921 /TritonX-100 ont été employées pour extraire le Plomb(II). Les effets des principaux paramètres expérimentaux tels que le pH, la concentration en extractant, la concentration en tensioactif non ionique et la force ionique ; sur le processus d'extraction du point de trouble du Plomb (II) ont été étudiés et optimisés.

L'utilisation du système Cyanex 921 /TritonX-100 a conduit à une bonne efficacité d'extraction pour le cation Pb(II) qui atteint 70.8 (%) à une température de 47°C, les conditions optimales ont été établies comme suit : 0.01 M de ligand ; 1 % en volume de surfactant ; et un pH dans l'intervalle [4.5-7].

Mots clés : *Plomb(II), extraction liquide-liquide, extraction par point de trouble, extractant organophosphoré, surfactant non ionique.*

Abstract

In the first part of this study, the liquid-liquid extraction of lead (II) in nitrate medium by cyanex 921 was studied. The objective was to study the behavior and extraction efficiency of Cyanex 921 toward lead (II) cations. The parameters taken into account include the stirring time, the volume ratios, the extractant concentration, the pH and the effect of the 2nd extraction cycle. The metal transfer mechanism follows the solvation extraction mechanism.

An extraction yield of 67 (%) is achieved under the following optimal conditions: a stirring time of 45 minutes, an extractant concentration of 0.01M, pH= 4.6. A second extraction allowed the achievement of a yield of 100 (%).

In the second part, we investigated the cloud point extraction in aqueous two phase system Cyanex 921 / TritonX-100 for the recovery of lead (II) in nitrate medium via the use of the organophosphorus extractant, Cyanex 921, and nonionic surfactant, Triton X-100. Micellar solutions of the Cyanex 921 /TritonX-100 system were used to extract lead(II). The effects of key experimental parameters such as pH, extractant concentration, nonionic surfactant concentration, and ionic strength; on the lead (II) cloud point extraction process have been improved and optimized. The use of the Cyanex 921/TritonX-100 system led to good extraction efficiency of 70.8 (%) with $T_{cp}=47$ °C for the Pb(II) cation and the optimum conditions were defined as follows: 0.01M of extractant; 1% volume of Tx-100; and pH in within the interval of 4.5-7.

Key words: *Lead (II), liquid-liquid extraction, cloud point extraction, organophosphorus extractant, nonionic surfactant.*

Remerciements

*Voici le moment où on tient à remercier l'ensemble des personnes qu'on a eu le plaisir de côtoyer pendant ces 5 dernières années. Nous exprimons tout d'abord, nos profonds remerciements à **ALLAH** tout puissant, qui nous a guidé sur le droit chemin et nous a donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Madame **BOULENOUAR Imane**, docteur à l'université de Mostaganem, notre encadrante pour ses précieux conseils, son aide et sa gentillesse durant toute la période de ce travail.*

*Nos sincères remerciements vont également à **Monsieur Kadi Abdelkader** docteur à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous fait d'avoir accepté d'être Président du jury de soutenance de ce mémoire.*

*On remercie également Madame **Abdedaïm Naima** docteur à l'université de Mostaganem, qui a accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail de fin d'étude. On leur adresse nos plus sincères remerciements.*

*C'est avec un grand plaisir que nous remercions très chaleureusement les techniciens de laboratoires madame **Rahmani Touatia**, Monsieur **mohamed Gheribi Hmida** et Monsieur **Touati** pour leur gentillesse aides pendant la réalisation de nos expérimentations.*

*Nos remerciements s'étendent également à tous nos enseignants durant les années d'études. Merci à tous les étudiants de notre promotion. Merci à nos familles et nos amis, qui nous ont encouragés durant cette période. **MERCI A TOUS.***

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes très chers parents, source de vie et d'amour

*À mes chères sœurs et mes chers frères, pour l'amour qu'ils
m'ont témoigné, et le soutien qu'ils m'ont apporté.*

*À mon très cher époux, ma belle-mère, qui trouvent ici le
témoignage de ma profonde gratitude pour leur amour, leur
Encouragement et leur soutien tout le long de mes études.*

À mon très cher fils Louai, ma source de joie et de bonheur.

A toutes ma famille

*À tous mes amies, je vous souhaite une Vie pleine de joie, de
réussite et de bonheur*

À tous ceux qui m'aiment Merci à vous

GORINE Radia

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en signe de respect et de reconnaissance :

A mes parents que j'aime beaucoup, je leur resterai redevable toute ma vie pour leurs sacrifices pendant toutes ces années.

A Mon père a qui je dois beaucoup, l'homme qui a voué sa vie pour que je puisse arriver à ce jour.

A Ma mère, la plus tendre des femmes du monde pour son amour et son soutien.

*A mes chers frères **Mohamed, Abdellah et Walid** et mes très chères sœurs **Hanane et Mansoria** pour l'aide et l'encouragement.*

*A l'homme avec qui je partagerai toute ma vie plein d'amour, L'homme qui n'a pas cessé de m'encourager et de m'orienter **Mezouar Sidahmed**.*

*A mon binôme et amie **GORÉINE RADIA** qui a travaillé durement pour réaliser ce travail.*

A tous ceux qui m'encouragent dans la grande famille.

Merci à vous tous.

Hameurlaine Nesrine

Table des matières

<i>المخلص</i>	-i-
<i>Résumé</i>	-ii-
<i>Abstract</i>	-iii-
<i>Remerciements</i>	-iv-
<i>Dédicaces</i>	-v-
<i>Table des matières</i>	-vii-
<i>Liste des abréviations</i>	-x-
<i>Liste des schémas</i>	-xi-
<i>Liste des figures</i>	-xii-
<i>Liste des tableaux</i>	-xiii-
<i>Introduction générale</i>	-01-
<i>chapitre I : Mise en point bibliographique</i>	-05-
<i>I. Aspects théoriques sur le plomb</i>	-06-
<i>I.1. Introduction</i>	-06-
<i>I.2. Revue chronologique</i>	-06-
<i>I.3. Propriétés physico chimiques du plomb</i>	-07-
<i>I.4. Utilisations du plomb</i>	-08-
<i>I.5. Origines de la pollution au plomb</i>	-08-
<i>I.6. Effets sur la santé et impacts sur l'environnement</i>	-09-
<i>I.6.1. Effet du plomb sur la santé humaine</i>	-09-
<i>I.6.2. Effets du plomb sur l'environnement</i>	-10-
<i>I.7. Conclusion</i>	-11-
<i>II. La technique d'extraction liquide-liquide</i>	-11-
<i>II.1. Introduction</i>	-11-
<i>II.2. Principe</i>	-11-
<i>II.3. Définitions et nomenclature</i>	-13-
<i>II.4. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide</i>	-14-
<i>II.5. Les paramètres de l'extraction liquide-liquide</i>	-15-
<i>II.5.1. Coefficient de distribution</i>	-15-
<i>II.5.2. Rendement d'extraction</i>	-15-
<i>II.6. Classification des différents systèmes d'extraction</i>	-16-
<i>II.6.1. Extraction par échange de cations</i>	-16-
<i>II.6.2. Extraction par échange d'anions</i>	-16-
<i>II.6.3. Extraction par chélation</i>	-17-
<i>II.6.4. Extraction par solvatation</i>	-17-
<i>II.6.5. Extraction par substitution</i>	-17-
<i>II.7. Conclusion</i>	-17-
<i>III. La technique d'extraction par point de trouble</i>	-18-
<i>III.1. Introduction</i>	-18-
<i>III.2. Définition d'un surfactant</i>	-18-
<i>III.3. Les différentes classes de tensioactifs</i>	-19-
<i>III.3.1. Les tensioactifs anioniques</i>	-19-
<i>III.3.2. Les tensioactifs cationiques</i>	-19-
<i>III.3.3. Les tensioactifs zwitterioniques</i>	-19-

Table des matières

<i>III.3.4. Les tensioactifs non ioniques</i>	-19-
<i>III.4. Propriétés des agents tensioactifs</i>	-20-
<i>III.4.1. l'adsorption aux interfaces</i>	-20-
<i>III.4.2. Micellisation et morphologie des agrégats</i>	-20-
<i>III.5. Caractéristiques des surfactants</i>	-21-
<i>III.5.1. Concentration micellaire critique (CMC)</i>	-21-
<i>III.5.2. Balance lipophile-hydrophile</i>	-21-
<i>III.5.3. Point de Krafft</i>	-22-
<i>III.5.4. Point de trouble</i>	-22-
<i>III.6. Interprétation du Comportement des surfactants non ioniques sous chauffage</i>	-22-
<i>III.7. Conclusion</i>	-23-
<i>IV. Revue bibliographique sur les extractants organophosphorés</i>	-23-
<i>IV.1. Introduction</i>	-23-
<i>IV.2. Les extractants organophosphorés commerciaux</i>	-24-
<i>IV.3. La famille des extractants CYANEX</i>	-24-
<i>IV.4. Conclusion</i>	-25-
<i>V. La spectrophotométrie UV-Visible</i>	-25-
<i>V.1. Introduction</i>	-25-
<i>V.2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible</i>	-26-
<i>V.3. La loi de Beer-Lambert</i>	-27-
<i>V.4. Applications</i>	-28-
<i>V.4.1. Analyse qualitative</i>	-28-
<i>V.4.2. Analyse quantitative</i>	-28-
<i>V.5. Conclusion</i>	-28-
<i>Chapitre II. Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales</i>	-29-
<i>II.1. Introduction</i>	-30-
<i>II.2. Réactifs et produits utilisés</i>	-30-
<i>II.3. Description du procédé expérimental de l'extraction liquide-liquide</i>	-31-
<i>II.4. Description du procédé expérimental de l'extraction au point de trouble</i>	-31-
<i>II.5. Spectroscopie UV-Visible</i>	-32-
<i>Chapitre III. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations Pb(II) en milieu nitrates par le Cyanex 921</i>	-33-
<i>III.1. Introduction</i>	-34-
<i>III.2. Méthode d'expérimentation de l'extraction liquide-liquide:</i>	-34-
<i>III.3. Droite d'étalonnage du cation plomb (II)</i>	-34-
<i>III.4. Effet des rapports volumiques</i>	-35-
<i>III.5. Etude cinétique de l'extraction du plomb (II) par le cyanex 921</i>	-36-
<i>III.6. Effet de la concentration en extractant</i>	-36-
<i>III.7. Effet du pH du milieu sur le rendement d'extraction du plomb (II)</i>	-37-
<i>III.8. Effet de la vitesse d'agitation</i>	-39-
<i>III.9. Effet du deuxième cycle sur l'extraction des cations plomb (II)</i>	-39-
<i>Chapitre IV. Etude de l'extraction par point de trouble des cations Pb(II) en milieu nitrates par le Cyanex 921 et le Tx-100</i>	-41-
<i>IV.1. Introduction</i>	-42-
<i>IV.2. Le concept vert dans l'utilisation des surfactants non-ioniques</i>	-42-
<i>IV.3. Le choix de Triton x-100</i>	-43-
<i>IV.4. Propriétés physicochimiques du Triton x-100</i>	-43-
<i>IV.5. Procédure d'extraction par point de trouble</i>	-44-
<i>IV.6. Détermination des Températures du point de trouble</i>	-45-

Table des matières

<i>IV.7. Effet de concentration en Triton X-100 sur l'extraction par point de trouble du Pb(II)</i>	-46-
<i>IV.8. Effet de la concentration en Cyanex 921 sur l'extraction par point de trouble du Pb(II)</i>	-48-
<i>IV.9. Effet de la force ionique sur l'extraction par point de trouble du Pb(II)</i>	-50-
<i>IV.10. Effet du pH du milieu</i>	-51-

Liste des abréviations

Pb: le plomb

Pb(II): cation plomb divalent

Cyanex 921: (TOPO). Oxyde de trioctylphosphine

Tx-100: Triton X-100

HLB: La balance hydrophile-lipophile

D: Coefficient de distribution

R: Rendement d'extraction

P: Coefficient de partage

CMC: La concentration micellaire critique

Tp: Température du point de trouble

V_{aq}: Volume de la phase aqueuse

V_{org}: Volume de la phase organique

A_i: Absorbance initiale

A_f: Absorbance finale

% (v/v): Concentration volumique

Liste des schémas

<i>Schéma 01 : Toxicité du Plomb dans le corps humain</i>	-09-
<i>Schéma 02 : Principe de l'extraction liquide-liquide</i>	-12-
<i>Schéma 03 : Représentation schématique d'un surfactant</i>	-18-
<i>Schema 04 : Types de micelles</i>	-19-
<i>Schéma 05 : Principe de l'extraction par point de trouble</i>	-22-
<i>Schéma 06 : principe d'un spectrophotomètre de double faisceau</i>	-25-
<i>Schéma 07 : Illustration de la notion du transmittance</i>	-26-
<i>Schéma 08 : Structure développée du Triton x-100.</i>	-41-
<i>Schéma 09 : Processus d'extraction au point trouble.</i>	-43-
<i>Schéma10 : Le phénomène d'extraction par point de trouble</i>	-43-

Liste des figures

Figure01 : Droite d'étalonnage du cation plomb (II), $T=25^{\circ}\text{C}$	-33-
Figure 02 : Effet des rapports volumiques sur l'extraction du plomb (II), $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$	-33-
Figure 03 : Étude cinétique de l'extraction du $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$ par $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-3}\text{ M}$, $(V_{aq}/V_{or})=2$, $t=25^{\circ}\text{C}$	-34-
Figure 04 : Effet de la concentration en extractant sur le rendement des cations Pb^{2+} par $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $(V_{aq}/V_{or})=2$, $t=25^{\circ}\text{C}$.	-35-
Figure 05 : Effet du pH du milieu sur l'extraction, $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $(V_{aq}/V_{or})=2$, $t=25^{\circ}\text{C}$.	-36-
Figure 06 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction, $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $(V_{aq}/V_{or})=2$, $t=25^{\circ}\text{C}$.	-37-
Figure 07 : Effet du 2ème cycle sur l'extraction du plomb (II) $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $(V_{aq}/V_{or})=2$, $t=25^{\circ}\text{C}$.	-38-
Figure 08 : Effet de concentration en Triton X-100 sur le rendement d'extraction, $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $t=25^{\circ}\text{C}$.	-44-
Figure 09: Effet de concentration en Triton X-100 sur la température du point de trouble ; $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $t=25^{\circ}\text{C}$.	-45-
Figure 10 : Effet de concentration en Cyanex921 sur le rendement d'extraction, $[\text{Tx-100}] = 1\%$ (V/V), $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $t=25^{\circ}\text{C}$.	-46-
Figure 11 : Effet de concentration en Cyanex921 sur la température du point de trouble ; $[\text{Tx100}] = 1\%$ (V/V), M , $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $t=25^{\circ}\text{C}$.	-46-
Figure 12: Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction, $[\text{Tx-100}] = 1\%$ (V/V), $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-2}\text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $t=25^{\circ}\text{C}$.	-47-
Figure 13 : Effet de la force ionique sur la température du point de trouble ; $[\text{Tx-100}] = 1\%$ (V/V), $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-2}\text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $t=25^{\circ}\text{C}$.	-48-
Figure 14 : Effet du pH du milieu sur le rendement d'extraction, $[\text{Tx-100}] = 1\%$ (V/V), $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-2}\text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $t=25^{\circ}\text{C}$.	-49-
Figure15: Effet du pH du milieu sur la température du point de trouble ; $[\text{Tx-100}] = 1\%$ (V/V), $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-2}\text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $t=25^{\circ}\text{C}$.	-49-

Liste des tableaux

<i>Tableau 01 : Propriétés chimique du plomb</i>	<i>-07-</i>
<i>Tableau 02 : Applications des tensioactifs en fonction de la valeur HLB</i>	<i>-20-</i>
<i>Tableau03 : Les extractants types CYANEX</i>	<i>-24-</i>
<i>Tableau 04 : Réactifs utilisés</i>	<i>-29-</i>
<i>Tableau 05 : Propriétés physico-chimiques typiques du Tx-100</i>	<i>-42-</i>

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les effluents industriels contaminent en permanence les ressources naturelles en eau avec des métaux lourds et des métalloïdes à haute densité de l'ordre de 3,5 à 7 g/cm³ [1]. Les métaux lourds incluent les métaux essentiels (Cu, Zn, Co, Cr, Mn, and Fe), non-essentiels (Ba, Al, Li and Zr), les métaux peu toxiques (Sn and As), et les métaux très toxiques (Hg, Cd, and Pb) [2].

Outre les effluents industriels, les autres sources naturelles de métaux lourds sont l'activité volcanique, l'érosion des sols et l'altération géologique. La pollution par les métaux lourds connaît une augmentation imminente en raison des activités anthropiques telles que les travaux industriels et agricoles [3].

De nos jours, la contamination de l'environnement par le plomb(II) et ses composés est l'un des problèmes sérieux en raison de sa nature non biodégradable hautement toxique. Le plomb(II) est un poison cumulatif bien connu, qui s'accumule dans l'environnement présentant ainsi une menace sérieuse pour la santé humaine, ainsi que pour l'écosystème.

Ceci est le résultat direct de l'exploitation minière et l'utilisation croissante du plomb dans de nombreuses industries, notamment l'industrie des plastiques et du papier, la métallurgie, les batteries à plomb, les matériaux de soudure et les peintures.

Aujourd'hui, environ 90 % du plomb est utilisé dans des applications diverses tel que : les batteries au plomb, la protection contre les rayonnements, le gainage de câbles et d'autres applications spécifiques, telles que les amortisseurs antisismiques, le verre du tube cathodique.

Le plomb est probablement le polluant qui a le plus affecté la santé humaine à travers les âges. L'empoisonnement au plomb a déjà été décrit dans l'antiquité et a depuis fait d'innombrables victimes parmi les ouvriers de l'industrie et dans la population générale exposée au plomb provenant des conduites d'eau ou des peintures. La quantité maximale autorisée dans l'eau potable est de 0,1 mg/l, selon les règles environnementales [4].

Introduction générale

Lorsqu'il est introduit même en quantités infimes il représente une grande toxicité pour l'homme. Dans la chaîne alimentaire, il s'accumule et parce que les humains sont au sommet de la chaîne alimentaire, ils sont donc les plus touchés [5].

Si le plomb est un polluant particulièrement dangereux, c'est en raison de sa capacité à se substituer aux autres cations divalents, notamment au calcium (Ca^{2+}) et au zinc (Zn^{2+}) dans les organismes vivants. Ces substitutions permettent au plomb de traverser facilement les membranes biologiques, y compris celle des barrières placentaire et hémato-encéphalique, de s'accumuler dans les os et de perturber une variété de processus biologiques (par exemple, divers processus enzymatiques et voies de signalisation inter- et intracellulaires)[6].

Ainsi l'exposition au plomb entraîne des problèmes de santé reproductive, des naissances prématurées ou des fausses couches. D'autres problèmes de santé tels que des troubles cognitifs, des lésions nerveuses, des lésions cérébrales, une carence en fer, une insuffisance rénale et des douleurs abdominales ont également été signalés [7].

Quelles que soient les sources d'exposition et la sensibilité de la population exposée, le plomb présente le même profil de toxicité, avec la voie de synthèse de l'hème, le système nerveux et le système cardiovasculaire comme cibles principales.

Afin de réduire ces effets nocifs de cet élément, plusieurs techniques ont été proposées pour la rétention des cations Pb(II) dans les effluents aqueux tel que l'extraction liquide-liquide ; c'est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination et la séparation des cations métalliques à l'échelle industrielle.

L'avantage principal de l'extraction liquide-liquide par rapport aux autres procédés hydrométallurgiques comme : la précipitation chimique, la coagulation-floculation, l'échange ionique, la filtration membranaire et l'adsorption est la récupération hautement sélective des cations métalliques à partir des effluents aqueux qui dépasse 500 mg/dm^3 [8].

L'efficacité de l'extraction des ions métalliques dépend de nombreux paramètres tels que la structure du ligand, l'acidité de la solution, la nature du solvant, la température et la durée du procédé, cependant la capacité de l'extractant à former un complexe métal-ligand joue un rôle crucial dans la sélectivité du procédé. De nombreux extractants ont été proposés pour la séparation et la détermination des cations plomb (II) y compris les composés organophosphorés, les polyéthers microcycliques, les composés à base de calix[n]arène et les amines de haut poids moléculaire.

Dans cette étude nous nous sommes intéressées dans un premier temps à l'étude de l'extraction liquide-liquide Pb(II) en milieu nitrate par le Cyanex 921.

Après, nous avons étudié l'extraction par point de trouble des cations Pb(II) par le Cyanex 921 et le Tx-100. L'extraction par point de trouble, est une sorte de système micellaire, qui a attiré une attention considérable car elle est en bon accord avec les 12 principes de la « chimie verte ». La base du processus d'extraction du point de trouble, repose sur la séparation de phase induite par la température présentée par les solutions micellaires de tensioactifs non ioniques. En conséquence, le cation métallique qui interagit directement avec les micelles de tensioactif ou après complexation par un ligand hydrophobe peut être extrait de la solution.

Ce mémoire est structuré comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à la mise au point bibliographique dans laquelle seront présentées les différentes notions abordées tout au long de cette thèse. Dans ce chapitre nous exposerons par ordre de parution dans le manuscrit :
 - Aspects théoriques sur le plomb.
 - La technique d'extraction liquide-liquide et l'extraction par point de trouble.
 - Les extractants organophosphorés
 - La spectrophotométrie UV/Visible
- Le deuxième chapitre est destiné à la description de la stratégie du travail, le matériel et les méthodes utilisés.
- Le troisième chapitre concerne l'étude de l'extraction liquide-liquide des cations Pb(II) en milieu nitrates par le Cyanex 921.
- Les résultats de l'étude de l'extraction par point de trouble des cations Pb(II) en milieu nitrate par le Cyanex 921 et le Tx-100, sont présentés dans le quatrième chapitre.

CHAPITRE I .MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I. Mise au point bibliographique

I. Aspects théoriques sur le plomb

I.1. Introduction

Les métaux lourds sont des éléments présents en faibles concentrations dans la croûte terrestre ou les organismes vivants. Certains métaux sont des oligo-éléments indispensables aux processus biologiques, mais néfastes à des teneurs élevées, c'est le cas du zinc et du cuivre. D'autres sont toxiques à de très faibles concentrations, c'est le cas du plomb et du cadmium. Ils constituent une préoccupation majeure dans le domaine de l'environnement à cause de leur toxicité. L'exposition des êtres vivants à ces éléments peut avoir des origines diverses. Elle peut être industrielle, domestique, agricole ou encore engendrée par le trafic routier [9]. La classification périodique des éléments chimiques selon Mendeleïev regroupe des métaux et des non métaux. Ces deux groupes présentent des propriétés physiques et chimiques différentes.

D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g/cm³, et de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et pour l'homme [10]. D'un point de vue chimique, les métaux sont d'excellents conducteurs électriques et participent aux réactions sous forme de cations [11]. Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe) [12].

Les métaux lourds sont les polluants les plus fréquemment rencontrés dans les sols pollués. Ils constituent une menace pour l'environnement et peuvent représenter des risques pour la santé difficiles à évaluer [13]. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils ont des impacts sur les végétaux, sur l'homme et les microorganismes vivants [14, 15].

I.3. Propriétés physicochimiques du plomb

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (galène). Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique [16,17]. Le plomb existe sous forme métallique, inorganique et organique. Le plomb métallique est insoluble dans l'eau, malléable et résistant à la corrosion, il a longtemps été utilisé dans la fabrication de conduites d'eau. Dans les alliages utilisés pour la soudure de la tuyauterie. Le plomb prend une forme inorganique lorsqu'il s'associe à certains composés pour former des sels de plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux du chlorure, du chromate, du

nitrate, de l'oxyde, du phosphate et du sulfate [18]. Les propriétés physicochimiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 01 : Propriétés chimique du plomb

Numéro atomique	82	Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Électronégativité de pauling	1,8	Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	327 °C	Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (van der Waals)	0,154 nm	Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4	Configuration électronique	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹	Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹	Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹	Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb) -1,5 V (Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺)

I.2. Revue chronologique

Le plomb est un métal connu depuis très longtemps. Autour de 3000 ans av. JC, des composés du plomb étaient utilisés pour colorer et émailler des poteries en Egypte. À l'époque romaine, le plomb était employé pour la fabrication de monnaie, de la vaisselle et des canalisations [19]. Une grande expansion atlantique du plomb est liée à son emploi dans la fabrication des bronzes ternaires (alliage du plomb avec le cuivre et l'étain) ; l'alliage ajouté du plomb présente une faible température de fusion ainsi qu'une grande fluidité, des statues et des pièces coulées ont été produites à partir de cet alliage. L'utilisation du plomb a été largement répandue dans les deux derniers siècles. Son utilisation principale dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle, était dans les carburants automobiles [19, 20]. L'Algérie a figuré parmi les tous premiers pays du tiers-monde exportateurs de Plomb, mais elle n'est jamais devenue un gros producteur. Pendant quelques décennies (de 1855/60 à 1880/85) l'Algérie fut avec le Mexique les deux seuls pays du tiers-monde exportateurs de quantités significatives de Plomb [20-23].

I.4. Utilisations du plomb [19, 20]

- La fabrication des batteries acide-plomb destinées aux véhicules est la principale application du plomb au cours des dernières années. Il est également utilisé pour produire des munitions et des alliages.
- Production d'essence au plomb. Le tétraéthyle de plomb est un agent antidétonant ajouté à l'essence pour augmenter le taux d'octanes,

- Équipements de véhicules à moteur, Revêtements de toitures, matériaux anti-bruit, équipement électrique et électronique.
- Peinture anticorrosive. le minium est un produit d'apprêt utilisé pour le fer et l'acier.
- Matériau de protection contre les rayonnements ionisants : grâce à sa densité élevée, le plomb est un bon matériau pour la protection contre les rayonnements émis par les écrans des téléviseurs et des ordinateurs et le matériel vidéo ; il est utilisé également dans la production des conteneurs de stockage des déchets radioactifs et des tabliers pour empêcher l'exposition aux rayons X.
- Verre et cristal : une meilleure transparence et une faible température de fusion peuvent être obtenues en ajoutant du plomb. Les propriétés semi-conductrices du sulfure de plomb sont utilisées dans les cellules solaires. Le nitrate de plomb est utilisé dans la pyrotechnie et dans l'industrie des allumettes. Le plomb est un stabilisant dans les conduites en plastique.

I.5. Origines de la pollution au plomb

Les sources de plomb dans l'environnement peuvent être naturelles ou anthropogéniques. Le plomb est un élément naturel pouvant se retrouver dans tous les milieux environnementaux. Le niveau de plomb dans la croûte terrestre est d'environ 20 mg/kg [24]. Les principaux minerais sont la galène (sulfure), la cérusite (carbonate) et l'anglésite (sulfate). Dans le minerai, le plomb est souvent associé à l'argent et au zinc. L'antimoine, l'arsenic, le bismuth et le cuivre sont d'autres éléments fréquemment présents dans les minerais de plomb [25].

De petites quantités de plomb atteignent l'environnement de surface par des processus naturels d'altération et des émissions volcaniques, donnant ainsi une exposition environnementale de base. Cependant, la présence abondante et répandue de plomb est en grande partie une conséquence de l'activité anthropique. Les sources naturelles (les émissions volcaniques, les sources biogéniques, feux de forêts sauvages, et les particules de sol transportées par le vent) combinées émettent 19 000 tonnes de plomb dans l'air chaque année [26], alors que la quantité de plomb arrivant dans l'océan par les rejets provenant de sources naturelles dans les fleuves a été estimée à 17 000 tonnes.

Malgré les réductions importantes des concentrations dans l'environnement grâce aux mesures prises et des nouvelles politiques (interdiction des peintures au plomb et l'essence au plomb), l'exposition au plomb demeure un problème important de santé publique. En effet, plusieurs études ont souligné les effets sans seuil connu et les sources et voies d'exposition au plomb sont multiples. Dans ce chapitre, nous aborderons les principales voies d'expositions, les différentes sources d'exposition répertoriées, ainsi que les populations ciblées.

La détérioration de la peinture au plomb, ainsi que les poussières et sols contaminés sont les principales sources d'exposition dans les pays développés pour les fortes plombémies [27-32].

I.6. Effets sur la santé et impacts sur l'environnement

I.6.1. Effet du plomb sur la santé humaine

Le plomb est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air (15%). Les aliments tels que les fruits, les végétaux, les viandes, les graines, les produits de la mer, la fumée de cigarette contient aussi des quantités des petites quantités de plomb.

Le plomb peut pénétrer dans l'eau potable lors de la corrosion des tuyaux, ce phénomène est plus susceptible de se dérouler lorsque l'eau est légèrement acide.

C'est pourquoi les systèmes municipaux de traitement de l'eau doivent maintenant effectuer un ajustement du pH de l'eau pour les eaux destinées à la consommation. Pour ce que l'on en sait le plomb n'affecte aucune fonction essentielle dans le corps humain, il a seulement des effets nocifs.

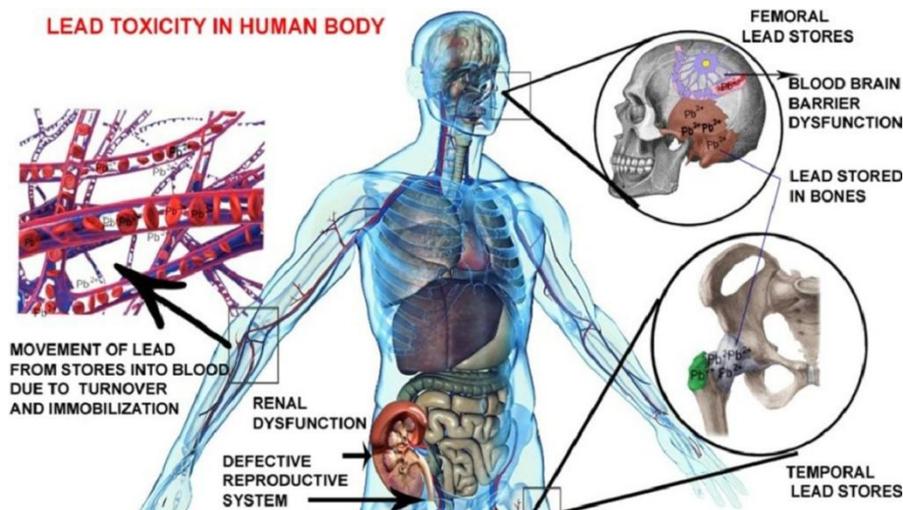


Schéma 01 : Toxicité du Plomb dans le corps humain [7]

La présence du Plomb à des quantités supérieures aux normes entraîne des problèmes sérieux pour les organismes vivants et l'environnement. Des niveaux excessifs de ce métal entraînent une intoxication, un cancer et des lésions cérébrales, une faiblesse, une perte de mémoire et d'apprentissage, un dysfonctionnement du foie et des reins, des troubles neurologiques et des problèmes liés à l'infertilité masculine et à l'avortement chez les femmes [7].

Bien que le plomb puisse affecter toutes les classes de la population, les enfants d'âge préscolaire sont les plus à risque de subir une toxicité au plomb en raison de facteurs métaboliques et comportementaux améliorant l'absorption du métal et aussi du fait qu'ils sont encore en cours de développement.

Le plomb est exceptionnellement toxique en tant qu'élément et dans tous ses composés, en particulier ceux qui sont solubles ou gazeux. Les valeurs de LD₅₀ données pour les composés du plomb peuvent être trompeuses, car beaucoup moins de Pb que celui de la LD₅₀ produira des symptômes marqués d'empoisonnement. Il est généralement admis qu'une concentration supérieure à 0,4 mg/L dans le sang d'un adulte donnera des indications d'empoisonnement. L'ingestion d'environ 100 mg d'un composé de Pb pourrait fournir ce niveau pendant une courte période [33].

I.6.2. Effets du plomb sur l'environnement

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par la production de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb. De ce fait la pollution au plomb est un problème mondial.

Il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dans l'environnement, d'autres activités telles que la combustion de combustibles, des procédés industriels et la combustion des déchets solides, y contribuent aussi.

Le plomb peut se retrouver dans l'eau et les sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau et lors de l'usure des peintures au plomb. Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme.

Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. Ils souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions des phytoplanctons peuvent être perturbées lorsque le plomb est présent. Le phytoplancton est une source importante d'oxygène dans les mers et beaucoup d'animaux marins plus gros s'en nourrissent.

I.7. Conclusion

Le but de ce chapitre est de faire une description générale sur le plomb et ses effets nuisible sur les êtres vivants et l'environnement. Ainsi notre étude a pour objet de contribuer au traitement des effluents industriels aqueux contaminés par des cations Pb(II). Dans ce qui suit nous allons passer en revue la technique d'extraction liquide-liquide et l'extraction par point trouble qui à l'heure actuelle concurrencent les autres procédés industriels.

II. La technique d'extraction liquide-liquide

II.1. Introduction

L'extraction par solvant est une technique séparative assez ancienne, considérée comme la seconde opération unitaire après la distillation. Cette technique de séparation est mise en œuvre dès lors que la distillation devient inappropriée.

Dès les années 1930, on a assisté à l'apparition d'un nombre important de réalisations industrielles, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire, C'est l'une des techniques, les plus efficaces pour le transfert sélectif d'espèces chimiques d'une phase liquide vers une autre phase liquide [34].

Dans l'étude et la conception d'un procédé d'extraction, il faut prendre en compte les points suivants :

1. L'équilibre entre phases, qui décrit la distribution des concentrations des substances à extraire entre les phases.
2. La cinétique d'extraction et de diffusion, qui dépendent de l'état initial du système, des caractéristiques physiques des fluides et des méthodes de mise en contact des phases.
3. Le bilan matière, qui décrit la quantité des différentes substances dans les phases au cours des différentes étapes du procédé.

II.2. Principe

Le principe de l'extraction liquide –liquide est basé sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles [35].

C'est un procédé qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant en profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Le système biphasique est composé d'une solution aqueuse contenant un ou plusieurs solutés et d'une solution organique composée d'un diluant non miscible à l'eau et un composé organique appelé extractant. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré [36].

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide- liquide requiert trois opérations successives [36, 37]:

- La mise en contact intime d'une solution d'alimentation, contenant les solutés à séparer avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat. Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à l'équilibre thermodynamique et pratiquement à un état lié à sa vitesse de diffusion d'une phase dans l'autre.

- Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et le raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champs électrique...etc.
- La dernière étape correspond à la récupération du soluté désiré, cette étape est appelée désextraction par une solution aqueuse (recyclage de la phase organique).

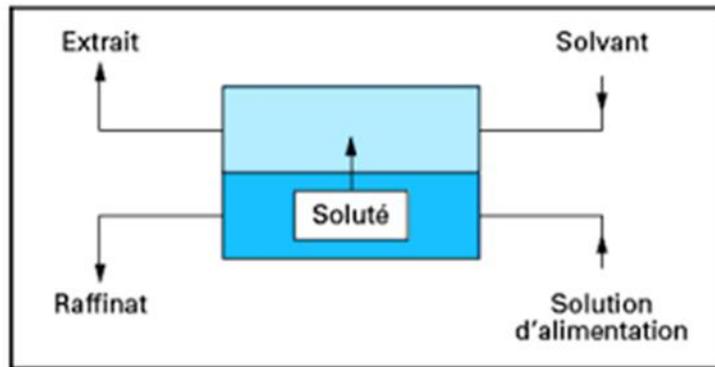
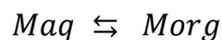


Schéma 02 : Principe de l'extraction liquide-liquide.

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide [37].

Le principe général pour la distribution des espèces moléculaires, loi de distribution, a été introduit la première fois en 1872 par Berthelot et Jungfleisch et résumé thermodynamiquement par Nernst en 1891.

Ce principe est la loi fondamentale en extraction liquide-liquide.



Les travaux de Nernst ont montré que le potentiel chimique de M dans les deux phases μ_{aq} et μ_{org} est le même quand le soluté M est en équilibre entre les deux phases et :

$$\mu_a^\circ + RT \ln C_a + RT \ln \gamma_a = \mu_{or}^\circ + RT \ln C_{or} + RT \ln \gamma_{or}$$

A partir de cette équation, le rapport entre les concentrations du soluté dans les deux phases est donné par :

$$\frac{C_a}{C_{or}} = \frac{\gamma_a}{\gamma_{or}} \times \exp - \frac{(\mu_{or}^\circ - \mu_a^\circ)}{RT}$$

D'où:

$$P = \frac{a_{i a}}{a_{i or}} = \exp((\Delta\mu^\circ)/RT)$$

Avec P, le coefficient de partition qui sera défini plus loin [38].

II.3. Définitions et nomenclature [39-42]

L'extractant

L'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique. Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont qu'il est:

- Relativement pas cher.
- Présente une faible solubilité dans la phase aqueuse.
- Ne forme pas d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse.
- Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu.
- Dispose d'une grande capacité de chargement du métal.
- Sa purification est facile après l'extraction.
- Se caractérise par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.
- Ce produit inflammable, non volatil et non toxique, est dissous ou dilué dans un Hydrocarbure de haute inertie chimique. Ses propriétés physiques sont favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation [41].

Le diluant

Liquide ou mélange de liquides dans lequel l'extractant est dissous, il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a le grand avantage de former une phase organique non miscible avec la phase aqueuse. Deux types de diluant peuvent être utilisés:

Les diluants inertes: Sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre.

Les diluants actifs: jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchent la formation d'une deuxième phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté.

Le raffinat

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

L'extrait

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

II.4. Applications du procédé d'extraction liquide-liquide [38]

Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de

biomolécules. Actuellement, ce procédé est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables comme c'est le cas pour :

- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques),
- La concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium),
- La séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium),
- L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique),
- Production des radionucléides, un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique est obtenu par extraction liquide-liquide.
- En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaire et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine).
- Traitement des effluents industriels, les eaux contaminées afin de répondre aux exigences environnementales.

II.5. Les paramètres de l'extraction liquide-liquide

II.5.1. Coefficient de distribution

Le transfert de l'élément métallique M entre deux phases non miscibles est évalué par le coefficient de distribution.

Ce dernier défini comme étant le rapport de la concentration totale d'un soluté dans l'extrait (phase organique), indépendamment de sa forme chimique, à sa concentration totale dans l'autre phase (phase aqueuse).

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$$

Ce paramètre détermine la faisabilité de l'extraction liquide-liquide en tant que procédé industriel ; plus le coefficient de distribution est élevé, meilleure est l'extraction d'une espèce métallique [43].

Le rapport de distribution est un paramètre expérimental caractérisant l'état d'un système d'extraction à un instant donné, cet état n'étant pas obligatoirement l'état d'équilibre. Ce paramètre est accessible expérimentalement.

II.5.2. Rendement d'extraction

Pratiquement la notion la plus utile est le rendement d'extraction, c'est une fraction de la quantité totale d'un soluté M transférée dans la phase organique [43].

Ce paramètre est défini comme suit :

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Le rendement d'extraction « R » d'un système donné est lié au coefficient de distribution « D » par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{R}{100} \right) \times \left[\frac{m_i}{m_f} \right] \times \left[\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right]$$

Où V_{aq} et V_{org} représentent les volumes respectifs de la phase aqueuse et la phase organique respectivement.

II.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 et le second par Marcus et Kertes.

La classification de Marcus et Kertes est fondée sur le type de mécanisme mise en œuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques. Quatre systèmes d'extraction sont recensés [36].

II.6.1. Extraction par échange de cations

Cette extraction est réalisée au moyen d'extractants qui sont des acides organiques lipophiles caractérisés par un groupement échangeur de proton (-COOH, -SO₃H, =NH₃, -SH, H₂PO₃, -NH₂, ...). L'extraction d'un cation métallique M^{m+}

Avec:



$$k_e = \frac{[ML^m]_{or}[H^+]^m_{aq}}{[HL]_{or}[M^{m+}]_{aq}}$$

$$D'ou : \log D = \log \log K_{ex} + m \log \log [HL]_{or} + mpH$$

Ces extractions sont sensibles au pH ; un pH élevé favorise l'extraction.

II.6.2. Extraction par échange d'anions

Dans certains milieux aqueux, les ions métalliques peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques.

Les extractions d'anions métalliques sont associées à des cations organiques [ammonium (R_4N^+), arsonium (R_4AS^+), phosphonium (R_4P^+)] accompagnées par un anion minéral X^- . L'équilibre d'extraction correspond dans un échange d'anions qui doit satisfaire à l'électroneutralité des phases :

$$\text{Avec : } \log D = \log K_{\text{ex}} + (n - m) \log[B^+X^-]_{\text{or}} + (m - n) \log[X^-]_{\text{or}}$$

D'après cette relation, l'augmentation de la concentration du cation organique (B^+ , X^-) et la réduction de la concentration de l'anion X^- en phase aqueuse améliorent l'extraction.

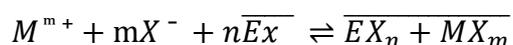
II.6.3. Extraction par chélation

Dans ce cas, l'extractant possède simultanément une fonction acide faible (-OH ou -SH) et un groupement donneur de doublet électronique (atome d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique. Par exemple, l'extraction du cuivre par l'acétylacétone.

II.6.4. Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvatant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore, susceptible d'engager un doublet électronique dans la liaison de coordination avec certains atomes.

Si on note Ex le composé organique extractant, M^{m+} l'ion métallique à extraire et X^- l'anion qui lui est associé en phase aqueuse, l'équilibre d'extraction s'écrit comme suit :



Cet équilibre montre que l'extraction sera d'autant plus forte que la concentration en extractant sera élevée. De même en chargeant la phase aqueuse en ion X^- sous forme d'acide ou de sel non extractible, on favorise l'extraction. Ce phénomène est appelé relargage.

II.6.5. Extraction par substitution

Développée par Gindin et Coll., elle consiste à substituer un métal N se trouvant dans la phase organique par un autre métal M présent initialement en phase aqueuse dans ce cas, l'échange est intermétallique, et la distribution est le plus souvent indépendante du pH.

I.7. Conclusion

La technique d'extraction liquide- liquide, son principe, son domaine d'application et ses limites ainsi que les différents systèmes d'extraction sont connus et largement exposés dans ce chapitre.

En particulier, l'extraction par solvant présente de nombreux avantages qui rendent son utilisation très générale. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à de très nombreuses substances.

Ce chapitre a proposé en fait la récupération des cations métalliques faisant appel au procédé d'extraction liquide-liquide qui permettra d'atteindre l'objectif, car il faut prendre conscience de mieux gérer les effluents des métaux lourds vu leurs toxicité. L'extraction de tels cations peut être rendue plus efficace en utilisant des extractants organophosphorés qui possèdent des propriétés extractives.

III. La technique d'extraction par point de trouble

III.1. Introduction

Historiquement, l'extraction par point de trouble (Cloud Point Extraction) a été introduite pour la première fois en 1978 par Watanabe et Tanaka elle a été exploitée pour la détermination du Zinc(II) après la formation d'un complexe hydrophobe avec 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. Par la suite, cette technique extractive a été développée par Bordier, pour l'extraction des biomolécules à caractère hydrophobe, et depuis, cette approche a été explorée largement comme une alternative verte à l'extraction de liquide-liquide conventionnelle.

L'extraction à deux phases aqueuses se présente donc comme une alternative aux systèmes conventionnels d'extraction liquide-liquide, car elle offre l'énorme avantage d'exclure totalement l'intervention de solvants organiques souvent volatils, inflammables et toxiques. Elle est aussi connue pour son large usage dans l'extraction et détection des métaux traces, des acides organiques et des protéines à caractère hydrophobe.

Ses avantages par rapport à d'autres techniques d'extraction liquide-liquide résident dans l'efficacité d'extraction élevée, le facteur préconcentration élevé, le coût bas, et l'utilisation des surfactants non-toxiques à la place de solvants organiques [38].

III.2. Définition d'un surfactant

Classiquement appelés "tensioactifs" ou "surfactifs", leurs molécules peuvent être naturelles ou synthétiques et ont la particularité de comporter une tête polaire (hydrophile) qui possède une affinité pour l'eau, et une queue apolaire (lipophile) formée le plus souvent d'une ou de plusieurs chaînes hydrocarbonées [44]. Du fait de cette double affinité, l'agent de surface est dit amphiphile : il n'a pas de place stable au sein d'un solvant et il aura toujours tendance à migrer aux interfaces de façon à ce que le groupe polaire se trouve dans l'eau et le

groupe apolaire dans un solvant organique ou à l'interface eau-air. Les amphiphiles, en référence à leurs propriétés secondaires, sont désignés par les qualificatifs de savon, de détergent, d'humectant, de dispersant, d'émulsifiant, de moussant, de bactéricide, d'inhibiteur de corrosion [45-47].

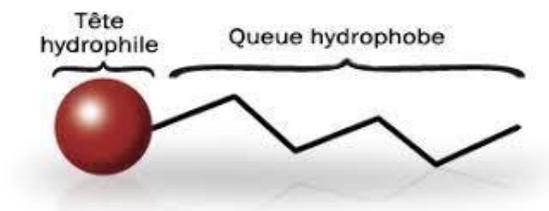


Schéma 03 : Représentation schématique d'un surfactant.

III.3. Les différentes classes de tensioactifs

Ils sont classifiés selon leur structure moléculaire, ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau [48].

III.3.1. Les tensioactifs anioniques

Ce sont les tensioactifs les plus utilisés industriellement, notamment dans le domaine de détergents, grâce à leur propriété moussante. En solution aqueuse, ils se dissocient pour donner naissance à un anion organique tensioactif et un cation de faible poids moléculaire [49].

III.3.2. Les tensioactifs cationiques

Ces tensioactifs s'ionisent en solution aqueuse pour former des cations, dont la charge est, le plus souvent, portée par un atome d'azote. Insensibles aux pH élevés et stables même à forte concentration, ils sont appréciés pour leurs propriétés substantives, c'est-à-dire leur capacité à s'adsorber sur une grande variété de surfaces chargées négativement (cellulose, protéines, métaux, pigments ...) en leur conférant ainsi un comportement hydrophobe. Ce sont les produits actifs des assouplissants textiles employés pour réduire l'électricité statique présente dans les tissus. Les dérivés ammonium (ex. bromure de cétyltriméthylammonium dans les soins pour cheveux) sont les plus répandus [49].

III.3.3. Les tensioactifs zwitterioniques

Leur tête polaire est constituée de deux ou plusieurs groupements fonctionnels qui peuvent, selon le pH du milieu, s'ioniser en solution aqueuse et conférer au composé le caractère de tensioactif anionique ou cationique. Ils sont de bons agents mouillants, bactéricides et peu irritants [49].

III.3.4. Les tensioactifs non ioniques

Ils ne se dissocient pas en solution aqueuse, l'hydrophilie de leur tête polaire provient de fonctions hydroxyles (R-OH) ou éthers (R-O-R') qui ont une forte affinité pour l'eau. Ils sont insensibles aux variations de pH [4049].

III.4. Propriétés des agents tensioactifs [50]

Les propriétés essentielles des tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

III.4.1. L'adsorption aux interfaces : elle provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.

III.4.2. Micellisation et morphologie des agrégats

Lorsque la solubilité du monomère est atteinte, les molécules de tensioactif qui se trouvent en solution vont tendre à minimiser la surface de contact avec l'eau en formant des agrégats (micelles). L'adsorption et la micellisation sont toutes deux des conséquences de la structure moléculaire des tensioactifs. Les forces générées pour former ces agrégats micellaires ne sont pas des liaisons fortes de types covalente ou ionique, mais des liaisons faibles de type Van der Waals, des interactions hydrophobes, liaisons hydrogènes ou interactions d'écrantage électrostatique.

Les structures formées dans l'eau ou à sa surface par les molécules amphiphiles dépendent d'une part de la nature de la molécule (moment dipolaire ou charge de la tête polaire, longueur de la chaîne hydrophobe) et d'autre part des conditions thermodynamiques (température, pH).

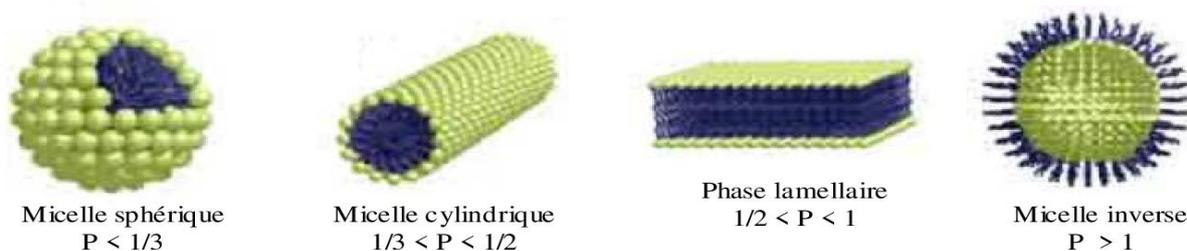


Schéma 04 : Types de micelles.

En effet, en jouant sur l'architecture moléculaire (structure des chaînes hydrophobe et hydrophile) et la concentration du tensioactif, la nature du solvant, la concentration d'un sel ou d'un co-tensioactif ajoutés, et enfin la température, on obtient des agrégats de structures très variées : micelles directes sphéroïdales, cylindriques, micelles inverses, vésicules, cristaux liquides lyotropes cubiques, hexagonaux ou lamellaires (bicouches), microémulsions [51-59].

Ces différentes structures, qui possèdent des propriétés rhéologiques et optiques différentes, doivent leur existence au fait que, dans chaque condition de composition et de température, le système doit opter pour la configuration de plus basse énergie. Les micelles directes sont formées en présence de solvants polaires. Les micelles inverses se forment lorsque l'on dissout des tensioactifs dans l'huile (ou un autre solvant aprotique non polaire).

III.5. Caractéristiques des surfactants

III.5.1. Concentration micellaire critique (CMC)

Avec l'adsorption aux interfaces, la propriété la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est certainement leur capacité à former des agrégats ordonnés, une fois que leur concentration dépasse un certain seuil, la concentration micellaire critique (CMC). La CMC est alors définie comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'autoassocient et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles. A la CMC, de nombreuses propriétés physico-chimiques subissent une brusque discontinuité. Expérimentalement, la CMC est déterminée par une rupture de pente sur une courbe représentant la variation d'une propriété en fonction de la concentration en tensioactif. La connaissance de cette valeur permet donc de prévoir certains domaines d'applications pratiques de ces molécules [58].

III.5.2. Balance lipophile-hydrophile

La balance hydrophile - lipophile (H.L.B.) est une caractéristique des tensioactifs. Elle est étroitement liée à la structure de la molécule et représente l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles. Sa valeur est d'autant plus élevée que le tensioactif est plus hydrophile [60].

Aux environs de la valeur 10 il y a équilibre entre les caractères lipophile et hydrophile, les valeurs inférieures à 10 donnent des tensioactifs à prédominance lipophile. L'intérêt de cette classification, fondée sur la H.L.B., est, qu'il est aisé de connaître, d'emblée, les principales propriétés des agents de surface [61].

Dans le cas d'émulsions de type eau dans huile, on utilise des tensioactifs de faible H.L.B. ($H.L.B. < 7$). Pour des émulsions de type huile dans l'eau, on choisit des tensioactifs de plus forte H.L.B. ($H.L.B. \geq 8$) La valeur optimale de H.L.B. du tensioactif doit être affinée en tenant compte de H.L.B. de l'huile.

Tableau 02 : Applications des tensioactifs en fonction de la valeur HLB

Comportement après l'addition dans l'eau	Valeurs de HLB	Applications
Totalement insoluble	1.5-3	Anti-moussant
Faiblement hydrodispersable	3-6	Emulsion eau dans huile
Dispersion laiteuse si agitation vigoureuse	7-9	Mouillage, moussant
Dispersion laiteuse stable	8-13	Emulsion huile dans eau
Dispersion translucide	13-15	Détergence
Solution limpide	15-18	Solubilisation

III.5.3. Point de Krafft

En ce qui concerne les tensioactifs ioniques, à partir d'une certaine valeur de la température, la courbe de solubilité augmente de manière quasi-exponentielle et seulement à partir de cette valeur, dénommée point de Krafft, le procédé de micellisation est alors initié. Le point de Krafft correspond à l'intersection de la courbe de solubilité et de la courbe de CMC [48].

III.5.4. Point de trouble [49]

Le point de trouble concerne les tensioactifs non ioniques, car leur solubilité dans l'eau provient essentiellement des interactions qu'ils forment avec le solvant. Lors de l'augmentation de la température d'une solution de tensioactif, en raison de l'agitation thermique, la tête polaire des tensioactifs est partiellement déshydratée par rupture des liaisons hydrogène avec l'eau. Si le nombre de ces liaisons hydrogène n'est pas suffisant pour contrebalancer les forces attractives entre les chaînes hydrocarbonées, la taille des micelles augmente rapidement, ce qui provoque une agrégation des micelles en "super-micelles".

Le trouble correspond à une démixtion entre une phase riche en tensioactifs, appelée coacervat, et une phase plus diluée, dont la concentration en tensioactifs est généralement voisine de la CMC. Cette démixtion est réversible : par refroidissement de la solution, à une température inférieure à la température de trouble, le milieu redevient homogène.

III.6. Interprétation du Comportement des surfactants non ioniques sous chauffage

L'une des caractéristiques d'un surfactant non ionique réside dans leurs pouvoir solubilisant de différents composés à température ambiante et en chauffant la solution micellaire au-delà d'une certaine température appelée température de trouble on provoque ainsi la démixtion c.à.d. la séparation en deux phases l'une riche en surfactant et l'autre diluée. **A basse température** : les têtes hydrophile sont entourées de molécules d'eau et subissent donc une hydratation au travers es liaison hydrogène ce phénomène conduit à la formation d'une couche d'eau autour des têtes polaires.

A haute température : plus précisément au-delà de la température du point de trouble cette couche d'eau est partiellement détruite et les interactions tête polaire tête polaire deviennent plus importantes que les interactions tête polaire eau, d'où l'augmentation de l'hydrophobicité du composé par déshydratation des têtes polaire [38]. La procédure d'extraction par point de trouble peut être représentée par la figure ci-dessous :

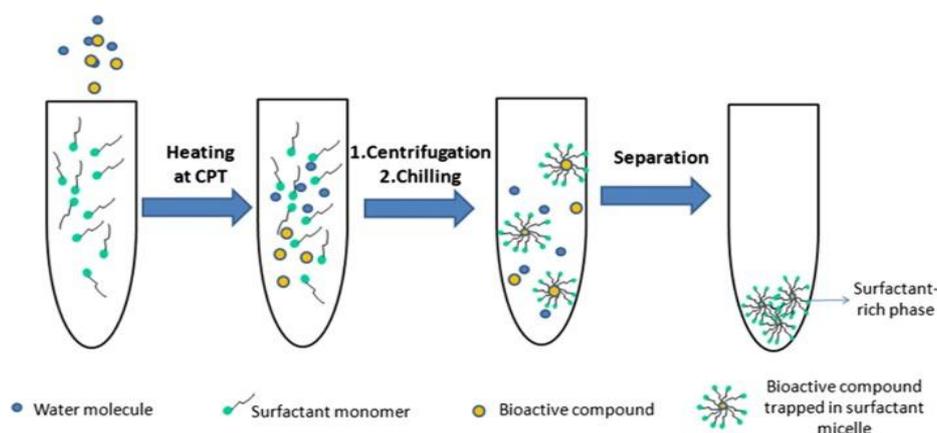


Schéma 05 : Principe de l'extraction par point de trouble.

III.7. Conclusion

En conclusion, la technique d'extraction par point de trouble, nous assure une extraction dite bénigne qui réduit le coût, l'énergie et le temps du procédé, qui peut être exploitée dans l'extraction d'une grande variété de polluants de nature organique ou inorganique de différentes polarités.

Elle est devenue un outil incontestable pour l'extraction et la détermination des substances chimiques, et plusieurs auteurs ont démontré le potentiel de cette technique impressionnante.

Les phénomènes de solubilisation et de point de trouble rendent donc possible l'extraction par coacervat, utilisable par exemple dans des opérations de dépollution d'effluents industriels ou de concentration de produits de la chimie fine en vue de leur valorisation. Un tiers corps dissous dans l'eau, tel qu'un composé organique ou une macromolécule biologique, se partagera nettement en faveur du coacervat grâce au phénomène de solubilisation micellaire [38].

IV. Revue bibliographique sur les extractants organophosphorés

IV.1. Introduction

L'étude des composés organophosphorés a commencé au début du 19^{ème} siècle, l'estérification de l'acide phosphonique par des alcools en 1820 par I.L. Lassaigne est la première synthèse dans ce domaine. En 1848, P.E. Ténard a synthétisé quelques dérivés à partir de la phosphine.

Actuellement, la littérature contient plusieurs études qui ont ajouté aux connaissances présentes dans le domaine de la chimie des organophosphorés. Les contributions les plus importantes sont celles des deux chimistes, l'allemand Carl Arnold August Michaelis et le russe Alexandr Ermingeldovich Arbuzov qui sont considérés comme les fondateurs de la chimie des organophosphorés.

Quant aux applications des organophosphorés, celles-ci couvrent différents domaines telles : la synthèse d'insecticides, des produits chimiques agricoles, retardateurs de flamme,

agents médicaux, et le plus important des agents pour les procédés d'extraction liquide-liquide, qui est un sujet de recherche très actif, vu leurs propriétés extractives vis-à-vis les cations métalliques. Dans la section suivante nous aborderons les extractants organophosphorés commerciaux qui ont été investigués dans les procédés d'extraction liquide-liquide [38].

IV.2. Les extractants organophosphorés commerciaux

De nos jours un très grand nombre d'extractants est disponible, les extractants organophosphorés oxygénés, sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très utilisés en extraction liquide-liquide. Les β -cétophosphonates et les oxydes β -cétophosphines ont été étudiés comme extractants potentiels pour les cations lanthanides trivalents et l'uranyle. M.H. Chhatre et al. ont réalisé la séparation des cations lanthanides à partir d'un mélange des terres rares en milieu salicylate utilisant la n-tributylphosphine.

Acide Di(2-ethylhexyl)phosphonique (HDEHP) est un extractant très commun pour la concentration du scandium et la séparation des terres rares, cependant la haute acidité exigée lors de l'extraction et la formation d'une troisième phase d'émulsion a limité son large usage à l'échelle industrielle.

Tandis que, l'acide 2-ethylhexyl phosphonique et 2-ethylhexyl monoester (HEH/EHP) a été rapporté dans la littérature pour résoudre ce problème dans un certain degré et s'est avéré qu'il possède de meilleures performances que le HDEHP.

La série des Cyanex est très exploitée dans les systèmes d'extraction et de séparation. Ainsi le Cyanex 302 qui est un acide monothio analogue du Cyanex 272, commercialement disponible par cyanamides (CYATEC) Canada, Inc, il a été reporté que cet extractant est plus résistant à la décomposition que ses analogues phosphoniques [38].

IV.3. La famille des extractants CYANEX

Le réactif de départ pour la synthèse des extractants type CYANEX est une phosphine PH_3 . La capacité de produire la phosphine commercialement, a ouvert le chemin pour la production d'une gamme entière de dérivés non seulement par l'addition de la phosphine sur l'aldéhyde par catalyse acide ou par addition d'un radical libre sur une oléfine.

L'analogue thio peut être préparé facilement par réaction du trialkylphosphine avec le soufre élémentaire au lieu du peroxyde d'hydrogène. Les acides phosphiniques sont synthétisés en utilisant des mélanges des dérivés dialkylmonophosphine et traités par le peroxyde d'hydrogène.

Les analogues thio des acides phosphiniques peuvent être synthétisés en traitant les dérivés du dialkyl phosphine avec le soufre élémentaire et NaOH pour former ses sels du

sodium lesquels peuvent être converti alors en acides par traitement acide. La gamme des extractants types CYANEX sont donnés avec leurs usages, sur le tableau 3.

Tableau03 : Les extractants types CYANEX.

Extractant CYANEX	Formule chimique	Solubilité dans l'eau (mg/l)	Usage potentiel
272	(C ₈ H ₁₇) ₂ P(O)OH	16	La séparation du Co du Ni, séparation des terres rares, extraction du Zinc
301	(C ₈ H ₁₇) ₂ P(S)SH	7	Extrait sélectivement plusieurs métaux à partir des métaux alcalins et le manganèse
302	(C ₈ H ₁₇) ₂ P(S)OH	3	Similaire au CYANEX 272 en performance à l'exception que l'extraction se fait à pH bas
921	(C ₈ H ₁₇) ₃ PO	Inférieure à 5	Récupération de l'uranium et de l'acide acétique des effluents industriels
923	R ₃ PO	Inférieure à 10	Récupération des acides carboxyliques, les phénols et l'éthanol, séparation du Nb du Ta, élimination du As, Sb et Bi à partir des solutions électrolytiques du cuivre.
471X	(C ₄ H ₉) ₃ PS	3	Extraction sélective du Ag, séparation du Pd du Pt, extrait le Hg et l'Au

IV.4. Conclusion

Ce type d'extractants ont montré des capacités d'extraction très intéressantes et leur emploi a été très prometteur dans différents procédés de séparation et d'extraction liquide-liquide. Ils sont susceptibles d'extraire les ions métalliques par solvatation. En effet, l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre avec le cation métallique par solvatation. Ainsi les deux techniques d'extraction étudiées dans ce mémoire font appel à l'emploi d'un extractant organophosphoré qu'est le Cyanex 921.

V. La spectrophotométrie UV-Visible

V.1. Introduction

La spectrophotométrie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectrophotométrie est largement répandue en analyse chimique [62].

V.2. Principe de la spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes[63].

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption, qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde maximale (λ_{max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{max})[64].

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, on fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier. Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [65].

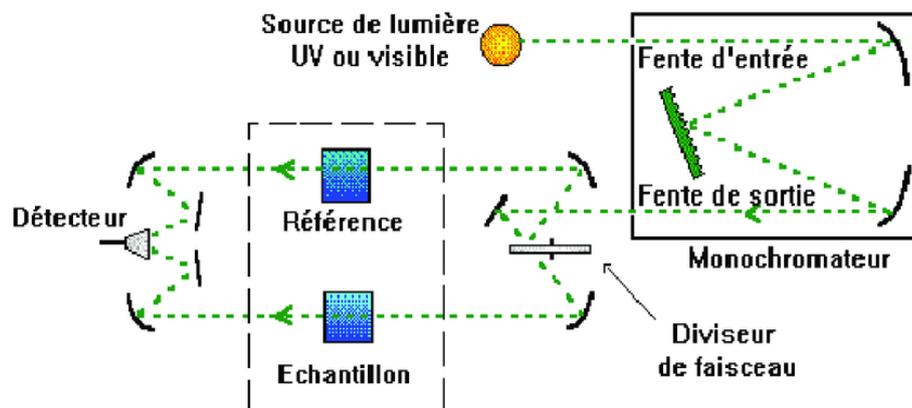


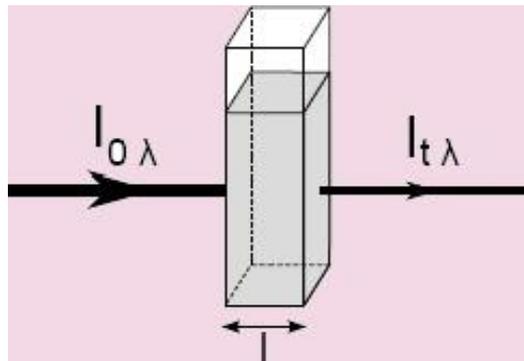
Schéma 06 : Principe d'un spectrophotomètre de double faisceau.

D'un point de vue pratique, l'échantillon est constitué de l'édifice à étudié, dissous dans un solvant et contenu dans une cuve. Il faut donc que solvant et cuve n'interfèrent pas dans les données mesurées. Ainsi on les choisira transparents dans le domaine choisi. Dans le commerce, il existe différentes cuves adaptées aux différents domaines spectraux rencontrés (plastique pour le visible, quartz de plus ou moins bonne qualité pour l'UV).

Pour ce qui est du solvant, son influence est neutralisée en réalisant un blanc, c'est-à-dire en mesurant l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la cuve ne contenant que du solvant. Les échantillons doivent être transparents afin d'éviter tout phénomène de diffusion : ne pourront être analysées que les solutions limpides dans des cuves propres.

V.3. La loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer- Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une seule molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [63]. Expérimentalement, l'appareil extrait comme donnée brute l'intensité $I_{t,\lambda}$, obtenue après traversée de la solution. Celle-ci étant dépendante de la source, on préfère calculer deux grandeurs dérivées : l'absorbance A et la transmittance T.



.Schéma 07 : Illustration de la notion du transmittance.

La transmittance T est définie par : $T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda}$. On l'exprime en pourcentage.

L'absorbance A se calcule par : $A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = -\log T$. C'est une grandeur positive.

La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit :

$$\text{Log}(I_0/I) = \epsilon.C.l$$

Ou bien sous sa forme actuelle est : $A = \epsilon.C.l$

Avec:

A : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$)

C : Concentration (mol/L) l : Epaisseur de la cuve (cm)

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : (une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident)[66].

V.4. Applications

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode facile à mettre en œuvre. Elle est utilisée aussi bien pour l'analyse qualitative que quantitative [67].

V.4.1. Analyse qualitative

La méthode détecte les groupements fonctionnels chromophores mais ne permet pas l'identification certaine des molécules. Elle doit toujours être complétée par d'autres méthodes spectrales (IR, RMN, spectrométrie de masse) ou chimiques.

V.4.2. Analyse quantitative

Les mesures en UV/Visible reposent sur la loi de Beer et Lambert ; qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

V.5. Conclusion

Dans cette étude nous avons utilisé la spectrophotométrie UV/Visible afin de déterminer la concentration des cations Pb(II) après extraction, cette détermination a été assurée via la méthode du xylénole orange qui forme un complexe stable avec le cation Pb(II) ce qui nous a permis la quantification de l'extraction liquide-liquide.

***CHAPITRE II. STRATEGIE DU TRAVAIL, REACTIFS,
MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES***

Chapitre II. Stratégie du travail, réactifs, matériel et méthodes expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre présentera la stratégie du travail, les réactifs et le matériel utilisés au cours de ces travaux de mémoire, les méthodes ainsi que les techniques expérimentales permettant l'extraction des cations métalliques sont décrites dans cette partie.

La procédure d'extraction liquide-liquide faisant appel à l'utilisation d'un solvant organique et l'extraction dans un système biphasique aqueux via l'emploi d'un surfactant non ionique seront présentées dans ce chapitre.

II.2. Réactifs et produits utilisés

Tous les produits et réactifs chimiques utilisés lors de la réalisation de nos travaux de mémoire pour l'extraction des cations métalliques, sont regroupés dans le tableau 04.

Tableau 04 : Réactifs utilisés.

Réactifs utilisés	Formule	Mw (g.mol⁻¹)	N° CAS
Nitrates de plomb	Pb(NO ₃) ₂	331,2	10099-74-8
Acétates de sodium	C ₂ H ₃ NaO ₂	82,0343	127-09-3
Acide acétique	CH ₃ COOH	60,052	64-19-7
Xylénol orange	C ₃₁ H ₃₂ N ₂ O ₁₃ S	672,67	1611-35-4
Acide citrique	C ₆ H ₈ O ₇	192,124	77-92-9
Chloroforme	CH ₃ Cl	50.48	67-66-3
Cyanex 921	(C ₈ H ₁₇) ₃ PO	386	78-50-2
Triton X-100	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) _n , (n=9-10)	625.1	9002-93-1
Chlorures de potassium	KCl	74.55	7447-40-7

II.3. Description du procédé expérimental de l'extraction liquide-liquide

La courbe d'étalonnage a été réalisée permettant la détermination de la concentration du plomb dans la phase aqueuse après extraction, en utilisant le Cyanex 921 par spectroscopie UV /Visible. Une étude du rapport volumique Vaq/Vorg a été effectuée pour établir le rapport optimum d'extraction. Une cinétique d'extraction a été mise au point afin de déterminer le temps optimal nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide, c.-à-d., pour lequel le rendement est maximal.

Il a été indispensable de choisir une concentration de la phase organique pour ce faire on a effectué une étude de l'influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction des cations. L'extraction a lieu par agitation magnétique suivi d'une séparation des phases.

L'évolution du rendement de l'extraction a été étudiée en fonction du rapport molaire défini comme étant le nombre de mole de l'extractant sur le nombre de mole du métal.

Après un temps suffisant de décantation les deux phases sont séparées. Le pH de la solution aqueuse avant et après extraction est mesuré par un pH-mètre type PHYWE WTM320. La concentration en cations Pb(II) des solutions aqueuses initiales et dans les raffinats est déterminée par spectrophotométrie UV/Vis.

Des modifications de la force ionique ont été faites pour étudier l'influence de cette dernière sur le rendement de l'extraction, ainsi que l'influence de l'ajout d'un acide contenant un ion commun à différent pH.

II.4. Description du procédé expérimental de l'extraction au point de trouble

Les solutions aqueuses, contenant Plomb (II) à une concentration égale à 10^{-4} M, Tx-100 (% (v/v)) en présence d'un extractant le cyanex 921 de concentration égale à 10^{-3} M, ont été préparées à partir de solutions mères.

La solution a été chauffée pendant 10 min à une température pour laquelle il aura formation des agrégats micellaires, le système est maintenu à cette température pendant 10 min, la séparation est rendue facile après refroidissement du système à 18°C , les deux phases se séparent. La phase aqueuse supérieure a été enlevée alors, et la concentration des cations Pb(II) dans cette phase a été déterminée spectrophotométriquement. Toutes les valeurs rapportées sont les moyennes de trois essais.

II.5. Spectroscopie UV-Visible

Dans les deux méthodes d'extraction la concentration en cations plomb (II), des solutions aqueuses initiale et après extraction est déterminée par spectroscopie UV-Vis. La courbe a été effectuée sur un appareil UV-Vis 2401PC Shimadzu, à l'Université de Mostaganem. Le spectre d'absorption a été enregistré à la température ambiante, dans la zone des longueurs d'ondes de $\lambda = 500\text{nm}$ à $\lambda = 600\text{nm}$, en utilisant une cuvette en quartz de longueur $l = 1\text{cm}$.

CHAPITRE III. ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES CATIONS Pb(II) EN MILIEU NITRATES PAR LE CYANEX 921

Chapitre III. Etude de l'extraction liquide-liquide des cations Pb(II) en milieu nitrates par le Cyanex 921

III.1. Introduction

Cette partie est dédiée à la description de la technique d'extraction liquide-liquide classique du plomb (II) en milieu chlorure par le Cyanex 921 avec une étude des paramètres qui gouvernent les systèmes de cette méthode d'extraction.

L'extraction est étudiée en termes de rendement d'extraction et coefficient de distribution définis par les relations ci-dessous :

$$R(\%) = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100$$

Et

$$E = \frac{(A_i - A_f)}{A_f}$$

III.2. Méthode d'expérimentation de l'extraction liquide-liquide

Au cours de cette étude les influences respectives de la variation des rapports volumiques, du temps d'agitation, de la concentration de l'extractant, sur l'extrahibilité du système ont été mises en évidence.

L'effet de la nature du milieu sur le rendement d'extraction a été étudié dans le cas suivant :

Ajustement du pH du milieu par ajout de l'acide nitrique.

Nous avons aussi montré l'effet du synergisme sur l'extraction du plomb (II) par l'ajout l'acide lactique de 10^{-3} M.

La vitesse d'agitation qui constitue un rôle très important dans l'étude des systèmes d'extraction a été investiguée.

III.3. Droite d'étalonnage du cation plomb (II)

La droite d'étalonnage du cation plomb a été réalisée dans le domaine des concentrations en plomb (II) et en Cyanex 921 variant de 10^{-7} à 10^{-3} M. La mesure des absorbances des échantillons étudiés nous permis de tracer la figure 01 .

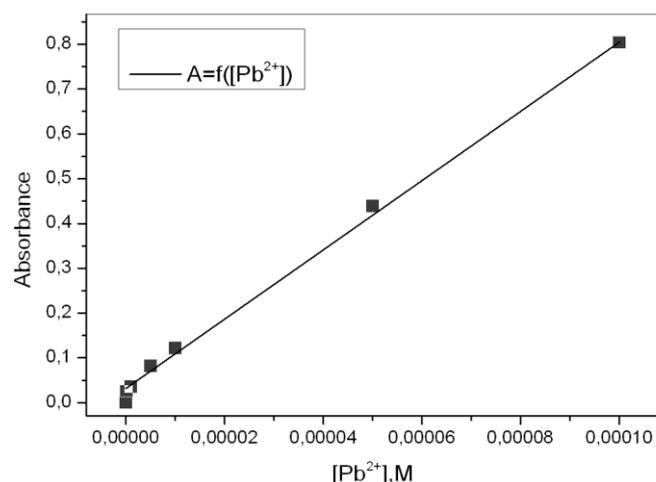


Figure01 : Droite d'étalonnage du cation plomb (II), T=25°C.

La détermination des absorbances a été réalisée par la méthode spectrophotométrique du xylénol orange. Nous avons constaté que la loi de Beer Lambert n'est applicable qu'au domaine des concentrations de 10^{-7} à 10^{-4} M. À partir de ce tracé on a choisi une concentration de la phase aqueuse $[Pb^{2+}] = 10^{-4}$ M qu'on utilisera dans notre expérimentation.

III.4. Effet des rapports volumiques

L'effet des rapports volumiques sur le rendement d'extraction a été étudié par agitation de différents rapports volumiques des phases organiques et aqueuses avec $\frac{V_{aq}}{V_{org}} = 1$ à 5 et les résultats sont présentés sur la figure 02.

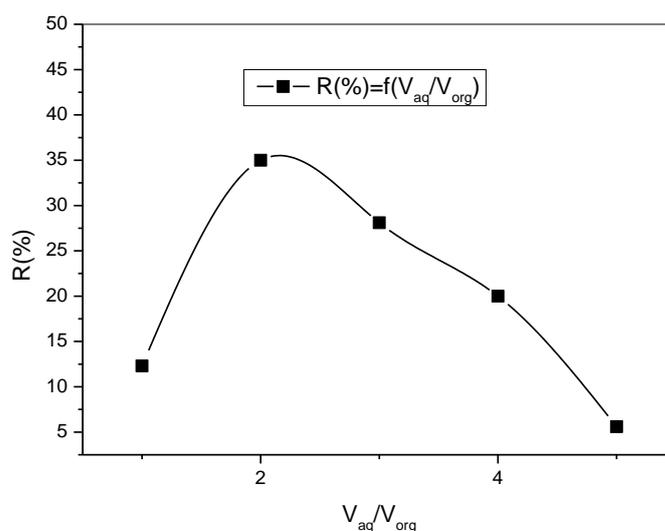


Figure 02 : Effet des rapports volumiques sur l'extraction du plomb (II), [Cyanex 921] = 10^{-3} M, $[Pb^{2+}] = 10^{-4}$, t = 25°C .

D'après les résultats obtenus, le meilleur rendement a été obtenu à $\frac{V_{aq}}{V_{or}} = 2$, pour le cyanex 921, donc on utilisera durant toute cette étude le rapport volumique 2.

III.5. Etude cinétique de l'extraction du plomb (II) par le Cyanex 921

Les concentrations du plomb (II) et de l'extractant sont prises égales à 10^{-4} M et 10^{-3} M respectivement. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 03.

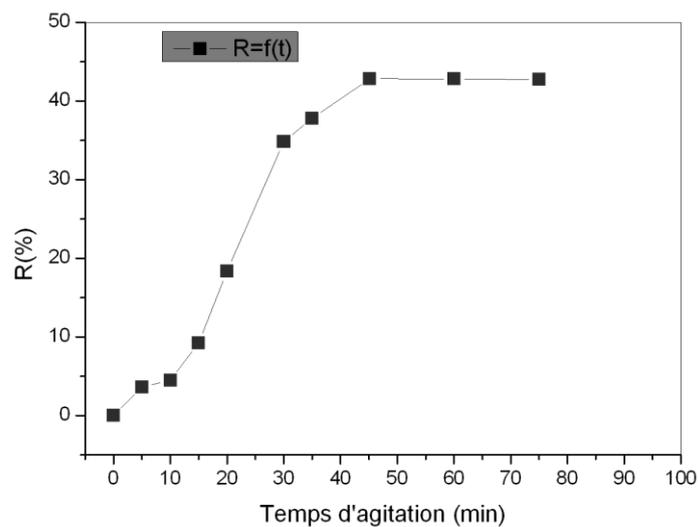


Figure 03 : Étude cinétique de l'extraction du $[Pb^{2+}] = 10^{-4}$ par $[Cyanex\ 921] = 10^{-3}$ M
 $\frac{V_{aq}}{V_{or}} = 2$, $t=25^{\circ}C$.

L'étude cinétique nous montre que l'extraction quantitative de 43(%) est atteinte à un temps d'agitation de 45min.

III.6. Effet de la concentration en extractant

Nous avons fixé tous les paramètres de l'extraction et fais varier la concentration de Cyanex 921. Les concentrations en extractant sont prises de 10^{-7} jusqu'à 10^{-4} M, avec $[Pb^{2+}] = 10^{-4}$, $\frac{V_{aq}}{V_{or}} = 2$ et $T=25^{\circ}C$.

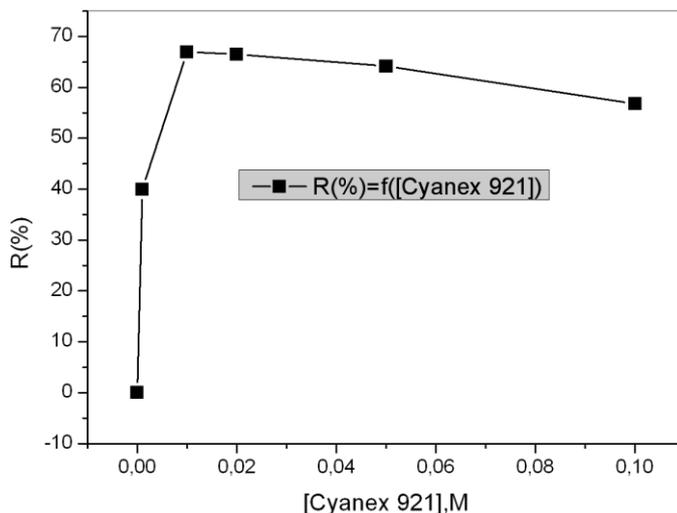


Figure 04 : Effet de la concentration en extractant sur le rendement des cations Pb^{2+}

par $[Cyanex\ 921] = 10^{-3}\ M$, $[Pb^{2+}] = 10^{-4}$, $\frac{V_{ag}}{V_{or}} = 2$, $t=25^{\circ}C$.

On observe une évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration en extractant, le meilleur rendement est de 67 (%) à $[Cyanex\ 921]=0.01M$, au-delà de cette concentration le rendement commence à diminuer.

III.7. Effet du pH du milieu sur le rendement d'extraction du plomb (II)

Le pH de la phase aqueuse est l'un des paramètres déterminants dans les procédés d'extraction liquide-liquide, puisqu'il affecte directement la complexation du métal ainsi que son extraction dans la phase organique.

Pour vérifier l'influence de la variation du pH du milieu sur le rendement d'extraction des cations plomb (II) nous avons étudié l'effet de l'ajout de l'acide nitrique (ayant un ion commun avec la phase aqueuse), des modifications ont été apportées à la phase aqueuse, en variant le pH de cette dernière.

L'ajout de l'acide nitrique est pris pour ajuster le pH de la phase aqueuse à 2, sur la figure 05 sont représentés les différents résultats d'extraction des cations plomb (II).

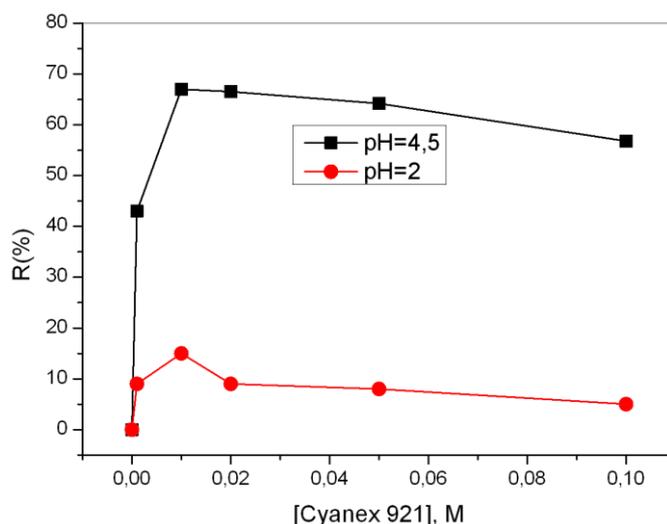
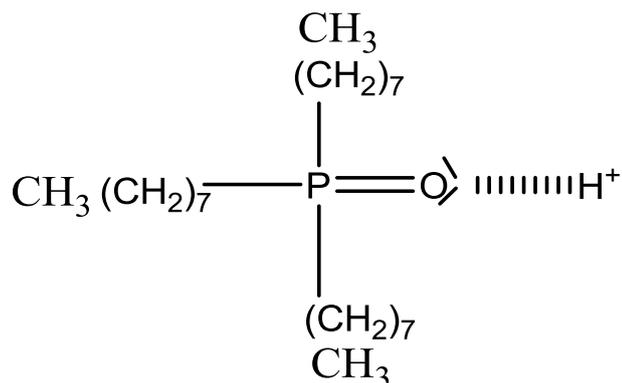


Figure 05 : Effet du pH du milieu sur l'extraction, $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$, $\frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{or}}} = 2$, $t=25^{\circ}\text{C}$.

La figure 05 montre que l'ajout d'acide nitrique à pH égale à 2 aura l'effet de diminuer le rendement d'extraction, ceci peut être expliqué que l'augmentation de la concentration des H^+ dans la phase aqueuse défavorise l'extraction des cations plomb (II).

Cette diminution est peut-être due à une compétition entre le proton et le cation à extraire. A cause de la nature basique des groupements phosphoryles $\text{P}=\text{O}$ présents dans notre extractant, ce dernier peut extraire H^+ au lieu de $\text{Pb}(\text{II})$ [68].



Ce comportement est presque toujours rencontré avec quelques extractants de la famille des organophosphorés. L'extraction de H^+ par le cyanex 921 est responsable de la faible extraction des cations en question.

III.8. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation a été étudié à différentes valeurs, c'est-à-dire vitesse lente moyenne et rapide. Les autres conditions, y compris le pH constant, le temps de contact, et la concentration initiale en métal étaient de : 4.5, 45 min, 10^{-4} M, respectivement, à une température de 25 °C.

Le régime d'extraction a été identifié par la dépendance de l'efficacité d'extraction du Pb(II) à la vitesse d'agitation. L'effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité d'extraction du Pb(II) est illustré à la figure 06.

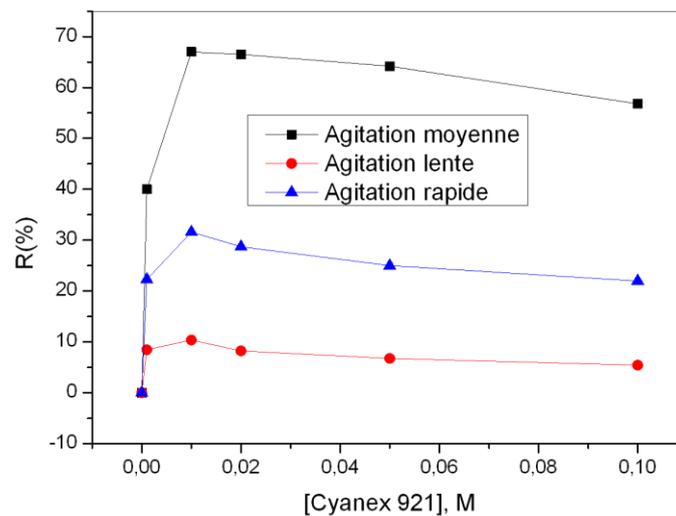


Figure 06 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction, $[\text{Cyanex 921}] = 10^{-3}$ M,

$$[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}, \frac{V_{\text{ag}}}{V_{\text{or}}} = 2, t=25^{\circ}\text{C}.$$

À partir de la figure 06, la vitesse rapide et lente auront un effet antagoniste sur l'efficacité d'extraction. Ce qui est expliqué par le fait que l'extraction est sous contrôle de deux facteurs : la diffusion des réactants à l'interface liquide-liquide et la réaction chimique.

Ce résultat est lié au fait qu'aux faibles vitesses la diffusion des molécules d'extractant à l'interface diminue, diminuant ainsi le contact entre le métal et l'extractant, d'autre part aux vitesses élevées il y aura destruction rapide du film moléculaire des molécules de l'extractant diffusé et adsorbé à l'interface ce qui empêche l'établissement de l'équilibre d'extraction et diminue ainsi la formation des complexes ligand-métal extractible dans la phase organique [68].

III.9. Effet du deuxième cycle sur l'extraction des cations plomb (II)

Le dernier facteur étudié dans ce chapitre est l'effet du 2^{ème} cycle, on réalise l'extraction des phases aqueuses récupérées à partir du 1^{er} cycle. Les conditions expérimentales sont maintenues les mêmes. Les résultats sont représentés sur la figure 07.

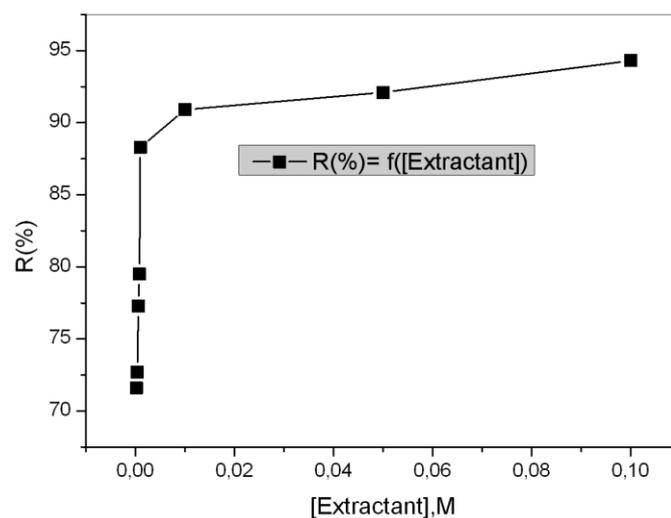


Figure 07 : Effet du 2^{ème} cycle sur l'extraction du plomb (II) [Cyanex 921] = 10^{-3} M, $[Pb^{2+}] = 10^{-4}$, $\frac{V_{aq}}{V_{or}} = 2$, $t=25^{\circ}C$.

D'après les résultats obtenus, un rendement maximal de 100(%) atteint à une concentration en extractant de 0.1M, après le 2^{ème} cycle d'extraction.

CHAPITRE IV. ETUDE DE L'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE DES CATIONS Pb(II) EN MILIEU NITRATES PAR LE CYANEX 921 ET LE TX-100

Chapitre IV. Etude de l'extraction par point de trouble des cations Pb(II) en milieu nitrates par le Cyanex 921 et le Tx-100

IV.1. Introduction

Afin de parfaire le procédé d'extraction liquide-liquide en employant le cyanex 921 nous nous sommes intéressés à l'extraction dans un système micellaire aqueux biphasique. Le but de la partie présente est de réaliser l'extraction des cations plomb (II) dans un système aqueux /aqueux en employant le triton x-100 et le Cyanex 921.

Le recours à l'extraction par point de trouble ou l'extraction micellaire permet ainsi de varier le système d'extraction et d'éviter l'utilisation de solvants organiques, souvent toxiques, inflammables et de coût élevé. Cette démarche est en bon accord avec les douze principes de la chimie verte, développés par Paul Anastas qui recommandent notamment la réduction des volumes de solvants utilisés (principe n°5), l'utilisation de réactifs renouvelables (principe n°7) et le développement d'une chimie plus sûre et bénigne (principe n°12).

Ce domaine de recherche, en pleine expansion, a prouvé son efficacité en pratique mais la compréhension des phénomènes mis en jeu reste un vaste domaine à explorer.

Ce dernier volet de nos travaux de mémoire sur l'extraction des cations plomb divalents par point de trouble, s'articulent autour de différents paramètres chimiques que sont la concentration en surfactant, la concentration en extractant, l'ajout de KCl, et le pH du milieu respectivement.

IV.2. Le concept vert dans l'utilisation des surfactants non-ioniques

L'extraction via les systèmes micellaires a considérablement attiré l'attention de la communauté scientifique. Cette méthode a plusieurs avantages tel que : la procédure expérimentale simple, le coût bas, et le facteur de concentration élevé ; en plus, c'est une méthode qui respecte l'environnement comparée avec les procédés d'extraction liquide-liquide classiques qui généralement font appel à des solvants organiques souvent coûteux et/ou toxiques [69].

Ces aspects l'incluent dans l'ensemble des méthodes analytiques en bon accord avec les principes de la "chimie verte". La chimie Verte peut être définie comme étant la réalisation des synthèses et des procédés chimiques pour diminuer ou éliminer l'usage ou la génération de substances toxiques dangereuses pour la santé humaine et pour l'environnement.

IV.3. Le choix de Triton x-100

Lors de l'optimisation d'un procédé d'extraction micellaire, il est indispensable de choisir un surfactant efficace et de bonnes performances pour un tel procédé, ce choix est

Chapitre IV. Etude de l'extraction par point de trouble des cations Pb(II) en milieu nitrates par le Cyanex 921 et le Tx-100

primordial et souvent délicat. Bien évidemment, ils doivent assurer également un compromis entre les caractéristiques physico-chimiques, les aspects technico-économiques et les aspects environnementaux.

Il est important de mentionner que, entre les surfactants nonioniques, on peut déjà éliminer l'emploi d'autres surfactants en raison d'un point de trouble très élevé, ce qui pour la mise en œuvre d'un procédé industriel est souvent défavorable du point de vue opérationnel. Dans notre étude, le choix de Triton x-100 était dû à sa disponibilité, son point de trouble relativement bas (67 °C), haute densité de la phase surfactant-riche et car il est non toxique.

Le triton x-100, est une molécule appartenant à la famille des surfactants non-ioniques, dont la formule est représentée comme suit :

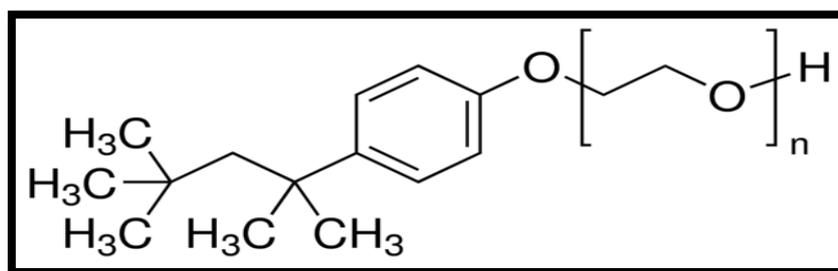


Schéma 08 : Structure développée du Triton x-100.

Ou $n=9.6$ pour le triton X-100, fut nommé Selon les règles de nomenclature de l'IUPAC, mais le triton x-100 est le nom le plus courant et le plus rencontré dans la littérature. Les séries du Triton-X constitue une classe de surfactants versatiles très reconnu, ces surfactants amphiphiles non-ionique sont très utilisés dans les détergents industriels résistants et sont de bons émulsifiants. Le Tx-100 a un point de trouble $t=67^{\circ}\text{C}$, et une concentration micellaire critique $\text{CMC}=0,27 \text{ mM}$ avec un nombre d'agrégats égal à 139 dans l'eau, à température ambiante.

IV.4. Propriétés physicochimiques du Triton x-100

D'après une recherche bibliographique, nous avons rassemblé les propriétés du Triton x-100, qui sont illustrées dans le tableau 05.

Il est compatible avec tous les autres types de surfactants. Généralement disponible comme matière active 100% libre d'électrolyte. Ils peuvent être résistant à l'eau dure, les cations métalliques polyvalents, et les électrolytes à haute concentration, soluble à l'eau et les solvants organiques y compris les hydrocarbures. Les surfactants non ioniques POE sont d'excellents agents dispersants.

Chapitre IV. Etude de l'extraction par point de trouble des cations Pb(II) en milieu nitrates par le Cyanex 921 et le Tx-100

Cependant, ces surfactants sont des liquides ou des pâtes, très visqueux rarement solides. Les dérivés du polyoxyde d'éthylène montrent l'effet inverse de la température avec la solubilité dans l'eau, ils peuvent devenir insolubles dans l'eau en chauffant.

Tableau 05 : Propriétés physico-chimiques typiques du Tx-100.

Etat physique	Liquide transparent
Odeur	Inodore
Masse molaire g.mol⁻¹	625.1
Rapport molaire	9.5
Point de trouble (°C)	67
CMC	0.22 à 0.24 mM*
HLB	13.5*
Pression de vapeur h Pa	< 0,01
Densité g .cm⁻³	1 ,07
Solubilité	Très soluble
Point d'ébullition (°C)	270

IV.5. Procédure d'extraction par point de trouble

Les solutions aqueuses, contenant le plomb (II) avec une concentration égale à 10^{-4} M, TX-100 à différentes concentrations volumiques en présence d'un extractant le cyanex921 à de concentration 10^{-3} M), ont été préparées à partir de solutions mères. La solution a été chauffée pendant 10 min à une température pour laquelle il aura formation des agrégats micellaires, après avoir refroidi l'échantillon à 18°C. La phase aqueuse supérieure a été enlevée alors, et la concentration des cations Pb (II) dans cette phase a été déterminée spectrophotométriquement. Toutes les valeurs rapportées sont les moyennes de trois essais.

La réalisation de l'extraction par coacervat (figure), passe par les principales étapes suivantes :

- Ajout du surfactant et de l'extractant à la solution aqueuse renfermant le métal à extraire
- Chauffage de la solution et séparation des deux phases : la phase riche en surfactant et la phase aqueuse appauvris en métal.

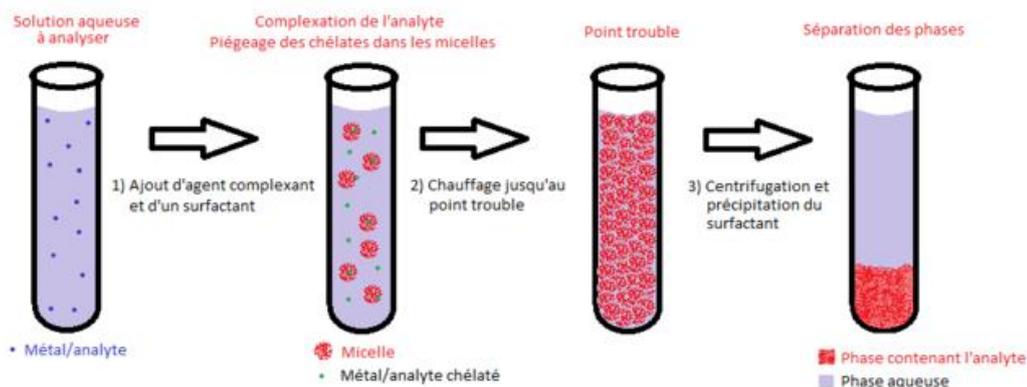


Schéma 09 : Processus d'extraction au point trouble.

IV.6. Détermination des Températures du point de trouble

La température du point de trouble des solutions micellaires étudiées dans cette partie, a été mesurée pour chaque échantillon pour tous les paramètres investigués. Le point de trouble est déterminé visuellement par chauffage des solutions micellaires des échantillons dans des tubes à essais immergés dans un bain thermostaté.

La température augmente graduellement jusqu'au début de trouble cette température était notée. Pour un surfactant non ionique tel que le Tx-100, la température pour laquelle le trouble disparaît a été prise comme étant la température du point de trouble du système.

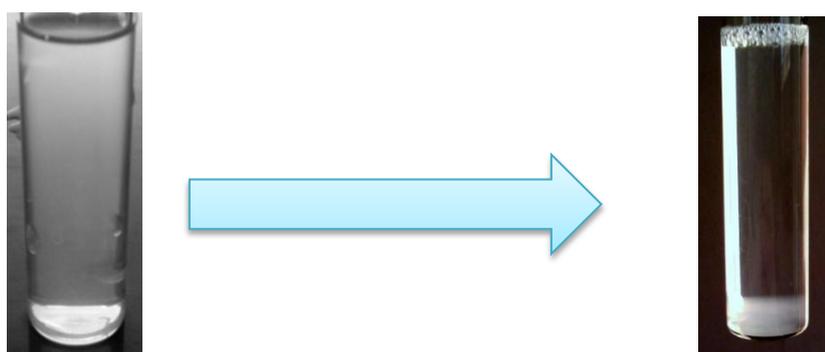


Schéma10 : Le phénomène d'extraction par point de trouble

IV.7. Effet de concentration en Triton X-100 sur l'extraction par point de trouble du Pb(II)

Dans le processus d'extraction du point de trouble des cations métalliques, étant donné que la solubilisation des complexes formés est corrélée à la quantité de surfactant utilisé, il est important d'examiner l'influence de la concentration en surfactant sur le rendement d'extraction du Plomb (II).

Afin d'optimiser l'extraction par coacervat, nous avons fait une étude sur l'effet de la concentration initiale en surfactant sur le pouvoir d'extraction du système micellaire aqueux constitué du Tx-100 et le cyanex 921. Nous avons réalisé la variation de la concentration en Tx-100 en termes de concentration volumique.

Ce paramètre peut aussi jouer un rôle décisif lors de la mise en œuvre du procédé. La plage de concentration en surfactant va de 0.1 à 3 % (v/v) tandis que la concentration en cyanex 921 et des cations plomb sont prises fixes et égales à 10^{-3} M et 10^{-4} M respectivement.

La figure 08 nous présente l'évolution du rendement d'extraction par point de trouble en fonction de la concentration en Tx-100 pour le cation Pb(II).

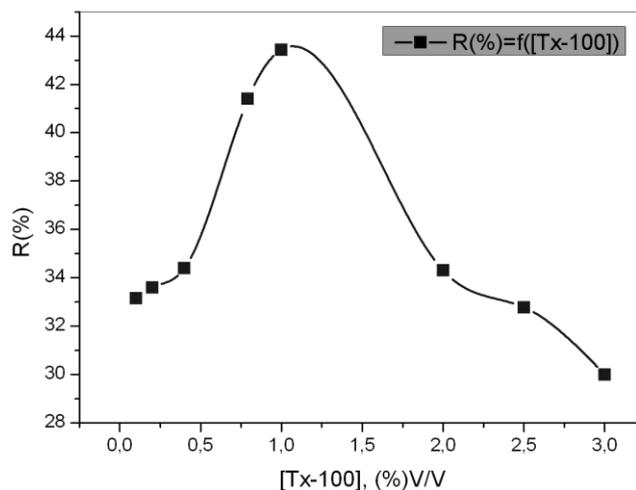


Figure 08 : Effet de concentration en Triton X-100 sur le rendement d'extraction, [Cyanex 921] = 10^{-3} M, [Pb²⁺] = 10^{-4} , t=25°C.

Les résultats de la variation de l'efficacité d'extraction de Pb (II) par rapport à différentes concentrations de Triton X-100 sont illustrés par la figure 08.

On peut observer qu'une extraction quantitative a été obtenue avec une concentration optimale de tensioactif de 1 %, où la récupération la plus élevée et la plus grande efficacité d'extraction de 43.5(%) pour le cation Pb (II) a été atteinte.

Chapitre IV. Etude de l'extraction par point de trouble des cations Pb(II) en milieu nitrates par le Cyanex 921 et le Tx-100

A des concentrations élevées le rendement diminue graduellement, de fortes interactions peuvent se produire entre l'excès de Tx-100 et le Cyanex, inhibant l'extraction du Pb(II).

Ces résultats sont conformes à d'autres travaux publiés concernant les effets de l'augmentation de la concentration de tensioactif sur l'efficacité d'extraction.

Les températures du point de trouble déterminées pour les cations Pb(II), ont été mesurées après un chauffage suffisant, dès qu'il y ait séparation de phase de la solution micellaire initiale en deux phases non miscible, cette température été notée comme température de point de trouble. La figure 09 représente l'effet qu'aura la concentration on Tx-100 sur la température du point de trouble.

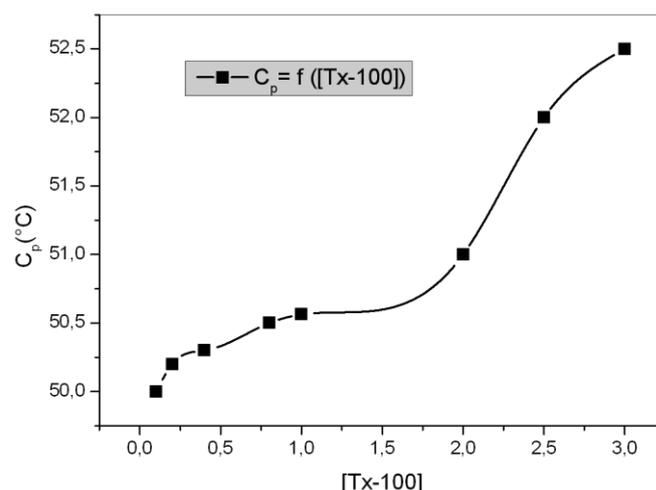


Figure 09: Effet de concentration en Triton X-100 sur la température du point de trouble ; Cyanex 921] = 10^{-3} M, [Pb²⁺] = 10^{-4} , t=25°C.

IV.8. Effet de la concentration en Cyanex 921

L'optimisation de la concentration de l'extractant est d'une grande importance pour une récupération rapide des cations métalliques. Pour atteindre cet objectif, une série d'expériences ont été réalisées dans lesquelles la concentration de l'extractant a été varié dans la plage de 10^{-5} à 10^{-2} mol/L.

Les concentrations de Triton X-100 et du Plomb(II) ont été maintenues constantes à 0.1 % et 10^{-4} mol/L, respectivement. L'efficacité d'extraction du plomb(II) en fonction de différentes concentrations en Cyanex 921 est représentée sur la figure 10.

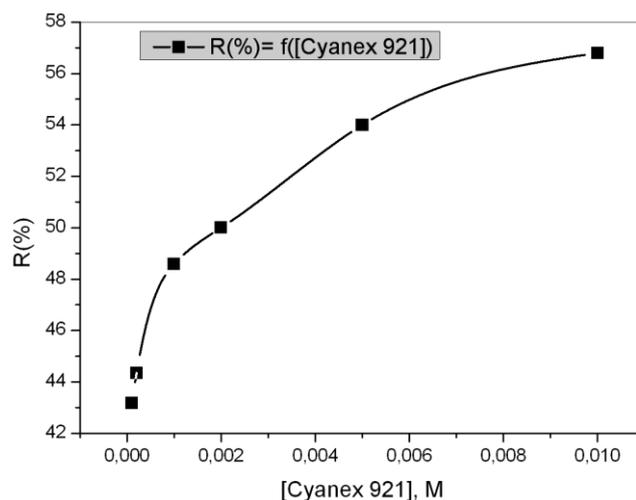


Figure 10 : Effet de concentration en Cyanex921 sur le rendement d'extraction, [Tx-100] = 1% (V/V), [Pb²⁺] = 10⁻⁴, t=25°C.

Nous avons constaté que l'efficacité d'extraction du Pb(II) augmente à mesure que la concentration en extractant augmente. D'autre part, il a été observé qu'une concentration en extractant de 0.01 mol/L permettait d'atteindre une efficacité d'extraction du Plomb(II) d'environ 56.8 %. Ceci démontre la forte affinité de l'agent d'extraction vis-à-vis du Plomb(II) dans le système micellaire. A une concentration en Cyanex 921 supérieure à 0.01M, ce dernier n'est plus soluble dans la solution micellaire. La variation de la température du point de trouble est donnée par la figure 11.

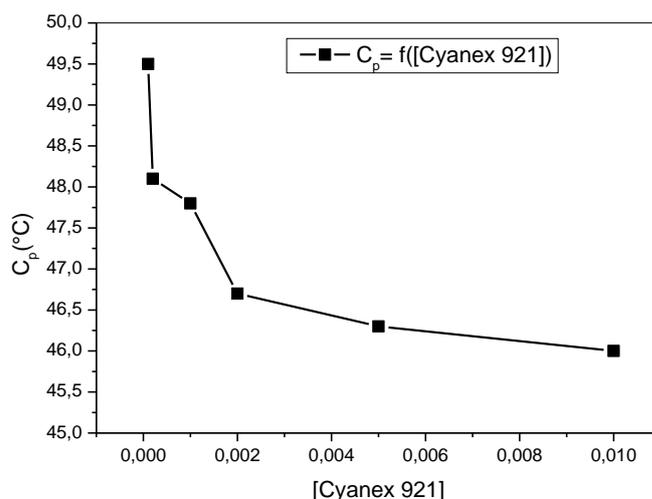


Figure 11 : Effet de concentration en Cyanex921 sur la température du point de trouble ; [Tx-100] = 1% (V/V), M, [Pb²⁺] = 10⁻⁴, t=25°C.

IV.9. Effet de la force ionique

Dans les méthodes d'extraction, la solubilité des analytes diminue en augmentant force ionique [69- 72]. La force ionique change la température de trouble, et facilite la séparation des deux phases car elle provoque le changement dans la densité. Pour étudier l'effet de l'addition d'un électrolyte sur le rendement d'extraction par point de trouble des cations Pb(II), l'ajout de KCl a été étudié. Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment. Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 12.

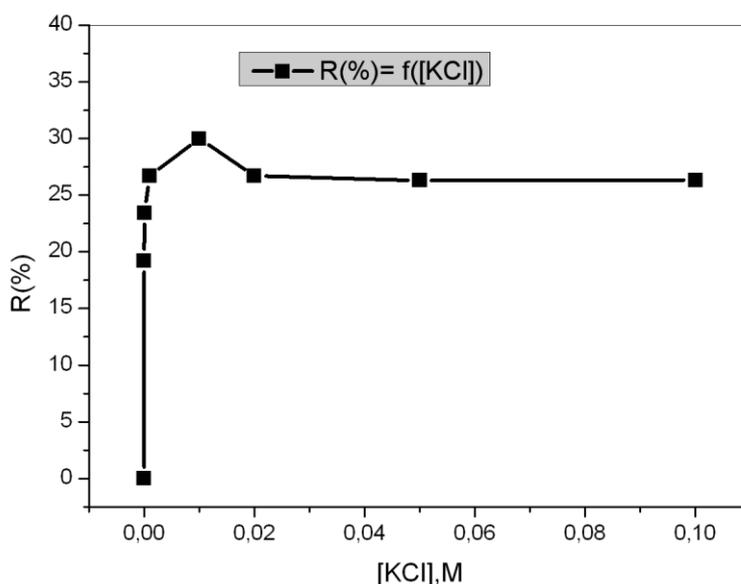


Figure 12: Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction, [Tx-100] = 1% (V/V), [Cyanex 921] = 10^{-2} M, $[Pb^{2+}] = 10^{-4}$, $t=25^{\circ}C$.

Le rendement augmente graduellement jusqu'à atteindre le meilleur rendement des cations Pb(II) de 30 (%) pour une concentration en KCl ajoutée égale à 0.01 M.

La diminution du rendement d'extraction peut être attribuée aux effets des cations potassium(I) qui peuvent être soit extrait par les agrégats micellaires en concurrence avec l'extraction des cations Pb(II), soit complexés par les atomes d'oxygène des unités oxyde d'éthylène du Tx-100.

La courbe du point de trouble présentée par la figure 13, indique que l'élévation de la concentration en KCl ajoutée, aura pour effet d'abaisser la température du point de trouble. Cette diminution est étroitement liée à la diminution d'interaction surfactant-eau et augmentation des interactions surfactant-électrolyte.

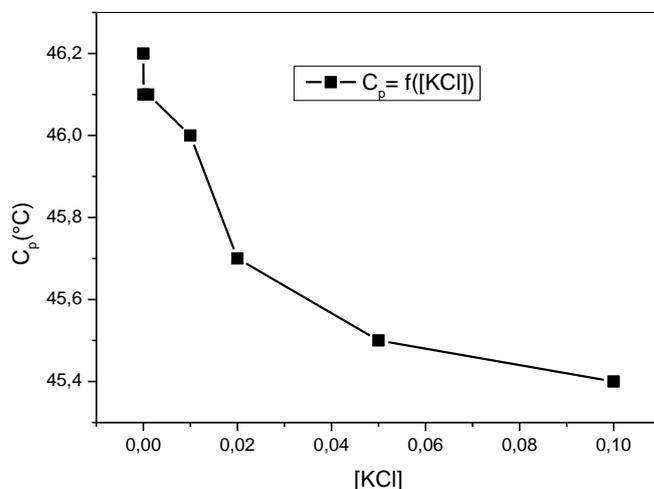


Figure 13 : Effet de la force ionique sur la température du point de trouble ; [Tx-100] = 1% (V/V), [Cyanex 921] = 10^{-2} M, $[Pb^{2+}] = 10^{-4}$, $t=25^{\circ}C$.

De cette analyse, il découle que les anions structurants ont tendance à déshydrater les unités oxyde d'éthylène et à relarguer le surfactant, en abaissant ainsi son point de trouble. En résumé, lorsqu'on travaille dans une solution aqueuse, l'augmentation de la salinité diminue l'activité de l'eau et, par conséquent, l'affinité des tensioactifs pour la phase aqueuse.

Les figure 13 nous révèle que malgré l'abaissement de la température provoqué par l'ajout du chlorure de potassium, il n'y a pas d'amélioration du rendement d'extraction. Cette remarque est le reflet des effets simultanés provoqués par l'anion et le cation.

Nous pouvons constater nettement que les électrolytes lyotropes (ex. NaCl et KCl) abaissent la température de trouble du système d'extraction micellaire en raison de la déshydratation des chaînons oxyde d'éthylène. Ces électrolytes ont des propriétés structurantes de l'eau, la rendant ainsi moins disponible pour hydrater les agrégats micellaires [73].

Ce phénomène connu sous le nom d'effet de relargage (salting-out) impose donc un affaiblissement des liaisons hydrogène entre les unités oxyde d'éthylène du Tx-100 et l'eau d'hydratation.

Nous pouvons conclure que la température du point de trouble au point de trouble des trois cations lanthanides étudiés sera améliorée par addition d'électrolytes.

IV.10. Effet du pH du milieu

Dans l'extraction du point de trouble, le pH de la solution joue un rôle important dans la formation des complexes métalliques et l'extraction ultérieure. La figure 14 illustre la dépendance de l'extraction du point de trouble du Plomb(II) en fonction du pH, en utilisant 1 % de Tx-100 et 10^{-2} mol/L d'agent d'extraction. Le profil de la variation des températures du point de trouble en fonction du pH est donné sur la figure 15.

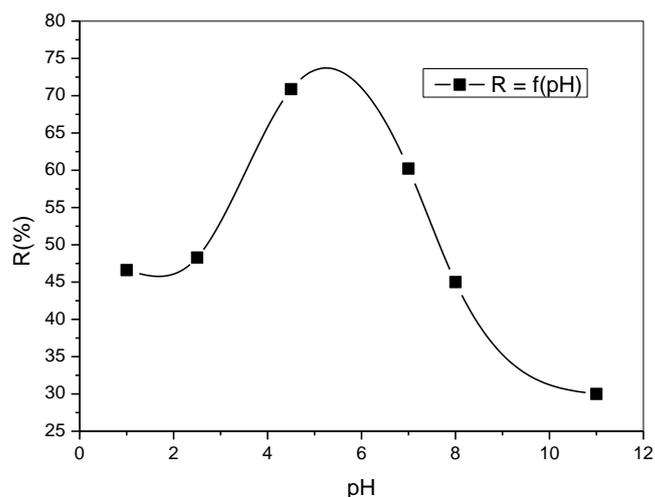


Figure 14 : Effet du pH du milieu sur le rendement d'extraction, [Tx-100] = 1% (V/V), [Cyanex 921] = 10^{-2} M, $[Pb^{2+}] = 10^{-4}$, $t=25^{\circ}C$.

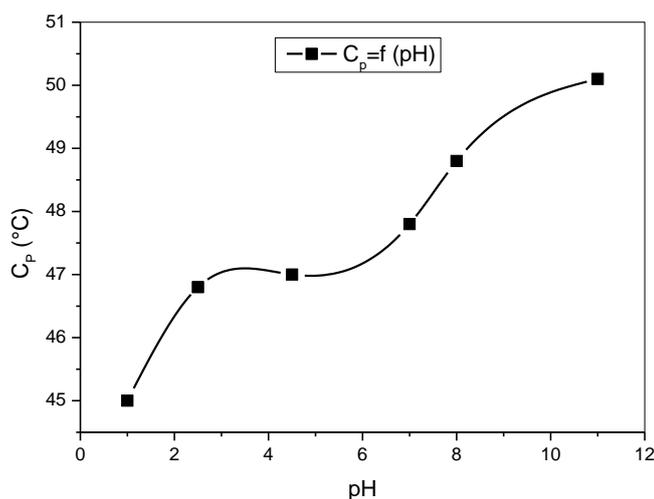


Figure15: Effet du pH du milieu sur la température du point de trouble ; [Tx-100] = 1% (V/V), [Cyanex 921] = 10^{-2} M, $[Pb^{2+}] = 10^{-4}$, $t=25^{\circ}C$.

Chapitre IV. Etude de l'extraction par point de trouble des cations Pb(II) en milieu nitrates par le Cyanex 921 et le Tx-100

D'après la figure 14, on constate que l'efficacité d'extraction du Plomb(II) augmente initialement jusqu'à atteindre 70.8 (%) puis diminue avec l'augmentation du pH du milieu aqueux. Ces résultats suggèrent une influence importante du pH, en outre, l'extrahibilité atteint la valeur la plus élevée dans l'intervalle de pH entre 4.5 et 7.

La diminution du rendement l'extraction à $\text{pH} > 7$ est probablement due à l'hydrolyse du cation Plomb (II) [74] Dans la région acide, il y a présence de l'ion Pb^{+2} , et il y aura concurrence entre ce dernier et les protons d'où les valeurs s basse du rendement.

Mais à mesure que le pH augmente, les espèces Pb(II) donne des variations hydrolytiques de $\text{Pb}(\text{OH})^+$, l'une des principales étant probablement $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{+4}$. Dans la région extrêmement basique il y a présence de Pb (IV), il qui forme l'anion $\text{Pb}(\text{OH})_6^{-2}$ non extractible [7].

***CONCLUSIONS GENERALES
ET PERSPECTIVES***

Conclusions générales et perspectives

Dans la première partie de ce travail l'objectif principal était l'étude de l'élimination du plomb(II) en milieu nitrate par le cyanex 921, les différents paramètres ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimales.

Les principaux résultats peuvent être récapitulés comme suit :

- L'extractant employé, le Cyanex 921 était sensible au plomb(II), un rapport volumique de 2, un temps d'agitation de 45 minutes et une concentration de 0.01M était nécessaire pour l'extraction quantitative du plomb(II).
- L'extraction se fait via un mécanisme de solvation,
- L'extraction du Plomb(II) a été réalisée à température ambiante et le deuxième cycle assure l'extraction quantitative du plomb (II) qui touche 100(%)

Dans la deuxième partie de cette étude, l'approche d'extraction par point de trouble a été développée pour la récupération du Plomb (II) à partir d'un milieu nitrate aqueux en utilisant le Cyanex 921 et le Triton X-100 comme surfactant non ionique. A partir des résultats expérimentaux obtenus, les conclusions suivantes peuvent être résumées :

- Le système d'extraction par point de trouble est dépendant de la concentration en Tx-100 ainsi qu'à la concentration en Cyanex 921 qui agit dans ce cas-là comme un co-surfactant.
- L'ajout de KCl diminue la température du point de trouble mais n'améliore pas l'extrahibilité du système.
- Lors de l'extraction par point de trouble, des rendements quantitatifs de 70.8(%) ont été atteints à des pH allant de 4 à 7 dans ces conditions il était possible de réduire la température du point de trouble à 47°C d'où la réduction de l'apport énergétique au système.

Conclusions générales et perspectives

Ainsi l'extraction par point de trouble nous a permis de développer une méthode d'extraction dite verte bénigne qui respecte mieux l'environnement, on a pu à la fois abaisser le cout du procéder ce qui est intéressant d'un point de vue économique , diminuer l'apport énergétique de 67°C à 47°C et raccourcir la durée du procédé qui ne dépasse pas 15 minute.

Cette technique s'est révélée très prometteuse pour plusieurs raisons :

- (i) La première réside dans le fait qu'il s'agit d'un procédé purement aqueux qui ne nécessite la présence d'aucun solvant organique.
- (ii) La seconde est que la phase d'extraction est dispersée dans toute la phase aqueuse sous forme de micelles, améliorant l'interaction entre les deux phases sans avoir besoin d'agitation ou d'autres facteurs externes.

Comme perspective nous optons pour l'élimination d'autres polluants par une des techniques d'extraction par point de trouble les plus performantes : telle que la microextraction par point de trouble, extraction par point de trouble assistée par microonde, extraction par point de trouble via déplacement, extraction par point de trouble duelle.

Références bibliographiques

- [1] Masindi, V., Muedi, K.L., 2018. Environmental contamination by heavy metals. *Heavy metals* 10, 115–132.
- [2] Duffus, J.H., 2002. Heavy metals" a meaningless term?. (IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem.* 74 (5), 793–807. doi:10.1351/pac200274050793 .
- [3] Briffa, J., Sinagra, E., Blundell, R., 2020. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon* 6,(9) e04691.
- [4] Kavand M., Kaghazchi T. and Soleimani M. 2014. Optimization of parameters for competitive adsorption of heavy metal ions (Pb+2, Ni+2, Cd+2) onto activated carbon. *Korean journal of chemical engineering*,31 (4), 692–700.
- [5] Sonone, S.S. et al, 2020. Water contamination by heavy metals and their toxic effect on aquaculture and human health through food Chain. *Lett. Appl. NanoBioSci.* 10 (2), 2148–2166.
- [6] A Bernard, Catholic University of Louvain, Brussels, Renal and Neurological Effects Heavy Metals in the Environment ,2011, Elsevier B.V. All rights reserved.
- [7] M Samuel Collin et al. Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects on human: A review *Journal of Hazardous Materials Advances* 7 (2022) 100094.
- [8] Elezbieta Radzaminska-Lenarcik, Ilona Pyszka, Wlodzimierz Urbaniak Cadmium(II) and lead(II) extraction and transport through polymer inclusion membranes with 1-alkylimidazole 214(2021)56-63 DOI: <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26646>
- [9] Boudjemline Abdelbassir: Dosage des éléments traces métalliques dans les feuilles de frêne oxyphylle , 2016. Diplôme d'Etat de Docteur en Pharmacie. Université de Tizi Ouzou.
- [10] Habi, S: Etude de la métallo-résistance et de l'halo-tolérances des entérobactéries isolées des eaux de surfaces de la région de Sétif. thèse de doctorat d'état en sciences de la nature et de la vie, 2009.Université Ferhat Abbas. Sétif.
- [11] Doillon, D: Déterminants moléculaires de la tolérance au zinc des micro-organismes eucaryotes. Thèse de doctorat en biologie forestières ,2010. Université Henri Poincaré, Nancy1.
- [12] Huynh, T D: Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/microflore tellurique. Thèse de doctorat en écologie microbienne, 2009. Université Paris Est.

Références bibliographiques

- [13] Crosnier, J, Delolme, C: Influence des micro-organismes sur la mobilité des métaux lourds dans le sol. *Soil biol, biochem* , 1994.41.
- [14] Varrault, G : Les contaminants dans les milieux récepteurs sous fort pression urbain, mémoire de diplôme d'habilitation à diriger des recherches ,2012. Université Paris Est, Creteil Val de Marne.
- [15] Jean-Baptiste Sirven. Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). *Physique Atomique [physics.atom-ph]*. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006. Français.
- [16] Pascal, D, et Bruno, I: Plomb et qualité de l'eau potable. conseil général de l'environnement et du développement durable, 2013. Rapport n° : 008435-01.
- [17] Caillère, S, et Rautureau, M: "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p, 1982.
- [18] California Environmental Protection Agency, 1997.
- [19] Cecchi, M: Devenir du plomb dans le système sol-plante [Thèse]. Toulouse : institut national polytechnique , 2008.
- [20] Breuser , H: Atlas de la chimie. Munich : La Pochothèque , 2000.
- [21] Bairoch P, Etemad B: Structure par produits des exportations du tiers monde 1830-1937. Genève : Librairie Droz , 1985.
- [22] Benmansour, M: Séparation et pré concentration du Pb(II) et du Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée [Mémoire]. Tlemcen : Université Aboubekr Belkaid , 2012.
- [23] Effet du plomb sur quelques paramètres biométriques de la fève (*Vicia faba L.*),2016.
- [24] Nriagu, O, et Pacyna, J,: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals,1988. *Nature* 333: 134-139.
- [25] Garnier, R,: Toxicité du plomb et de ses dérivés. *EMC - Toxicologie- Pathologie* 2, 2005. 67-88.
- [26] United States Environmental Protection Agency (1991), Maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulations for lead and copper; Final rule, In *Federal Register Part II* (40 CFR Parts 141 and 142, June), p. 26460-26564.

Références bibliographiques

[27] Greanga, M: Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable,2004.

[28] Benton, J: Tomate plante culture, 1999. P183.

[29] Yu, Ming-Ho, Environmental toxicology: biological and health effects of pollutants. 2005,CRC press.

[30] Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution, World Health Organization 2007

[31] Nadeau, FR: Évaluation des risques toxicologiques et écotoxicologiques d'un terrain contaminé par des métaux [Essai]. Sherbrooke : centre universitaire de formation en environnement, 2012.

[32] Lenntech B.V,1998-2023.

[33] George K. Schweitzer,Lester L. Pesterfield , theaqueous chemistry of the elements,Oxford University Press, 2010.

[34] Houaria Benkhedja: Extraction au point de trouble de substances organiques et d'électrolyte a l'aide de melangeursdecanteurs. Doctorat de l'université Toulouse, 2015.

[35] Meziani Rabea: Extraction par solvant des ions Cu(II) et Zn(II) par un extractant carboxylique, 2014. Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri.

[36] Messikh Nabil: Application des réseaux de neurones pour predire le rendement de l'extraction liquide-liquide du phenol. Doctorat en genie des procédés, Université BADJI Mokhtar-Annaba, 2008.

[37] Teh C. Lo and M. H. I. Baird,Solvent Extraction, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition),2003, Pages 341-362.

[38] Boulenouar Imane: Synthèse des acides phosphoniques et leur applications a l'extraction liquide-liquide des actinides et des lanthanides. Thèse de doctorat, 2016. Université Djillali liabes Sidi bel Abes.

[39] «Extraction liquide-liquide»; [en ligne] disponible sur le site : https://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich9_6.htm.

[40] « Fiche technique Extraction PDF » ;[en ligne]disponible sur le site : <http://sciences-physiques-et-chimiques-de laboratoire.org/mod/ resource/ view.php? id= 1534&redirect=1; 18.10.2018>.

Références bibliographiques

- [41] Mr El Habiri Sid Ahmed : Extraction liquide -liquide de Samarium liquide (III) par le D2EHPA, TBP, TOP, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOP et du Cuivre (II) par le D2EHPA. mémoire de master . Université abou-bakr belkaid de Tlemcen, 2014 .
- [42] GASMI Abdelkader : Détermination des paramètres d'extraction liquide-liquide de cuivre et nickel par diphényle-thiocarbazone, 2015, Université Ahmed Draia Adrar.
- [43] E. Abe, S.G. Delye, J.C. Alvarez, Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés, Ann Toxicol Anal. 2010; 22(2): 51-59.
- [44] Brose , G : Handbook of detergents , part A : Proprieties. New-York (USA) , Marcel Dekker , P 1999, 799.
- [45] A. HADJ MOHAMED: « Etude des propriétés thermodynamiques d'un surfactant », Thèse de Master, Université ABOU-BAKR BELKAID –TELEMCENE, (2013).
- [46] J. LAVOUE, D. BEGIN, M. GERIN : « La substitution des solvants par les nettoyants aqueux, Le dégraissage des métaux », Université de MONTREAL (2002).
- [47] G. THOMELIN : « Les tensioactifs dans les eaux douces et marines, Analyse, comportement, Ecotoxicologie », Université de LILLE, Repères océan (N° 9-1995).
- [48] BENHAMZA Med El-Hocine : Nouvelles formulations pour peintures, résines et adjuvants à base de tensioactifs biodegradables, Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM), Université 08 Mai 1945 – Guelma.
- [49] Camille LUDOT: Développement de méthodologies de synthèse de tensioactifs glycosidiques a partir de biomasse lignocellulosique.Thèse de doctorat , Université de REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE, 2013.
- [50] C. LARPENT: Tensioactifs, Techniques de l'ingénieur, K342.
- [51] NETO , V : « Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactif glycosylés par métathèses croisée et cycloaddition 1,3 dipolaire », Thèse de doctorat, Université de LIMOGES, N° 43 - 2007, (2007).
- [52] EPONE LINGOME, C : « Nouveaux agro-tensioactifs glycolipidiques : synthèse, propriétés physico-chimiques et application en polymérisation », Thèse de doctorat, N° d'ordre : 2011ISAL0150, (2011).
- [53] E.D ,Goddar Hannan , R.B : Cationic polymer / anionic surfactant interactions. J. of Coll. Int. Sci.1976 .

Références bibliographiques

- [54] N. Jain, S. Trabelsi , S. Guillot, D. Mcloughlin, D. Langevine, P. Letellier and M. Turmine : Critical aggregation concentration in mixed solutions of anionic polyelectrolyte and cationic surfactant , Langmuire 2004.
- [55] Tandford , C : The hydrophobic effect : Formation of micelles and biological membranes. Wiley, New York ,1980.
- [56] Evans, D.F , Wennerstorm, H : The colloidal domain. Where physics, Chemistry , Biology and technology meet, 2ed. Willey –VCH , New- york 1999.
- [57] Patist. A , OH, S.G , Leung. R , Shah. D.O : Kinetics of micellization , its significance to technological processes. Colloids and surfaces A : phys. Eng. ASP 2001.
- [58] MEHDAOUI SAFIA : Extraction par point de trouble des matériaux employés dans les procédés catalytiques de dégradation de pollution organique. Université des Science et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, 2013.
- [59] Rosen, M.J.; Dahanayake, M : Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice, AOCS Press, Champaign, 2000.
- [60] PUISIEUX, M SEILER : Agents de surface et émulsions, Ed. Techniques et Documentation, Lavoisier, 1983.
- [61] C.E.CHITOUR : Physico-chimie des surfaces, vol 1, OPU, Alger 1992.
- [62] Nicolas Lévy : École Normale Supérieure de Paris - Sorbonne Université - Université Paris-Saclay), responsable chimie de la préparation à l'Agrégation Interne de Physique-Chimie, responsable éditorial de CultureSciences-Chimie de 2008 à 2014.
- [63] Yahiaoui. N : Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou ,2012.
- [64] Mayer et Denier : Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultrat-violet. Bull. Un. Phys , 1996.
- [65] Benissa. A : Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2011.
- [66] Lamia Boukemara : Etude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxy-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer. Université Mentouri Constantine, 2009.
- [67] J. Voyer, J. Dubard, J. Hameury, J-R. Filtz: Etalonnage en transmission spectrale de filtres pour lecteur de micro-plaque Elisa, Division optique . Article , Laboratoire National de Métrologie et d'essais (LNE).

Références bibliographiques

- [68] Boulenouar Imane et al., Solvent extraction of Lanthanum (III) and Europium (III) from nitrate media by aminooctyl dimethylene diphosphonic acid, Solvent Extraction Research and Development, Japan (Online); ISSN 2188-4765; v. 23(1); p. 51-61.
- [69] C.C. Nascentes, M.A.Z. Arruda, Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration, Talanta 61(2003) 759–768.
- [70] L. Marszall, Effect of aromatic hydrotropic agents on the cloud point of mixed ionic–nonionic surfactant solutions, Langmuir 6 (1990) 347–350.
- [71] Ibrahim M.M. Kenawy, Magdi E. Khalifa, Mohamed M. Hassanien, Mohamed M. Alnagar Application of mixed micelle-mediated extraction for selective separation and determination of Ti(IV) in geological and water samples, Microchemical Journal 124 (2016) 149–154.
- [72] N. Pourreza, S. Rastegarzadeh, A. Larki, micelle-mediated cloud point extraction and spectrophotometric determination of rhodamine B using Triton X-100, Talanta 77 (2008) 733.
- [73] Nogueira Duarte, Extraction a deux phases aqueuses a l'aide D'alcools polyethoxyles en vue de l'elimination de polluants organiques et d'ions metalliques, thèse de doctorat, 2005, Institut national polytechnique de toulouse.
- [74] Nizakat Azra et al. Extraction of Pb (II) and Co (II) using N,N-diethylsuccinamate based room temperature ionic liquids containing aliphatic and aromatic cations, Arabian Journal of Chemistry (2022) 15, 104099.