

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER
En CHIMIE

Spécialité : Chimie et physique des matériaux inorganiques

Par : M^{elle} BOUCHABOU HAFSA

Sujet

**EXTRACTION PAR SOLVANT ET TRANSPORT PAR
MEMBRANE LIQUIDE DU CADMIUM EN MILIEU
ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE**

Soutenu 18/12/2006, devant le jury composé de :

Mr. H. AIT AMAR	Professeur	Président	U.S.T.H.B.
Mme. F. SADI	Professeur	Directeur de thèse	U.S.T.H.B.
Mme. Z. KERKOUCHE	Professeur	Examinatrice	U.S.T.H.B.
Mr D. E. AKRETCHE	Professeur	Examineur	U.S.T.H.B.



Dédicaces

Je dédie ce travail en gage de ma profonde gratitude :

A la mémoire de mes grands parents paternels et maternels.

A mes très chers parents

A mon frère et sœurs.

A mes tantes

A mes amies

A tous ceux qui me sont chers.

Hajba

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame SADI Fatma pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et accepté la direction de ces travaux, pour sa disponibilité et ses conseils.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le professeur H. Ait Amar en acceptant la présidence du jury. Qu'il en soit remercié.

Madame le professeur Z. Kerkouche et Monsieur le professeur D.E. Akretche ont accepté d'examiner ce travail et de participer à ce jury. Je les en remercie.

Ma gratitude va à tous les membres du service torche à plasma du centre nucléaire d'Alger (CRNA) : Mr Aami, Mr Telmoune Sid Ali et Mr Slimani Rachid qui m'ont toujours assuré une aide technique et morale précieuse.

J'adresse également mes remerciements à Mme Bendou Naima et Mme Boudjadja Nabila du centre de recherche et développement (CRD).

Mes remerciements vont à tous les membres du laboratoire en particulier, Mme H. Saouli, Mr M. Boufatit, Mme L. Sadoun et Melle Z. Boukhemikhem pour leurs encouragements.

Je n'oublierai pas le soutien de mes amis, qui m'ont encouragée. Que Nabila Iddir et Radia Maachou trouvent ici ma profonde gratitude.

Enfin, c'est pour une large part, grâce à mes parents que je peux aujourd'hui présenter ce travail. Ils m'ont toujours soutenue et encouragée pendant toutes ces années d'études. Je les en remercie infiniment.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION GENERALE.....	1

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	4
I-1-Principe.....	4
I-2-Mécanismes d'extraction.....	5
I-2-1-Extraction par solvation	6
I-2-2-Extraction par échange d'ions.....	7
a-Extraction par échange de cations	7
b-Extraction par échange d'anion	9
I-2-3-Extraction par chélation	10
I-2-4 – Phénomène de synergisme.....	12
I-3-Paramètres d'extraction	14
I-3-1-Paramètres physico-chimiques	14
I-3-2-Coefficient de partage (K_D)	15
I-3-3-Coefficient de distribution (D)	16
I-3-4-Rendement d'extraction (E).....	16
I-3-5- Facteur de séparation (β).....	17
I-4- Applications de l'extraction liquide-liquide.....	18
I-4-1- Application en hydrométallurgie.....	18
I-4-2- Application au traitement des effluents.....	18

CHAPITRE II : LES PROCEDES MEMBRANAIRES

II- PRINCIPES GENERAUX DES PROCEDES MEMBRANAIRES.....	22
II-1-Membrane liquide.....	22
II-1-1-Définition	22

II-2-Mise en œuvre des membranes liquides.....	23
II-3- Les différents types de membranes liquides.....	23
II-3-1 -Les membranes liquides supportées.....	23
II-3-2-Les membranes liquides émulsionnées.....	24
II-3-3-Les membranes liquides épaisses.....	24
II-4 -Mécanisme de transport.....	25
II-4-1-Transport passif (libre).....	26
II-4-2-Transport facilité simple.....	26
II-4-3-Transport actif.....	27
a-Contre transport.....	27
b- Co-transport	28
II-5-Les procédés membranaires.....	28
II-6- Applications des membranes liquides.....	29

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III-1- EXTRACTION PAR SOLVANT.....	31
a- Phases aqueuses.....	31
b- Phases organiques.....	31
III-2- TRANSPORT DU CADMIUM (II) A TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE.....	32
III-2-1- Montage expérimental.....	32
III-2-2- Déroulement des expériences.....	33
III-3- METHODE D'ANALYSE.....	34
III-3-1- Dosage par spectrométrie d'émission atomique induite par haute fréquence (ICP).....	34
III-3-2- Principe théorique d'émission atomique.....	34
III-3-3- Appareillage.....	35
III-3-4- Principe de fonctionnement de la torche.....	36
III-3-5- Transformation de l'échantillon.....	37
III-3-6- Domaine d'application de l' ICP.....	38

- Domaine des métaux	39
- Domaine environnemental et eau.....	39
- Domaine géologique.....	39
- Domaine organique.....	39
III-3-7- Préparation des étalons.....	40
III-3-7-1- Etalonnage de l'équipement (ICP).....	40
III-3-7-2-Courbes d'étalonnages.....	41
a- Courbes d'étalonnages du Cadmium.....	41
b- Courbes d'étalonnages du Zinc.....	44

CHAITRE IV : EXTRACTION DU CADMIUM EN MILIEU ORTHOPHOSPHORIQUE

IV-1- EXTRACTION DU CADMIUM (II) PAR L'ACIDE DI(2-ETHYL- HEXYL)PHOSPHORIQUE(HDEHP).....	45
IV-1-1- Influence de la concentration de l'acide orthophosphorique.....	46
IV-1-2- Influence du pH	47
IV-1-3-Influence de la concentration initiale du métal.....	48
IV-1-4- Mécanisme d'extraction.....	49
IV-2- EXTRACTION DU CADMIUM PAR L'OXYDE DE TRI-N-OCTYL PHOSPHINE (TOPO).....	51
IV-2-1- Effet de la concentration de H_3PO_4	51
IV-2-2-Influence du pH sur l'extraction du cadmium.....	52
IV-2-3- Mécanisme d'extraction.....	53
IV-3- EXTRACTION DU CADMIUM (II) PAR LE TRI BUTYL PHOSPHATE (TBP).....	55
IV-3-1- Effet de la concentration de l'acide.....	55
IV-3-2- Effet de la concentration initiale du métal.....	56
IV-3-3- Mécanisme d'extraction.....	57

IV-4- EXTRACTION PAR SYNERGISME	58
IV-4-1- Effet du rapport HDEHP/TOPO.....	58
IV-4-2- Influence de l'acidité.....	59
IV-5- SEPARATION CADMIUM-ZINC PAR LE HDEHP	61
IV-5-1- Influence de la concentration de l'acide phosphorique sur l'extraction du cadmium (II) et du zinc (II).....	61
IV-5-2- Facteur de séparation.....	62
IV-6- CONCLUSION	63

CHAPITRE V : TRANSPORT DU CADMIUM (II) A TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE

V- TRANSPORT DU CADMIUM (II) À TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE	64
V-1-Transport du cadmium par l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO)	65
V-1-1- Milieu orthophosphorique.....	65
V-1-2- Milieu orthophosphorique en présence de l'iodure de potassium (KI).....	67
V-2- Transport du cadmium par l'acide di(2-ethyl-hexyl) phosphorique (HDEHP)	68
V-2-1- Milieu orthophosphorique.....	68
V-2-2- Milieu orthophosphorique en présence de KI.....	70
V-3- Transport du cadmium (II) par mélange HDEHP-TOPO	71
V-4- Etude cinétique	72
V-4-1- Vitesse de transport.....	72
V-4-2- Modélisation.....	76
V-5- Conclusion	79
CONCLUSION GENERALE	80
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	82

INTRODUCTION GENERALE

Il est clair que le traitement et la valorisation des effluents industriels est un thème à la fois porteur et fédérateur pour l'avenir donc une offre de recherche plus large et plus diversifiée. La valorisation des rejets est devenue un axe prioritaire ces dernières années, en raison des réglementations et directives qui se mettent en place dans le monde pour la protection de l'environnement.

Le Cadmium est un métal lourd et hautement toxique. Les flux de déchets de cadmium proviennent de la production de Zinc (sous-produits dans les minerais de Zinc), une autre source importante d'émission de cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et provient également de la production des fertilisants qui sont rejetés par les entreprises de production dans les eaux de surfaces [1, 2].

Au stade actuel il n'existe pas de méthodes techniques valables sur le plan économique, permettant d'extraire systématiquement le cadmium des rejets résultant de la production d'acide phosphorique et/ou d'engrais phosphatés à partir de roche phosphorée. Des procédés sont certes mis en œuvre pour réduire la concentration, on cherche un moyen de l'éliminer de l'acide ortho phosphorique qui sert de matière première aux engrais [3-7].

L'extraction liquide-liquide est une technique séparative tout à fait approprié pour le traitement des solutions aqueuses contenant des polluants ou des métaux susceptibles d'être valorisés. Ces solutions peuvent être des effluents industriels pollués qui nécessitent une épuration plus poussée compte tenu de la restriction des normes de pollution ou encore des jus issus de la lixiviation de déchets solides. L'extraction par solvant est largement utilisée, elle est devenue

l'une des techniques qui a connu le plus important développement, conséquemment à la hausse des prix de matières premières minérales et au souci généralisé de protection de l'environnement. Elle est rentable pour la récupération, la séparation et la purification des métaux [8-10].

Actuellement, de nouveaux procédés de traitement visant à récupérer les métaux à partir des effluents tentent de coupler la purification et la concentration, il s'agit des membranes liquides. Cette opération unitaire qui combine à la fois les avantages de l'extraction liquide-liquide, et ceux des autres techniques membranaires (ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse,...), permet d'opérer en même temps une séparation et une concentration avec une faible consommation d'énergie et de faibles coûts de réalisation [11].

Dans le présent travail nous nous sommes fixés comme objectif l'étude de l'extraction par solvant et du transport par membrane liquide du cadmium (II) en milieu acide orthophosphorique.

Le mémoire se décompose en cinq chapitres.

Dans les deux premiers chapitres (I et II), nous rappelons, à partir de la littérature, les principes généraux de l'extraction liquide-liquide et du transport par membrane liquide ainsi que leurs applications.

Le troisième chapitre vise à décrire les techniques expérimentales et la méthode d'analyse (ICP) utilisées pour le dosage du cadmium (II) et du zinc (II) présents en solution.

Dans le chapitre IV nous nous sommes fixé comme objectif l'examen des systèmes d'extraction du cadmium en milieu acide phosphorique par l'acide di(2-ethylhexyl)phosphorique (HDEHP), le tri-n-octylphosphine (TOPO) et le tributylphosphate (TBP) ainsi que par synergisme avec un mélange

HDEHP-TOPO. La séparation Cadmium-Zinc par Le HDEHP a été également étudiée.

L'étude des différents paramètres chimiques (acidité, pH, concentration de l'extractant, concentration du métal....) nous a permis de déterminer des rendements optimums, de comprendre les processus réactionnels et les phénomènes de transfert mis en jeu.

Dans le chapitre V, nous avons appliqué le procédé caractérisé par l'association extraction-réextraction liquide-liquide aux systèmes suivants :

- Cd (II), H_3PO_4 / HDEHP / HCl
- Cd (II), H_3PO_4 / TOPO / HCl
- Cd (II), H_3PO_4 / HDEHP- TOPO / HCl

Les paramètres fondamentaux influençant le transport du cadmium à travers la membrane liquide ont été examinés (l'acidité, la présence de complexant, nature et concentration de l'extractant, le temps de transport..).

Le couplage qui se fait grâce à la membrane (extractant+ diluant) permet de définir les différentes phases de transfert et de déterminer les mécanismes de transport membranaires. Pour chaque système, un schéma réactionnel original a été proposé.

Enfin nous terminons notre étude par une conclusion générale.

Parmi les méthodes de séparation, l'extraction liquide-liquide occupe une place importante. Elle est basée sur le partage possible d'espèce chimique entre une phase liquide à analyser et une autre phase liquide mise en présence.

Dans le présent chapitre, nous rappellerons les principes généraux de l'extraction liquide-liquide et nous citerons quelques applications de cette technique.

I-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I-1-Principe

L'extraction liquide - liquide est une méthode de séparation qui permet d'isoler des substances présentes dans une solution par transfert sélectif dans une autre solution non miscible à la première [12].

Elle permet d'isoler des espèces dans deux phases liquides différentes, de purifier une espèce en l'extrayant sélectivement par un solvant donné à partir d'une solution impure dans un autre solvant et de concentrer une espèce dans un petit volume d'un solvant donné à partir de grands volumes de solutions diluées dans un autre solvant [13, 14].

Cette technique est la plus simple et se déroule en deux étapes : la première consiste à mettre en contact dans un récipient approprié (ampoule à décanter) deux phases liquides non miscibles et à réaliser par agitation l'équilibre entre les deux phases. La seconde étape sert à séparer les deux phases par décantation.

L'extraction liquide-liquide est une technique très utilisée en chimie analytique et en chimie organique. En hydrométallurgie elle est utilisée pour la purification et la concentration des solutions issues de la lixiviation des minerais [15].

Sa mise en œuvre est illustrée par la figure I-1.

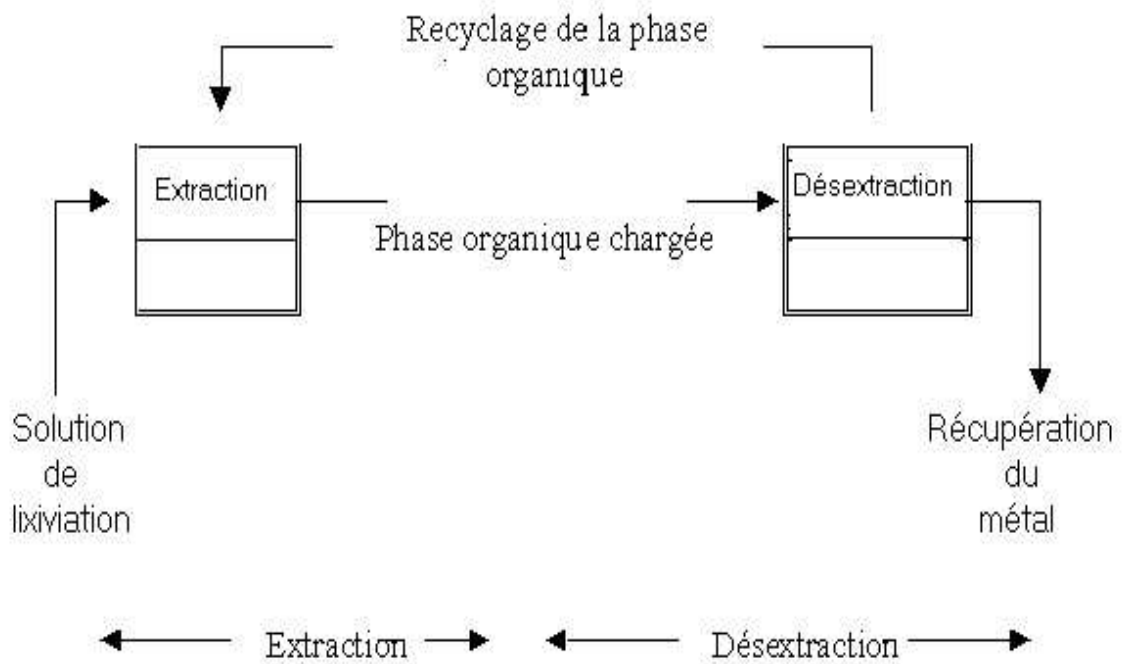


Figure I-1. Principe de l'extraction liquide-liquide.

I-2-Mécanismes d'extraction

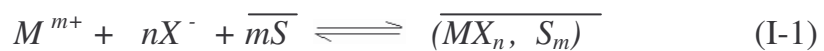
On distingue trois grands types de mécanismes classés selon la nature de la phase organique et la composition de la phase aqueuse [16- 18].

I-2-1-Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de phosphore, de soufre ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Le composé extractible est formé par simple addition de l'extractant sur l'élément extrait.

Dans le cas d'un sel métallique, l'anion assure la neutralité électrique en restant lié au cation.

Les équilibres qui régissent ce type d'extraction sont de la forme suivante :



M^{m+} : ion métallique.

X^- : contre ion.

S : extractant solvant.

La constante d'extraction est :

$$K_{ext} = \frac{\overline{[MX_n S_m]}}{[M^{m+}] \cdot [X^-]^n \cdot [S]^m} \quad (\text{I-2})$$

Et le coefficient de distribution :

$$D = \frac{\overline{[MX_n S_m]}}{[M^{m+}]} \quad (\text{I-3})$$

De l'expression de la constante d'équilibre et de celle du coefficient de distribution dérive la relation :

$$\log D = \log K_{ext} + n \log [X^-] + m \log \overline{[S]} \quad (\text{I-4})$$

La barre au dessus des symboles désigne la phase organique.

Le tableau I-1 regroupe les composés solvatants les plus utilisés.

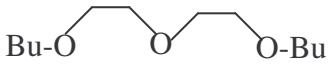
Nom	Structure	Principales utilisations commerciales
Tri-n-butyl phosphate (TBP)	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \\ \diagup \end{array} \text{P} = \text{O}$	U, Zr, HF, Fe, Terres rares
Oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO)	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \\ \diagup \end{array} \text{P} = \text{O}$	U _{H3} PO ₄ , l'uranium de différente variété.
Dibutyl oxyéthane glycol (Butex)		Mo, Zn, Cd.
Triphénylphosphine (TPP)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \\ \diagup \end{array} \text{P}$	Cd, Mo, Cr, Pb, Zn

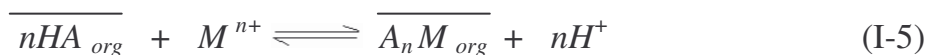
Tableau I-1. Principaux extractants solvatants

I-2-2- Extraction par échange d'ions

Selon la nature de l'ion échangé, on distingue deux types de mécanisme.

a- Extraction par échange de cations

Les extractants échangeurs de cations sont des composés organiques possédant une ou plusieurs fonctions acides de force variable. Ils extraient par chélation des composés cationiques en libérant des protons selon la réaction :



Avec :

$$K_{ext} = \frac{[\overline{A_nM}] \cdot [H^+]^n}{[M^{n+}] \cdot [HA]^n} \tag{I-6}$$

L'extraction est généralement effectuée grâce à des solutions très acides tels que :

- * Les acides carboxyliques, phosphoriques et sulfonique
- * Des corps moins acides et susceptibles de former des chélates très stables, hydroxyoximes, sulfomamides...

Les principaux extractants cationiques sont regroupés dans le tableau I-2.

Nom	Structure	Principales utilisations commerciales
Acide carboxylique Acide versalic 10	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_1 + \text{R}_2 = \text{C}_{16} \end{array} $	Cu , Co , Ni , Fe , Zn
Acide di(éthyl-2-hexyl) Phosphorique (D ₂ EHPA)	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ [\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}]_2-\text{P} \\ \begin{array}{l} // \text{O} \\ \backslash \text{OH} \end{array} \end{array} $	Zn, U, Cu, Fe , Cd
Acide di (éthyl-2-hexyl) Phosphonique (PC-88A)	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{P} \\ \begin{array}{l} // \text{O} \\ \backslash \text{OH} \end{array} \end{array} $	U, Zn, Mo, Fe
Acide alcane phosphorique Hostarex (Px321)	$ \text{R} - \text{PO} - (\text{OR})_2 $	En synergie avec D ₂ EHPA pour l'uranium
Acide di (2,4,4triméthylpentyl) phosphonique	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ [\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2]_2 - \text{P} \\ \begin{array}{l} // \text{O} \\ \backslash \text{OH} \end{array} \end{array} $	Cu, Cd, Cr, Zn

Tableau I-2. Principaux extractants cationiques

b- Extraction par échange d'anions

Les extractants sont ici des sels de bases organiques capables d'interagir avec des complexes métalliques neutres ou anioniques pour former des paires d'ions transférables en phase organique. On trouve dans cette classe les sels d'amines primaires, secondaires et tertiaires, ainsi que les sels d'ammonium quaternaire.

Dans le cas de l'extraction d'un complexe métallique C^- soluble dans un milieu acide minéral HX par une amine tertiaire R_3N , les équilibres qui régissent les systèmes chimiques sont les suivants :

-formation du sel d'ammonium soluble en phase organique.



Comme amine tertiaire on trouve couramment citée dans la littérature la trioctylamine (TOA) [19] et la trilaurylamine (TLA) [20].

-échange anionique du contre-ion "X" avec un complexe métallique anionique C^- contenu dans la phase aqueuse.



Avec :

$$K_{ext} = \frac{[\overline{R_3NH^+}, C^-] \cdot [X^-]}{[C^-] \cdot [\overline{R_3NH^+}, X^-]} \quad (I-9)$$

Les principaux extractants anioniques sont regroupés dans le tableau I-3

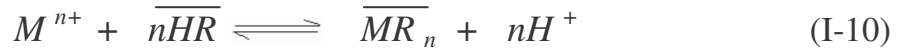
Nom	Structure	Principales utilisations Commerciales
-Amines primaires : Primène JMT Arimène 81K	-RNH₂ R radical en C ₁₈ à 24 R radical en C ₁₂ à 14	Th , U , Terre rares
-Amines secondaires : Amberlite LA1 et LA2	-R₂NH R radical en C ₁₂ à 14	Th , U , Hg , Fe , Zn Cu, Cd, Pd, Mo...
-Amines tertiaires : Alamine 336 Adogen 363 Tri-n-octylamine	-R₃N R radical en C ₈ à 10 Trilaurylamine (Oct) ₃ – N	U , V , W , Cu , Co Fe(Cl) , Hg , Fe , Zn, Cu , Pb , Ag
-Ammoniums quaternaires: Aliquat 336	(R ₃ NCH ₃) ⁺ Cl ⁻ avec R radical en C ₈ à 10	Hg , Zn , Pb.

Tableau I- 3. Principaux extractants anioniques

I-2-3-Extraction par chélation

Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique Mⁿ⁺ par un extractant chélatant HR situé dans la phase organique. Le complexe formé MR_n est neutre électriquement et " complètement " coordonné. L'extractant HR est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse.

L'extraction du métal (M) peut être écrite suivant l'équilibre :



Avec:

$$K_{ext} = \frac{[\overline{MR}_n] \cdot [H^+]^n}{[M^{n+}] \cdot [\overline{HR}]^n} \quad (I-11)$$

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

Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait, dont une liaison est due à un échange cationique et l'autre varie selon la nature de l'extractant, ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés ou des hydroximes.

Le tableau I-4 regroupe les extractants chélatants les plus utilisés.

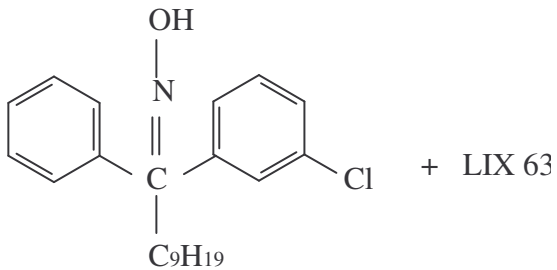
Nom	Structure	Principales utilisations commerciales
Hydroxyoxyme LIX 63	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{N}-\text{OH} \end{array} $	Cu, Ni, Co
LIX 70		Cu

Tableau I-4. Principaux extractants chélatants

I-2-4- Phénomène de synergisme

La littérature concernant l'extraction liquide-liquide donne de nombreux exemples d'extraction accrue par une combinaison de deux extractants, en comparaison de la somme des effets attendus pour les deux composants pris séparément. Ce phénomène, mis en évidence pour la première fois par Cuninghame en 1954 [21], fut appelé synergisme en 1958 par Blake et al [22].

L'extraction liquide-liquide utilise généralement un système extractif composé d'un seul extractant. L'ajout d'une seconde espèce en phase organique a pour but d'améliorer le procédé. Les phénomènes induits par l'ajout d'un second composé peuvent être de nature chimique et /ou physique

Le synergisme est obtenu lorsque le rendement observé avec le mélange d'extractant est supérieur à la somme des pouvoirs extractifs des deux extractant pris séparément. On obtient alors souvent des rendements d'extraction très supérieurs à ceux que l'on obtiendrait avec chacun des deux systèmes seuls.

$$D (E_1+E_2) > D (E_1) + D (E_2) \quad (I-12)$$

Avec :

$D (E_1)$: coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 1.

$D (E_2)$: coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 2.

$D (E_1+E_2)$: coefficient de distribution de l'espèce extraite par le mélange d'extractant 1 et 2.

Ce phénomène est en général dû à la formation en phase organique d'une entité extractible mixte à laquelle participent les deux réactifs simultanément. Le synergisme est surtout efficace lorsque les deux réactifs utilisés appartiennent à des groupes de systèmes d'extraction différents.

Healy [23] a classé les systèmes synergiques en six catégories :

- un échangeur de cations plus un extractant neutre,
- deux échangeurs de cations,
- deux extractants neutres,
- un échangeur d'anions plus un extractant acide,
- un échangeur d'anions plus un extractant neutre,
- deux échangeurs d'anions.

Les systèmes échangeurs de cations plus un extractant neutre sont les plus fréquemment utilisés lors de l'extraction de cations métalliques.

Le coefficient d'extraction observé expérimentalement, pour tout mélange de deux extractants S_1 et S_2 peut donc être décomposé selon.

$$D_{\text{exp}} = D_{S_1} + D_{S_2} + \Delta D \quad (\text{I-13})$$

Où ΔD est l'amplitude de l'accroissement synergique de l'extraction. On peut alors trouver trois cas de figure :

- 1- si $\Delta D=0$, le système n'est pas synergique.
- 2- si $\Delta D>0$, on est en présence d'un effet synergique.
- 3- si $\Delta D<0$, il s'agit d'un effet antagoniste.

L'antagonisme peut être décrit comme la diminution du coefficient d'extraction d'un métal, soit par addition d'un réactif ou d'un diluant qui entre en compétition avec le métal en se combinant avec l'extractant.

La diversité des systèmes dans lesquels un effet synergique a pu être mis en évidence indique que le mécanisme mis en jeu peut être le même dans tous les cas. Cependant, le synergisme est en générale caractérisé par une réaction qui a lieu en phase organique et qui est due à l'un des deux facteurs fondamentaux suivant :

- le pouvoir d'extraction du mélange est différent de celui des réactifs pris séparément,
- la composition des espèces métalliques dans la phase organique est différente de celle obtenue en utilisant chaque réactif seul.

I-3-Paramètres d'extraction

Les paramètres d'extraction sont représentés par les paramètres physico-chimiques (pH, température.....), et les paramètres calculés (K_D , D, E.....).

I-3-1-Paramètres physico-chimiques

L'extraction liquide-liquide dépend d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques. Les paramètres chimiques [24, 25] sont représentés par :

a- les paramètres liés à la phase aqueuse.

- nature et concentration de l'ion métallique,
- pH de la solution.

b- les paramètres liés à la phase organique.

Les paramètres les plus importants sont le diluant et l'extractant.

b-1- Le diluant

Le diluant est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire, et qui a l'avantage de former une phase organique continue, non miscible avec une solution aqueuse. Son choix doit répondre à de nombreux critères:

- faible solubilité dans l'eau,
- faible viscosité,
- bonne stabilité chimique,
- bonne miscibilité avec l'extractants,
- un prix de revient le plus bas possible.

Dans notre travail, nous avons utilisé le kérosène qui est le diluant industriel le plus courant.

b-2- L'extractant

L'extractant ou agent d'extraction est la substance active solvatante responsable du transfert des ions métalliques de la phase aqueuse dans la phase organique. C'est en général un produit très visqueux ou même solide que l'on dissout dans un diluant comme le kérosène pour assurer un bon contact entre les deux phases.

Le choix de l'extractant est un élément clé du procédé d'extraction; il se doit d'extraire bien et vite et d'être éventuellement sélectif vis-à-vis du soluté. Ces propriétés doivent être satisfaites quelles que soient la nature et la composition des solutions aqueuses traitées.

L'extraction est également conditionnée par différents paramètres physiques tels que l'agitation et la température.

I-3-2- Coefficient de partage (K_D)

Le coefficient de partage est un paramètre physico-chimique expérimental qui permet de décrire la lipophile d'une molécule. Il s'agit en fait de la constante d'équilibre thermodynamique décrivant le partage du soluté entre deux solvants non miscibles. En effet, une substance M soluble en phase aqueuse et en phase organique va se répartir entre ces deux phases selon l'équilibre suivant:



Le coefficient de partage est alors défini comme étant égal à:

$$K_D = \frac{[\overline{M_{org}}]}{[M_{aq}]} \quad (\text{I-15})$$

Ce coefficient ne dépend pas de la quantité du soluté, mais de seulement de la température.

Le problème, c'est qu'il ne reflète en fait le partage que d'une seule forme électrique de la molécule (en général la forme neutre).

Comme les molécules organiques ont souvent un caractère acide ou basique, elles ont la capacité de se dissocier ou de se protoner en phase aqueuse, ce qui conduit à l'apparition de plusieurs formes chargées, possédant chacune un coefficient de partage propre.

On préfère alors dans ce cas utiliser le coefficient de distribution. Ce d'autant plus que K_D n'est valable que s'il n'y a aucune interaction soluté-solvant et que les deux solvants sont totalement non miscibles, ce qui est évidemment peu réaliste.

I-3-3- Coefficient de distribution (D)

C'est le rapport de la concentration molaire totale C_T d'une espèce dans la phase organique à la concentration molaire totale C_T de la même espèce dans la phase aqueuse :

$$D = \frac{\overline{C}_{Torg}}{C_{Taq}} \quad (\text{I-16})$$

Avec C_{Taq} et C_{Torg} concentrations molaires totales en phase aqueuse et organique.

I-3-4- Rendement d'extraction (E)

Il est défini comme la fraction exprimée en pour-cent de la quantité totale d'espèce mise en jeu dans le système que l'on retrouve en phase organique à l'équilibre.

$$E = \frac{Q_{Torg}}{Q_{Taq} + Q_{Torg}} \times 100 \quad (\text{I-17})$$

Avec Q_{Taq} et \overline{Q}_{Torg} quantités totales de l'espèce en phase aqueuse et organique

Il existe une relation simple entre E et D, faisant intervenir les volumes V_{aq} et V_{org} des phases aqueuse et organique, en effet :

$$Q_{Taq} = V_{aq} \cdot C_T \quad (\text{I-18}) \quad \text{et} \quad \overline{Q}_{Torg} = \overline{V}_{org} \cdot C_T \quad (\text{I-19})$$

D'où

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \times 100 \quad (\text{I-20})$$

Dans le cas où les volumes des deux phases en équilibre sont égaux, on a la relation suivante :

$$E = \frac{D}{D + 1} \times 100 \quad (\text{I-21})$$

I-3-5- Facteur de séparation (β)

Ce facteur s'utilise dans le cas où l'on souhaite séparer une substance A d'une substance B grâce à une extraction liquide-liquide. Il est donné par le coefficient des rapports de distribution de A et de B:

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} \quad (\text{I-22})$$

Ainsi, pour qu'une séparation soit bonne, il faut que β soit très éloigné de 1 (beaucoup plus grand ou beaucoup plus petit) et que $D_A \cdot D_B$ tende vers 1.

I-4- Applications de l'extraction liquide liquide

I-4-1- Application en hydrométallurgie

L'extraction liquide-liquide est une des techniques séparatives les plus courantes. Si l'hydrométallurgie représente son domaine de prédilection [26,27] (extraction et purification, à partir des jus de lixiviation des minerais, de métaux tels que le nickel, le cobalt, les lanthanides ou encore les platinoïdes), ses applications dans d'autres domaines ne sont pas moins fameuses : le nucléaire (purification de l'uranium, retraitement des combustibles usés) [28-30], la pétrochimie (séparation d'hydrocarbures aromatique et aliphatiques, raffinage des huiles de graissage) [31] ou encore l'environnement (recyclage de métaux tels que le chrome à partir de déchets, ou d'acides à partir de bains usés de traitement de surface,...) [32-34].

Son domaine d'application est en effet très étendu puisqu'on peut l'utiliser pour éliminer d'une solution des espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique.

Ses performances analytiques sont intéressantes puisqu'elle couvre sans problème le domaine des traces et des micros traces et permet de traiter des concentrations encore plus faibles.

I-4-2- Application au traitement des effluents

L'extraction liquide liquide est également utilisée dans le cas du traitement des effluents [35- 37]. Nous donnons quelques travaux d'extraction du cadmium par différents extractants tels que le Cyanex, le HDEHP, le TBP...

I-4-2-1- Extraction du cadmium par le cyanex

- B.Gupta et ces co-auteurs [38] se sont intéressés à l'extraction du cadmium(II) par le cyanex 923 à partir d'un milieu chlorhydrique, ils ont étudié l'effet des différentes variables influençant l'extraction du cadmium (II) tels que la concentration de l'acide, du métal, de l'extractant, et la nature du diluant. L'espèce extraite a la forme $CdCl_2 \cdot 2Cyanex\ 923$.

- M.P.Elizalde et ces co-auteurs ont également étudié l'extraction du cadmium (II) par le cyanex 302 dans le kérosène. La formation de l'espèce CdR_2 , (HR) dans la phase organique a été proposée [39].

- L'extraction du cadmium à partir d'un milieu orthophosphorique a montré que l'espèce extraite est $CdL_2 (HL) (H_2O)_{x-n}$ [40].

I-4-2-2- Extraction du cadmium par le HDEHP

L'extraction du cadmium à partir d'un milieu perchlorique 0,2M et orthophosphorique 2M à pH=0,7 par le HDEHP dissout dans différents diluants ($C_6H_5NO_2$, $C_2H_4CCl_2$, $CHCl_3$, $C_3H_8O_2$, C_6H_6) montre que le coefficient de distribution est faibles dans tous les cas. Afin de rendre efficace l'extraction à partir du milieu ($HClO_4\ 0.2M + H_3PO_4\ 2M$), l'auteur a utilisé d'autres extractants tel que le TBP, TTA et TPPO et leurs mélanges avec le HDEHP dans le benzène. L'espèce extraite est sous forme $\overline{CdX_2}, (\overline{HX})_2$.

En utilisant aussi l'iodure de potassium (KI) dans la solution aqueuse, l'auteur [41] a constaté que le cadmium est fortement complexé par les ions iodures, et l'espèce extraite est sous forme : $CdI_y X_{2-y}, 3(HX)_2$

I-4-2-3- Extraction du cadmium par le TBP

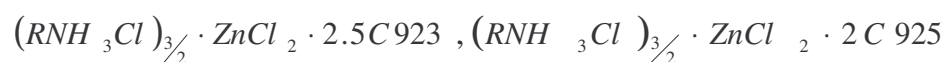
Parmi les extractants utilisés en extraction liquide-liquide, l'un des plus connus et des plus employés industriellement est le tri-n-butylphosphate, de symbole universel TBP.

L'extraction du salicylate de cadmium (II) à partir d'une solution aqueuse a été étudiée par M.Singh et N.Tandon, la concentration du tributyl phosphate dans le cyclohexane a été fixée à 2M pour avoir un maximum d'extraction. L'espèce extraite est de type $Cd(HSal)_2 \cdot 2L$. [42]

I-4-2-4- Système de plusieurs extractants

- Tous les types de mélange peuvent être envisagés afin d'obtenir un synergisme. Ainsi Torkestani [43] a étudié le phénomène pour quelques cations divalents (Cd, Cu, Mn et Zn) dans le chloroforme par le 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI) en présence d'agents synergiques tels que : l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO), oxyde d'octyl (phenyl)(N, N-diisobutyl-carbamoylmethyl) phosphine (CMPO) et bis(diphenylphosphinyl) méthane (BDPPM). Il a constaté que l'extraction synergique du cadmium suit l'ordre $BDPPM > CMPO > TOPO$. La stoechiométrie et les espèces extraites ont été proposées.

- F.Luo et ces Co-auteurs [44] ont étudié l'extraction synergique du zinc et du cadmium à partir d'un milieu chlorhydrique par les amines primaires (N1923) et les dérivées organophosphorées neutres tels que le cyanex 923 et le cyanex 925. Les mécanismes d'extraction ont été proposés et les espèces extraites sont :



- Pour sa part, E. K. alamdari [45] a étudié l'extraction simultanée du zinc et du cadmium par un mélange d'extractants constitué de l'acide di (2-ethyl hexyl) phosphorique (HDEHP) et de l'acide mono (2-ethyl hexyl) phosphorique (MEHPA). Il a été montré que l'extraction par le DEHPA et/ou par le MEHPA peut augmenter lorsque le pH croit.

- I.Casas et ces co-auteurs [46] ont étudié l'effet d'un mélange d'acide di (2-ethyl hexyl) phosphorique (HDEHP) et d'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO) sur l'extraction du cadmium (II) à partir d'un milieu chlorhydrique dans le tétradécane. Ils ont montré que les complexes susceptibles de se former en solution sont : CdA_2 , $[\text{CdA}_2(\text{HA})(\text{TOPO})]$, $[\text{CdACl}(\text{HA})(\text{TOPO})]$, $[\text{CdACl}(\text{TOPO})_3]$ et $[\text{CdCl}_2(\text{TOPO})]$. Pour un rapport HDEHP/TOPO compris entre 1 et 5 les espèces prédominantes en phase organique sont : $[\text{CdA}_2(\text{HA})_2]$ et $[\text{CdA}_2(\text{HA})(\text{TOPO})]$.

II- PRINCIPES GENERAUX DES PROCEDES MEMBRANAIRES

La membrane est une barrière mince sélective qui, sous l'effet d'une force de transfert, permet le passage de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare. La nature de la membrane doit être adaptée aux caractéristiques des espèces à séparer.

La membrane polymère, inorganique ou hybride peut être homogène ou hétérogène, souvent de structure asymétrique.

Elle peut être solide ou liquide, neutre ou porter des charges positives ou négatives, elle peut être poreuse ou dense.

L'utilisation de cette technique de séparation présente de nombreux avantages :

- Mise en oeuvre facile du procédé à l'échelle du laboratoire.
- Séparation des espèces en une seule étape.
- Quantité d'extractant utilisé très faible.
- Facilité de récupération des solutions aqueuses en contact avec la membrane.

II-1-Membrane liquide

II-1-1-Définition

C'est une phase liquide généralement organique interposée entre une solution aqueuse (phase d'alimentation) d'où l'on veut extraire un composé et une autre solution aqueuse (phase de réception) dans laquelle on veut récupérer ce composé purifié [47, 48], elle combine donc deux opérations effectuées simultanément.

II-2-Mise en œuvre des membranes liquides

La diffusion d'une espèce M se fait en présence d'un transporteur T qui doit :

- *être très soluble dans la membrane,
- *former un complexe avec M qui à son tour doit être soluble dans la membrane pour pouvoir diffuser à travers elle,
- *se décomplexer à l'interface de la deuxième phase aqueuse.

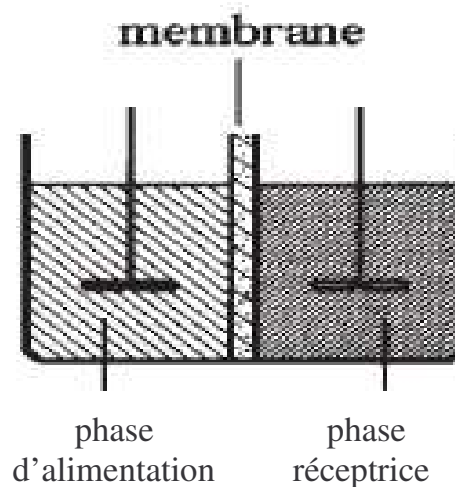
La diffusion s'effectuera en trois étapes :

- *complexation de M à la première interface,
- *diffusion de M à travers la membrane,
- *décomplexation de M à la deuxième interface.

II-3- les différents types de membranes liquides

II-3-1-Les membranes liquides supportées

La membrane est obtenue par imprégnation d'un support poreux, solide et inerte, fixé entre les deux solutions aqueuses (phase d'alimentation et de réception) (figure II-1) [49-51].



FigureII-1. Membrane liquide supportée

II-3-2-Les membranes liquides émulsionnées

Généralement, se sont des émulsions multiples de type eau/huile/eau. Pour obtenir cette membrane, une fine émulsion de la phase réceptrice dans la membrane est produite et stabilisé par un surfactant. L'émulsion eau/huile obtenue est ensuite dispersée par agitation dans la phase d'alimentation pour créer une double émulsion (figure II-2). Ainsi, la phase de réception se trouve entourée par l'émulsion, et le transfert se fera de l'extérieur de la membrane vers l'intérieur [52-54].

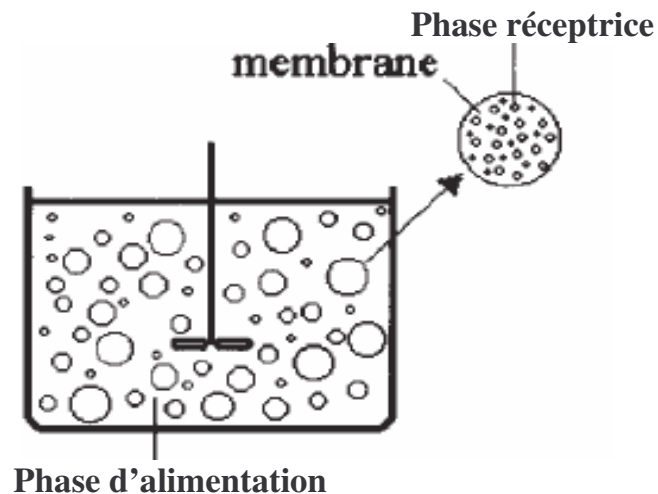


Figure II-2. Membrane liquide émulsionnée.

II-3-3-Les membranes liquides épaisses

La membrane liquide est placée au-dessus des deux solutions aqueuses (d'alimentation et de réception) séparées par une barrière solide [55-57].

La figure II-3 illustre une membrane liquide épaisse dans le cas où la phase organique est moins dense que la phase aqueuse.

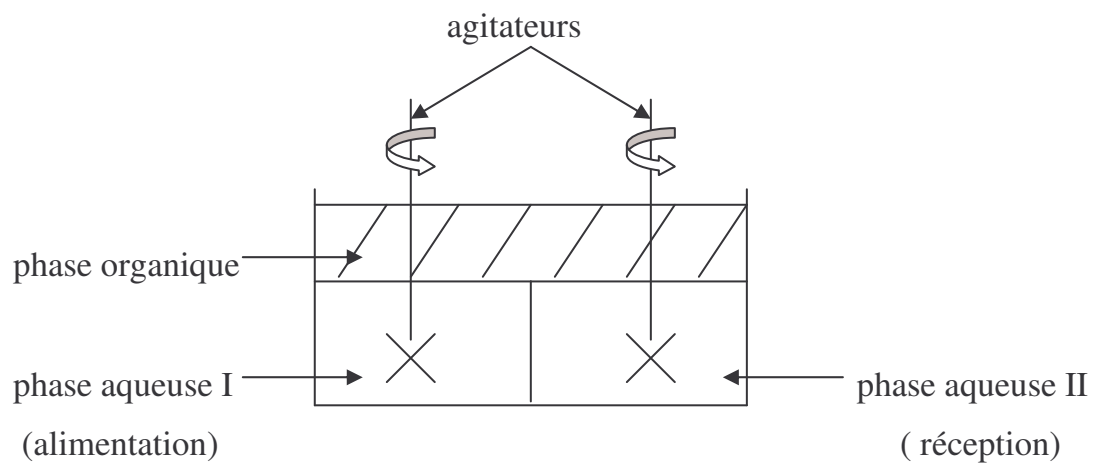


Figure II-3. Membrane liquide épaisse.

II-4-Mécanisme de transport

Le mécanisme de transport est décrit par un modèle simple (figure II-4) :

- Complexation du côté de la solution d'alimentation à épurer.
- Formation de paires d'ions.
- Diffusion à travers la membrane.
- Décomplexation du côté de la solution de dés extraction.

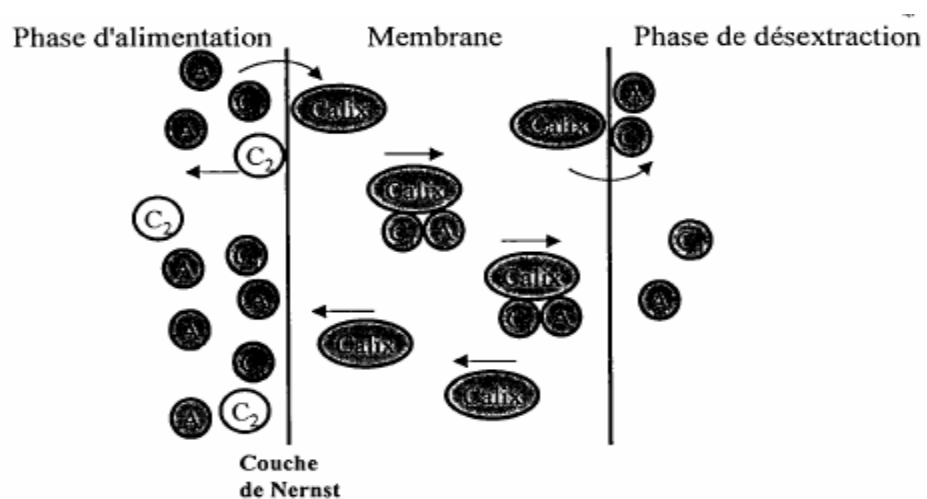


Figure II-4. Schéma du mécanisme du transport membranaire.

II-4-1-Transport passif (libre)

Le transport passif correspond au passage d'un soluté à travers la membrane de façon spontanée dans le sens du gradient de potentiel chimique ou électrochimique, $\Delta G < 0$. C'est-à-dire, l'espèce M diffuse à travers la membrane du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré jusqu'à l'équilibre des concentrations (figure II-5).

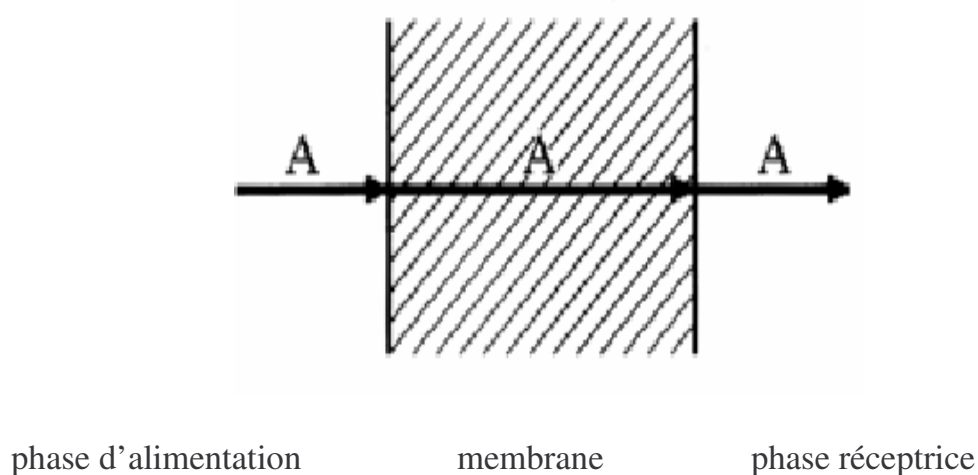


Figure II-5. Transport passif.

II-4-2-Transport facilité simple

Comme le transport passif, il s'agit d'un processus de type passif. Autrement dit, le transport facilité ne requiert aucun apport d'énergie, le soluté étant déplacé dans le sens voulu par la différence de potentiel chimique ou électrochimique. Ce type de transport implique l'intervention d'un constituant de la membrane, qui interagit de façon spécifique avec un soluté et accroît fortement son taux de transfert.

L'intervention de ce constituant, dit médiateur, confère au transport facilité un certain nombre de traits distinctifs, dont les principaux sont :

- La spécificité et la sélectivité.
- La coopérativité.
- La sensibilité vis-à-vis du facteur température.

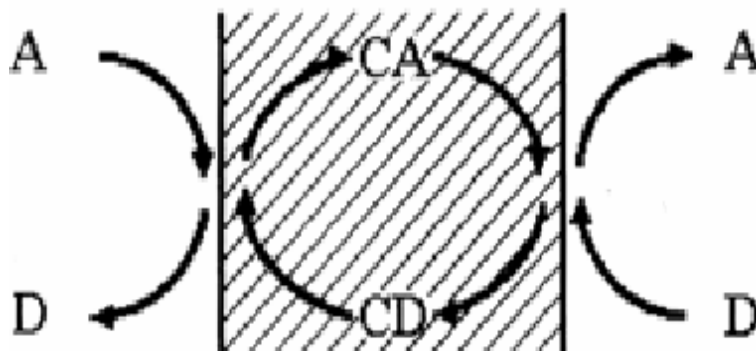
II-4-3-Transport actif

Le transport actif dépend de la présence d'un transporteur dans la membrane et met en jeu plusieurs espèces chimiques dans les phases aqueuses. Le transport actif peut se faire soit par le co-transport, soit par le contre transport afin de maintenir l'électroneutralité dans la membrane.

a-Contre transport

Ce type de transport est basé sur le processus d'échange ionique qui se produit aux interfaces de la membrane, le transport de l'espèce A est couplé avec le transport du contre ion D en sens opposé (figure II-6).

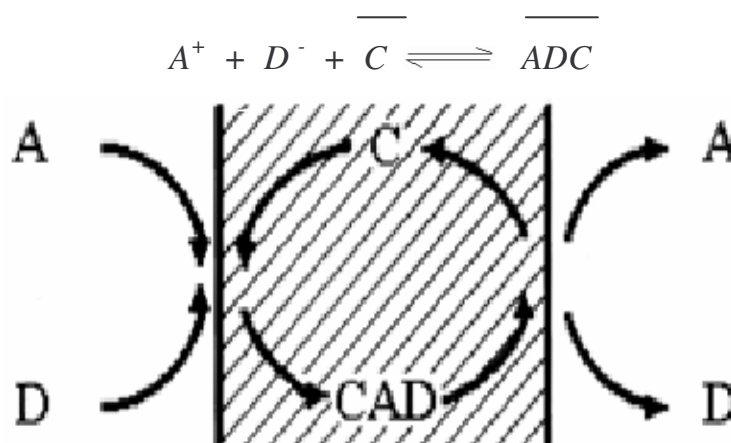
L'espèce A est transportée dans le sens opposé de son gradient de concentration.



FigureII-6. Contre transport.

b- Co-transport

La vitesse de transport de l'espèce A est déterminée par la différence de concentration du co- ion D, entre la phase d'alimentation et la phase réceptrice (figure II-7).



FigureII-7. Co-transport

Si la concentration du co-ion est assez grande par rapport à la concentration de l'espèce A, cette dernière peut être transférée en sens opposé de son gradient de concentration.

II-5-Les procédés membranaires

Les procédés de séparation sur membranes se rangent en plusieurs classes. La microfiltration [58], l'ultrafiltration [59, 60], la nanofiltration [61, 62] et l'osmose inverse [63] peuvent être définies comme des techniques de séparation de deux liquides par perméation à travers des membranes perméables. La pervaporation [64] et la perméation en phase gazeuse [65] utilisent des membranes denses non poreuses, elles se distinguent des précédentes par l'emploi de gaz et non de liquides lors du processus de séparation.

En dernier lieu, les techniques électromembranaires reposent toutes sur le principe d'échange d'ions et elles utilisent le courant électrique comme force motrice de séparation.

II-6- Applications des membranes liquides

Beaucoup de travaux de recherche sur le transport ionique publiés dans les trois dernières décennies montrent l'intérêt du chimiste, l'ingénieur chimiste, et du biologiste pour la compréhension du processus de transport qui se produit à travers les membranes naturelles ou artificielles [66].

La séparation des espèces chimiques d'un mélange de complexes est souvent un processus important en industrie et en chimie analytique.

La membrane liquide dans laquelle les opérations extraction et réextraction sont combinées en un seul processus réduit l'exigence du solvant et permet l'utilisation des extractions sélectives. Pour cette raison la membrane liquide a attirée l'attention des chercheurs pour le développement des méthodes pour son application à la séparation des ions métalliques et de quelques substances organiques.

Les exemples d'extraction des métaux par un procédé à membrane liquide sont nombreux, on peut citer:

- le transport du cadmium à travers une membrane liquide supportée par le Cyanex 923 [67], par le Lasalocid A [68],
- l'extraction et la séparation du mercure (II) et de l'argent (I) [69]
- l'extraction et la séparation du cadmium et du zinc par le TOPS-99 [70],
- l'extraction du cuivre par la LIX 973X [71], par la LIX 984 [72],
- l'extraction du zinc par une membrane liquide supportée [73],
- le transport synergique des ions yttrium par une membrane liquide supportée [74],

- l'extraction du cobalt par membrane liquide épaisse contenant le HDEHP [75],
- le transport de l'or Au (III) par une membrane liquide émulsionnée [76],
- l'extraction du fer (III) [77], et de l'uranium [78, 79].

Ce procédé est utilisé également pour :

- le transport des ions cyanures par membrane liquide épaisse [80],
- le transport des ions thiocyanates par membrane liquide contenant une amine quaternaire comme extractant [81].
- le transport des ions chlorure et les ions sodium [82].

Les solutions à traiter ont été préparées au laboratoire de façon à obtenir des solutions ayant des caractéristiques proches des solutions réelles. Les polluants présents dans la solution sont susceptibles d'être rencontrés en milieu industriel.

III-1- EXTRACTION PAR SOLVANT

a- Phases aqueuses

Les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau distillée. Les réactifs utilisés sont :

- Sulfate de cadmium ($\text{CdSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$)
- Sulfate de zinc ($\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$)
- Acide orthophosphorique H_3PO_4

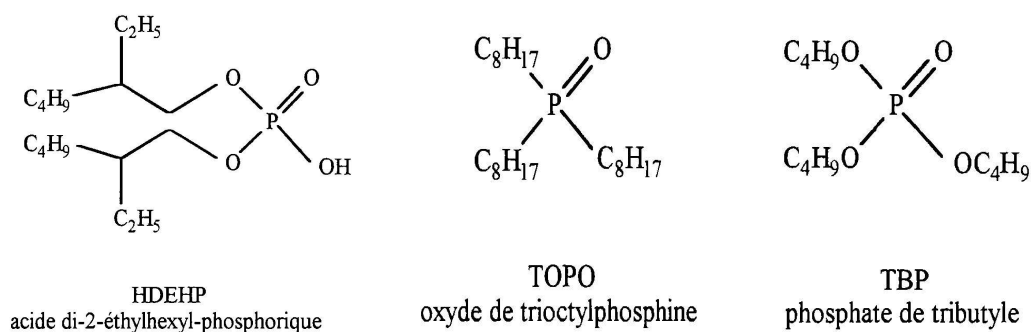
Nous avons fixé la concentration initiale de la phase aqueuse à 100ppm en cadmium. La concentration totale en ions phosphates a été maintenue constante par addition de sels de phosphates correspondant.

b- Phases organiques

Les différentes phases organiques sont constituées d'extractant dissout dans le kérosène fourni par NAFTAL (Air Algérie).

Les extractants utilisés sont :

- Le tributylphosphate (TBP)
- L'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO)
- L'acide di (2-ethyl-hexyl) phosphorique (HDEHP)



Les expériences d'extraction liquide-liquide sont faites en mettant en contact des volumes égaux (10ml) de phase aqueuse et de phase organique dans des ampoules à décanter, suivi d'une décantation et d'une séparation.

La durée d'agitation a été choisie largement supérieure au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Dans tous les cas étudiés, 10 min d'agitation se sont révélées largement suffisantes.

III-2- TRANSPORT DU CADMIUM (II) A TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE

III-2-1- Montage expérimental

Les expériences du transport membranaire ont été effectuées en utilisant le dispositif expérimental montré dans la figure III-1. La cellule employée est constituée de deux compartiments, dans le premier nous introduisons la solution d'alimentation, dans le deuxième compartiment nous introduisons la solution de réception. Les deux compartiment sont mis en contact grâce à la membrane (phase organique) qui contient l'extractant (transporteur) dissous dans le kérosène [11].

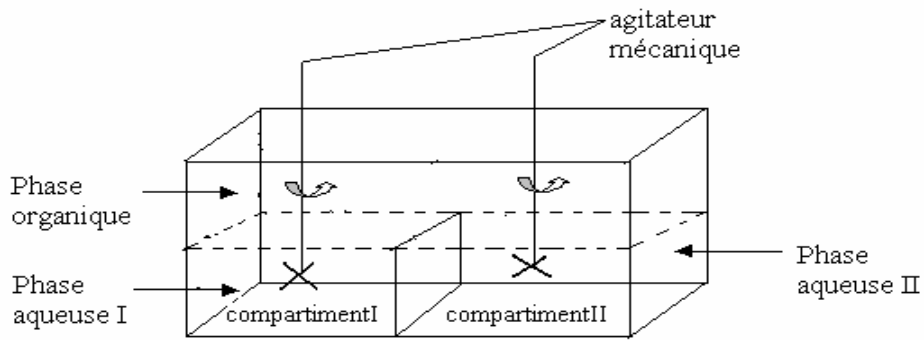


Figure III-1. Schéma de la cellule de transport.

III-2-2- Déroulement des expériences

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

a- Compartiment extraction

Les solutions aqueuses d'alimentation ont été préparées par dissolution du sulfate de cadmium dans : - l'acide orthophosphorique.

- l'acide orthophosphorique en présence de KI

b- Membrane

La phase organique est constituée d'extractants TOPO et HDEHP dilué dans le kérosène.

c- Compartiment réextraction

Les solutions aqueuses de réception sont constituées de l'acide chlorhydrique HCl à une concentration de 1M.

Des prélèvements réguliers toutes les heures ont été effectués à l'aide de seringue (1ml) à partir des solutions aqueuses. Après des dilutions adéquates le cadmium (II) est dosé par spectrométrie d'émission atomique (ICP).

III-3- METHODE D'ANALYSE

Pour la détermination du cadmium et du zinc présents dans les solutions aqueuses, nous avons utilisé une méthode très spécifique aux métaux lourds même à l'état de traces, qui est la torche à plasma induite par haute fréquence appelée ICP (plasma à couplage inductif).

III-3-1- Dosage par spectrométrie d'émission atomique induite par haute fréquence (ICP)

Cette technique présente deux avantages majeurs :

- Certains éléments peuvent être analysés avec plus grande sensibilité et avec moins d'interférences chimiques.
- permet d'effectuer des analyses qualitatives, en effet c'est l'échantillon lui même qui est la source de lumière dans la spectrométrie d'émission, ainsi plusieurs éléments peuvent être dosés en même temps.

La principale caractéristique de cette source d'excitation est l'obtention d'une température avoisinant 10000°K.

III-3-2- Principe théorique d'émission atomique

Le principe théorique du plasma induit par haute fréquence repose sur la spectroscopie atomique.

Lorsqu'un électron de la couche périphérique d'un atome reçoit de l'énergie par une source extérieure (température, collision, radiation électromagnétique),

celui-ci est promu à un niveau supérieur (état excité). Une fraction d'énergie reçue est absorbée, celle-ci est vite restituée en émettant une radiation électromagnétique $h\nu$ proportionnelle à l'énergie du niveau dans lequel cet électron se trouvait (le temps d'excitation est très bref de l'ordre d'une fraction de seconde) (figure III-2).

Cette différence d'énergie ΔE est donnée par la formule générale :

$$\Delta E = E_i - E_f = h\nu$$

Avec $\nu = c / \lambda$

ν : fréquence (Hz)

c : célérité de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

λ : longueur d'onde de la transition (cm^{-1})

h : constante de Planck ($6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)

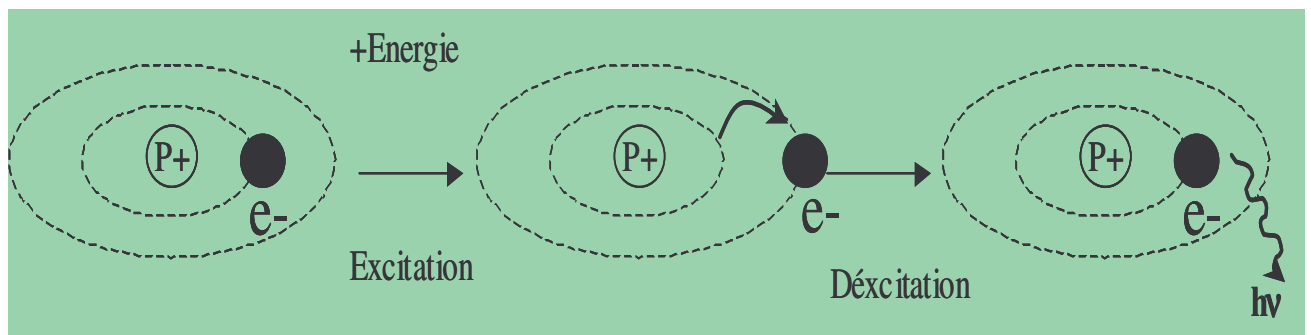


Figure III-2. Emission d'un photon $h\nu$

III-3-3- Appareillage

Un spectromètre d'émission plasma induit par HF de marque IVON JOBIN est constitué de quatre parties :

- 1 - Un générateur électrique qui apporte l'énergie au plasma,
- 2 - Un système d'introduction d'échantillon qui amène l'échantillon dans le plasma,
- 3 - Un système optique qui analyse le spectre émis par les espèces se trouvant dans le plasma,
- 4 - Un système informatique qui réalise l'interface avec l'utilisateur et permet de traiter les résultats analytiques obtenus [83, 84].



Photo de l'appareil ICP.

III-3-4- Principe de fonctionnement de la torche

Le générateur fournit le courant à haute fréquence qui alimente la bobine de charge (un serpentín entoure l'extrémité supérieure de la torche).

Le courant appliqué à la bobine oscille à une vitesse correspondant à la fréquence du générateur qui est de l'ordre de 27 ou 40 MHz (dans notre cas 40.68 MHz), cette oscillation du courant dans la bobine cause l'établissement des champs électrique et magnétique dans la région qui se trouve en haut de la torche. Tel que le montre la figure III-3, avec le gaz d'argon brassé à travers la torche (A), une étincelle est appliquée au gaz entraînant le dépouillement des atomes d'argon de quelques électrons (B,C). Ces électrons sont ensuite capturés dans le champ magnétique (D). Le fait d'ajouter de l'énergie à ces électrons par l'utilisation d'un serpentín, est appelé couplage inductif. Ces électrons de haute énergie entrent en collision à tour de rôle avec d'autres atomes d'argon, en dépouillant encore plus d'électrons.

Cette ionisation par collision du gaz d'argon continue dans une réaction en chaîne, transforme le gaz en plasma (E) qui consiste en atomes d'argon, en électrons et en ions d'argon, formant ce que l'on appelle une décharge de plasma à couplage inductif (ICP) [83].

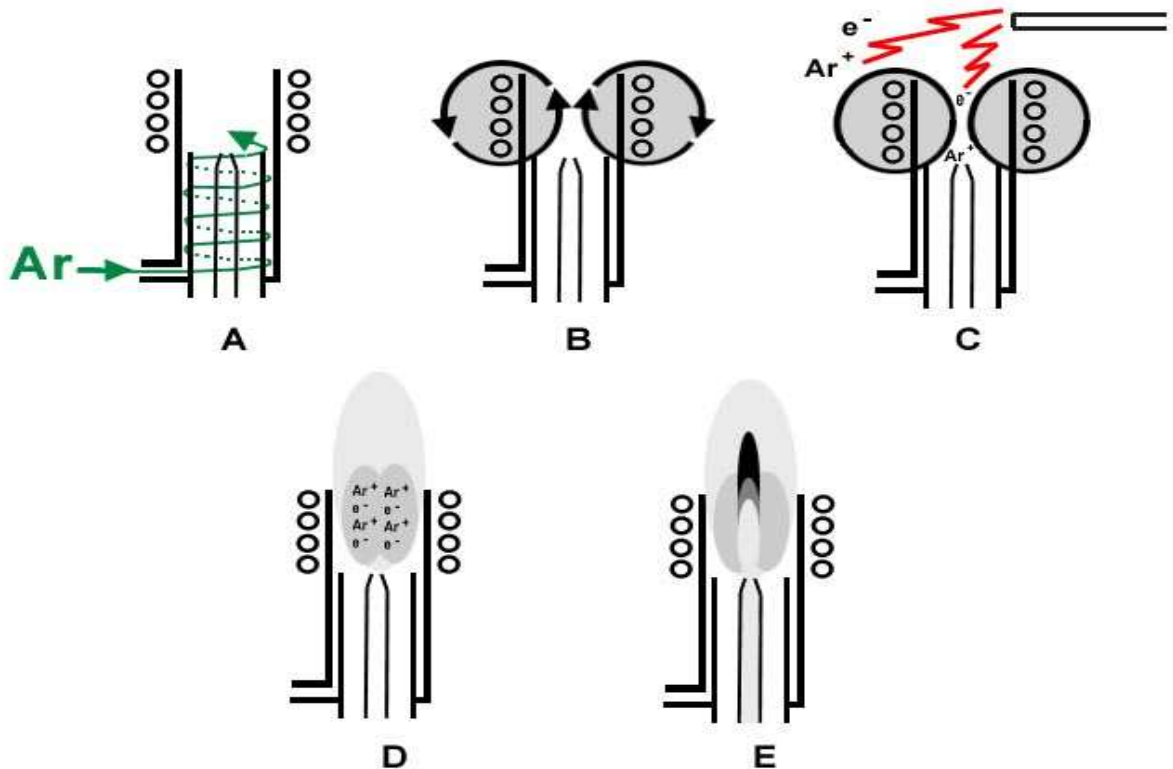


Figure III-3. Décharge de plasma à couplage inductif

III-3-5- Transformation de l'échantillon

L'échantillon introduit dans le plasma est généralement sous forme d'aérosol (solution sous forme de gouttelettes entourées par un gaz). Il subit différentes transformations : décomposition, vaporisation, atomisation et ionisation. Les atomes et les ions générés, sont alors excités. Les espèces désexcitées dans le plasma émettent de la lumière (figure III-4).

Cette lumière doit être séparée en longueurs d'ondes pour pouvoir identifier l'émission de chaque espèce excitée et mesurer son intensité [83].

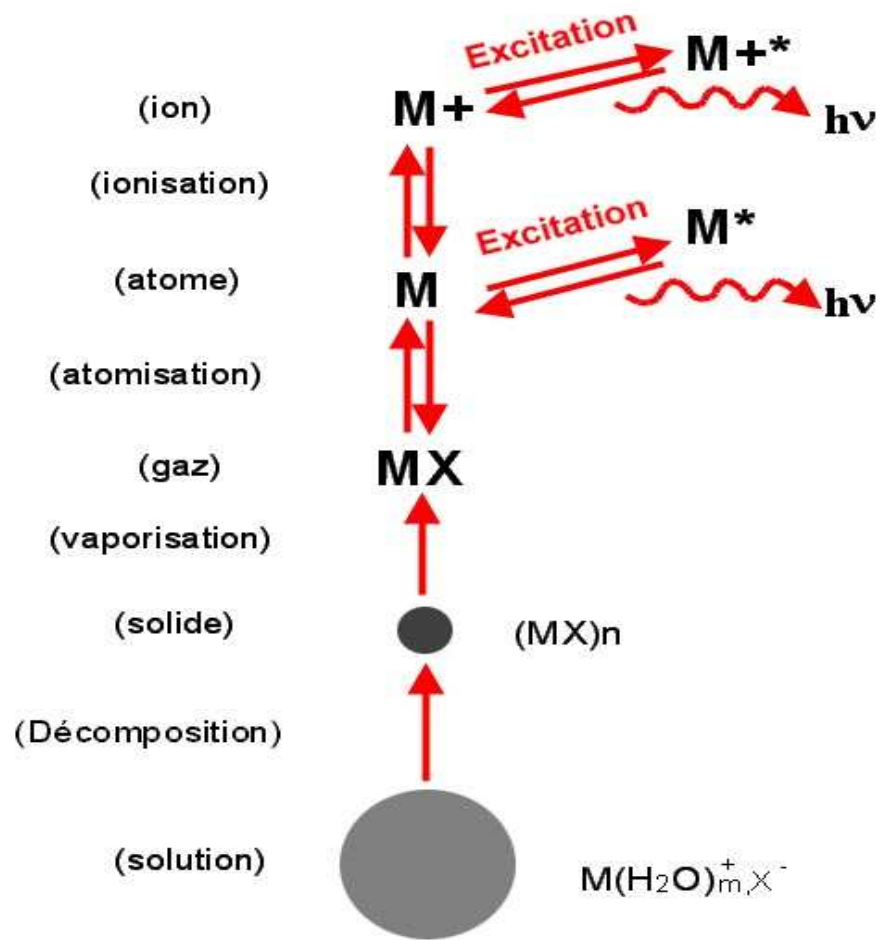


Figure III-4. Transformation d'une gouttelette d'échantillon introduite dans un ICP

III-3-6- Domaine d'application de l' ICP

La spectrométrie ICP est une technique analytique utilisée pour le dosage des éléments en trace et ultra-traces présents dans les roches, l'eau, les sols, ainsi que la plupart des matériaux [83].

Les principaux champs d'application ont été regroupés en six catégories : métaux, environnemental et eaux, agricole et alimentaire, biologique et clinique, géologique et organique.

- Domaine des métaux

L'ICP est largement utilisée pour la détermination des composants majeurs, mineurs et des éléments traces dans les métaux et les matériaux connexes. Cette technique est utilisée pour l'analyse des matières premières, le contrôle de la production, et le contrôle de qualité des produits finaux [83].

- Domaine environnemental et eau

Des exemples d'applications de L'ICP dans le domaine environnemental renferment diverses analyses de la qualité d'eau. Tel que l'analyse de l'eau de mer, des eaux usées, des boues, des eaux d'égout, des déchets domestiques et industriels, du charbon et de la cendre volante de charbon, de poussière ainsi que d'autres particules présentes dans l'air [83].

- Domaine géologique

Les applications géologiques de l'ICP impliquent les déterminations de compositions majeures, mineures et les déterminations de trace de plusieurs types de roches, sols, sédiments etc.... L'utilisation majeure de l'ICP dans ce domaine est faite à une fin de prospection. La technique est également utilisée pour des applications telle que la détermination de l'origine des formations rocheuses [83].

- Domaine organique

L'analyse des solutions organiques par ICP est importante non seulement pour l'analyse des substances à base organique tel que les produits pétroliers mais aussi pour une grande variété d'autres applications.

L'analyse des huiles lubrifiantes usagées pour la détermination de la teneur des traces de métaux est l'une des applications les plus populaires pour

l'analyse des produits organiques par ICP. Certaines d'autres applications renferment l'analyse des substances géologiques extraites par solvant pour la détermination de la composition des éléments traces. [83]

III-3-7- Préparation des étalons

III-3-7-1- Etalonnage de l'équipement (ICP)

Le choix d'un appareillage fixe certains paramètres importants :

- fréquence du courant HF
- puissance maximale du générateur
- système de nubilisation

Les paramètres optimaux pour le cadmium et le zinc permettant de réaliser une bonne mesure sont :

- Raie analytique pour le cadmium (A°) : 2265
- Raie analytique pour le zinc (A°) : 2138
- Hauteur d'observation (cm): 1
- Puissance du générateur (Kw) :1
- débit d'aérosol (l/min): 0.65
- débit d'argon (l/min): 16

Les conditions analytiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

<i>Paramètres</i>	<i>Cadmium</i>	<i>Zinc</i>
Hauteur du statif plasma (cm)	1	1
Débit d'argon (l/min)	16	16
Débit d'aérosol (l/min)	0.65	0.65
Profilage (tour)	380 (14/95)	380 (14/95)
Position des Switch (atténuateur)	↓ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑ ↓	↓ ↓ ↑ ↑ ↑
Puissance Réfléchie (Kw)	1	0
Puissance Incidente (Kw)	1	0
Pression (psi)	30	30
Accord (manuel)	195	195

Tableau III-1. Condition analytique de l'ICP

Pour les deux éléments cadmium et zinc nous avons préféré réaliser un programme en séquentiel pour éviter les interférences entre les deux éléments.

III-3-7-2- Courbes d'étalonnages

a- Courbes d'étalonnages du Cadmium

Pour le Cd nous avons préparé trois courbes. Deux courbes d'étalonnages avec la matrice H_3PO_4 et une courbe avec la matrice NH_3 .

1^{er} programme de courbe. DL1:CD1.PRG matrice NH_3 0.1M
0 – 10 – 20 – 60 ppm

2^{eme} programme de courbe. DL1:CD2.PRG matrice H_3PO_4 0.5M
0 – 2 – 5 – 10 – 15 – 20 ppm

3^{eme} programme de courbe. DL1:CD2.PRG matrice H_3PO_4 0.5M
20 – 40 – 60 – 80 ppm

- Cadmium en milieu H_3PO_4 0.5M

Une série d'étalons a été préparée à partir d'une solution mère de cadmium de 1M.

[Cd] (ppm)	0	2	5	10	15	20
Intensité (digites)	3190	8633	16080	28672	42802	55707
Coefficient de variation	0.46	0.17	0.14	0.06	0.10	0.21

Tableau III-2. Dosage des solutions étalons du cadmium par ICP.

La figure III-5 représente la variation de l'intensité en fonction de la concentration en cadmium (II).

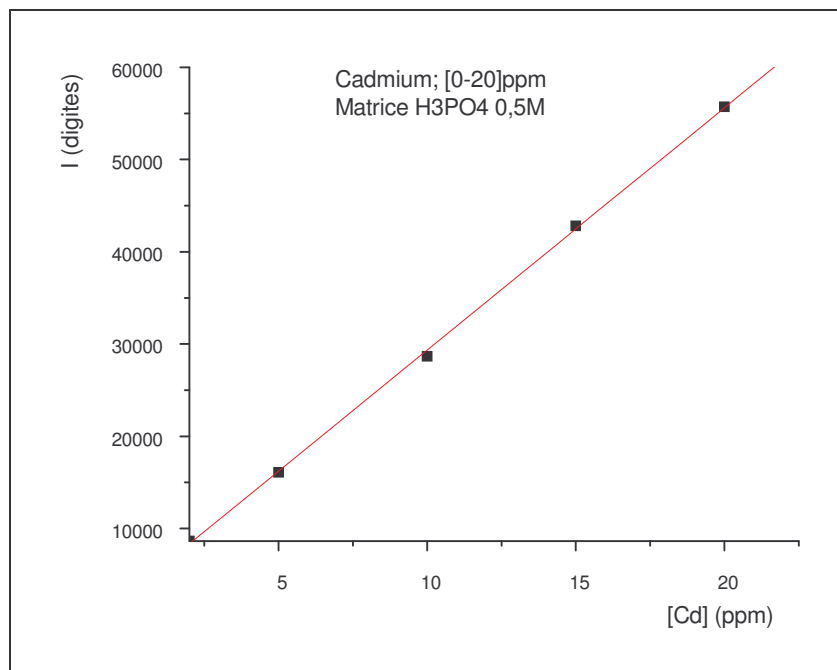


Figure III-5. Courbe d'étalonnage pour le cadmium (II). Dosage par ICP.

-Cadmium en milieu H_3PO_4 0.5M

[Cd] (ppm)	20	40	60	80
Intensité (digites)	55707	160083	246178	328706
Coefficient de variation	20	40	60	80

Tableau III-3. Dosage des solutions étalons du cadmium par ICP

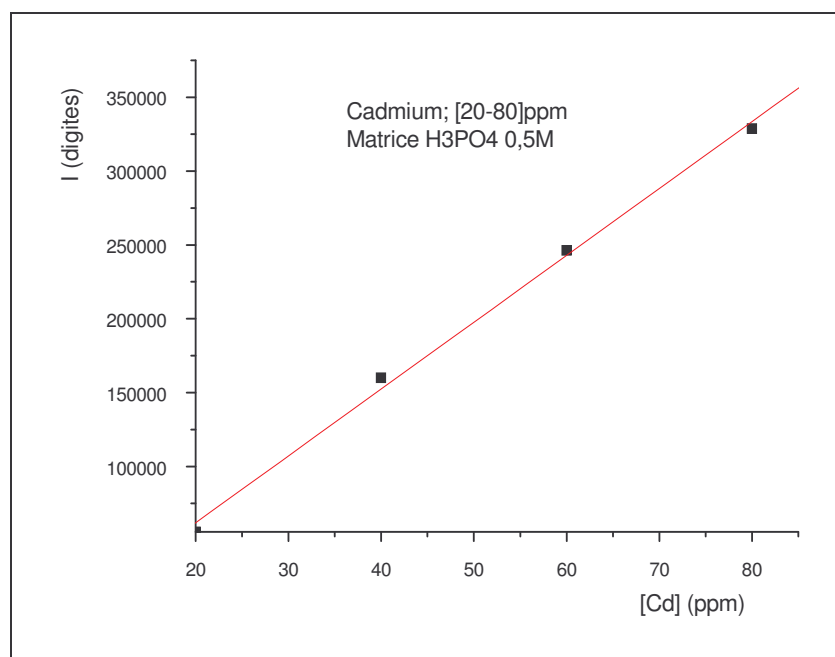


Figure III-6. Courbe d'étalonnage pour le cadmium (II). Dosage par ICP.

- Cadmium en milieu ammoniacal 0.1M

[Cd] (ppm)	0	10	20	60
Intensité (digites)	2508	67532	118862	339977
Coefficient de variation	0.69	0.38	0.30	0.25

Tableau III-4. Dosage des solutions étalons du cadmium par ICP

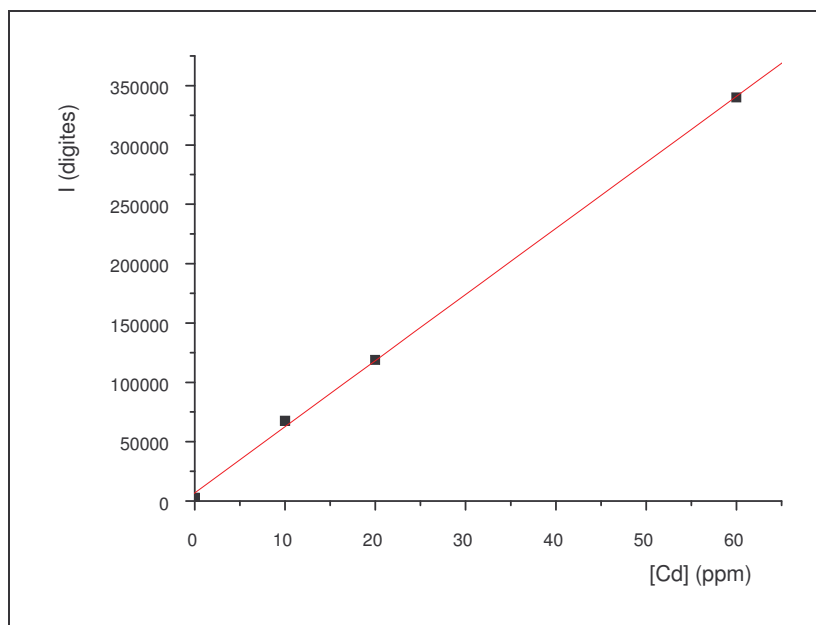


Figure III-7. Courbe d'étalonnage pour le cadmium (II). Dosage par ICP.

b- Courbes d'étalonnages du Zinc

Pour le Zinc nous avons préparé une courbe avec une matrice acide H_3PO_4 .

Programme de courbe. DL1:ZN.PRG matrice H_3PO_4 0.5M

0 – 2 – 5 – 15 – 40 – 60 – 80 ppm

- Zinc en milieu H_3PO_4 0.5M

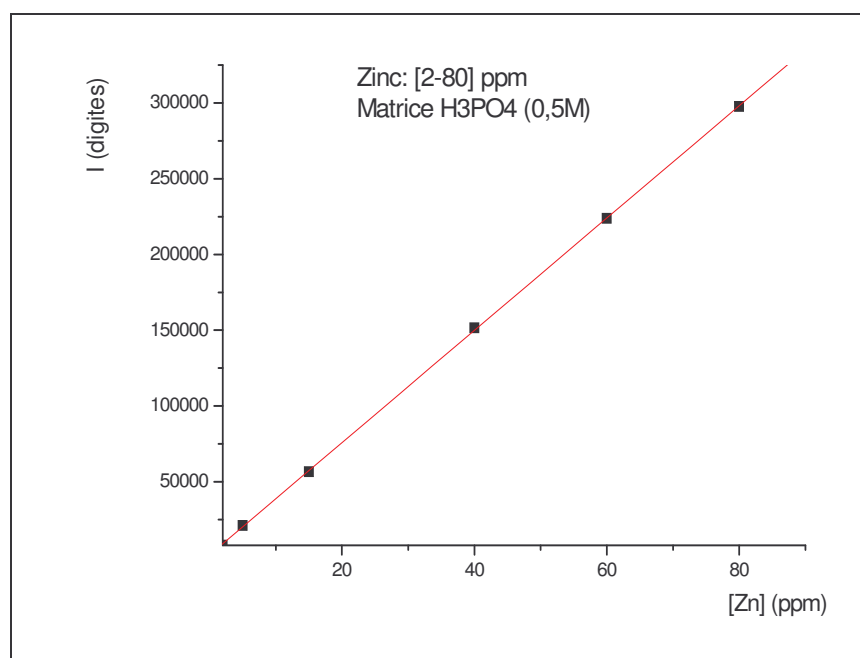


Figure III-8. Courbe d'étalonnage pour le zinc (II). Dosage par ICP.

Nous avons entrepris l'étude des systèmes d'extraction comportant le Cadmium (II) en milieu acide orthophosphorique par différents extractants dissous dans le kérosène à savoir :

- l'acide di (2-ethyl- hexyl) phosphorique (HDEHP)
- l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO)
- le tri-n-butyl phosphate (TBP)
- le mélange acide di (2-ethyl-hexyl) phosphorique (HDEHP) - oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO)
- et la séparation du Cadmium -Zinc par l'acide di (2-éthyl- hexyl) phosphorique.

Ces systèmes recouvrent les mécanismes d'extraction [15,16] [18] : Solvatants (TBP et TOPO), échangeurs de Cations (HDEHP) et Synergisme (HDEHP-TOPO). Nous avons appliqué à ces systèmes synthétiques les variables conventionnelles. Nous avons ainsi examiné l'influence d'un certain nombre de paramètres chimiques et physiques.

IV-1- EXTRACTION DU CADMIUM (II) PAR L'ACIDE DI(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE (HDEHP)

Afin de déterminer les conditions optimales pour l'extraction du cadmium (II) en milieu orthophosphorique par l'acide di (2-ethyl-hexyl) phosphorique (HDEHP), nous avons examiné les paramètres influençant l'extraction tels que :

- la concentration de l'acide orthophosphorique,
- le pH,
- la concentration initiale en cadmium (II),
- la concentration en extractant.

IV-1-1- Influence de la concentration de l'acide orthophosphorique

L'extraction du Cadmium a été réalisée à partir d'une solution de concentration constante en Cd(II) 100ppm, et de concentration variable en acide orthophosphorique par une solution d'acide di(2-ethyl-hexyl) phosphorique (HDEHP) à 0.01M dans le kérosène.

La figure IV-1 représente la variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide orthophosphorique.

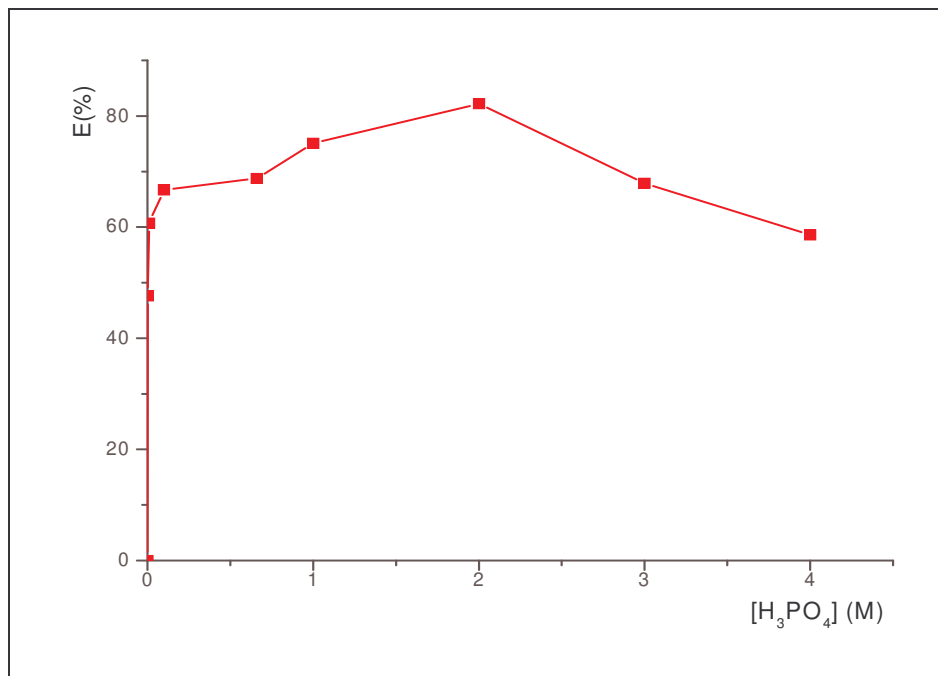


Figure IV-1. Influence de la concentration en H_3PO_4 sur le rendement d'extraction.

$[Cd(II)]_0=100ppm$, $[HDEHP]=0.01M$ / kérosène.

Nous observons que les rendements d'extraction augmentent lorsque la concentration en acide augmente jusqu'à atteindre un maximum de l'ordre de 80% pour une concentration d'acide orthophosphorique égale à 2M, au-delà les rendements diminuent progressivement. Ceci peut être expliqué par la compétition de l'extraction de l'acide orthophosphorique.

IV-1-2- Influence du pH

Pour étudier l'effet du pH sur l'extraction du cadmium nous avons fixé les paramètres de la phase aqueuse. Nous avons maintenu constant la concentration du cadmium à 100ppm, la concentration des ions phosphates à 2M et nous avons varié le pH par l'ajout de l'acide chlorhydrique 0.1M ou de l'ammoniaque pur.

La phase organique est constituée de l'extractant (HDEHP) à une concentration de 0.01M dissout dans le kérosène.

La figure IV-2 donne l'évolution des rendements d'extraction en fonction du pH.

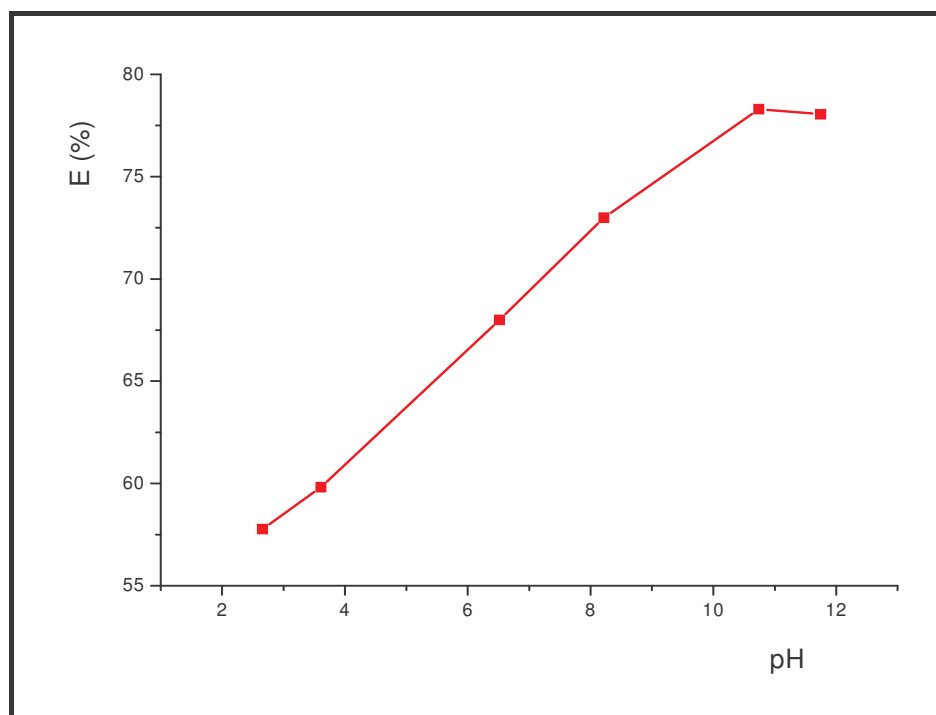


Figure IV-2. Variation du rendement d'extraction en fonction du pH
[Cd (II)]₀=100ppm, [PO₄³⁻]=2M, [HDEHP]=0.01M/ kérosène.

Nous remarquons que le rendement d'extraction augmente lorsque le pH augmente, nous obtenons un rendement de l'ordre de 80% pour un pH égal à 10.7. Nous avons bien un mécanisme d'échange cationique.

Au-delà d'un pH égal à 11 le cadmium précipite, ce qui rend son dosage difficile.

IV-1-3- Influence de la concentration initiale du métal

Nous avons étudié la variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale en cadmium (II) dans la phase aqueuse.

La phase organique est constituée par l'acide di(2-ethylhexyl) phosphorique à une concentration de 0.01M dans le kérosène.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure IV-3.

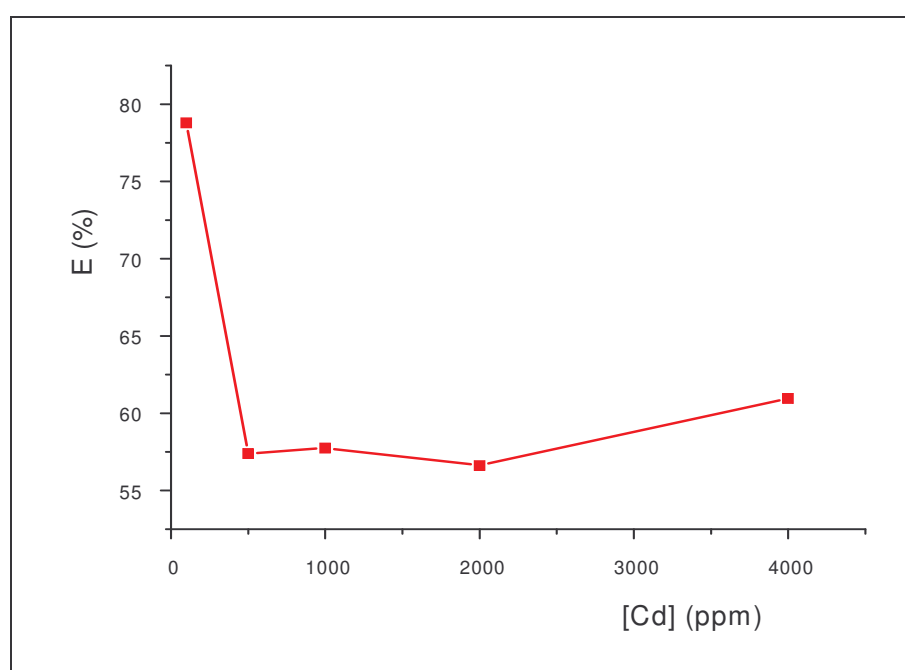


Figure IV-3. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale du cadmium (II).

[H₃PO₄]=2M, pH=10.7, [HDEHP]=0.01M/kérosène.

D'après la figure IV-3 nous remarquons que les rendements d'extraction chutent considérablement lorsque la concentration initiale en cadmium augmente, ceci peut être expliqué par la saturation probable de la phase organique.

IV-1-4- Mécanisme d'extraction

Nous avons examiné l'influence de la concentration de l'extractant (HDEHP) sur les rendements d'extraction.

Afin de déterminer le mécanisme d'extraction, nous avons représenté la variation logarithmique du coefficient de distribution (D) en fonction du logarithme de la concentration totale en HDEHP.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure IV-4.

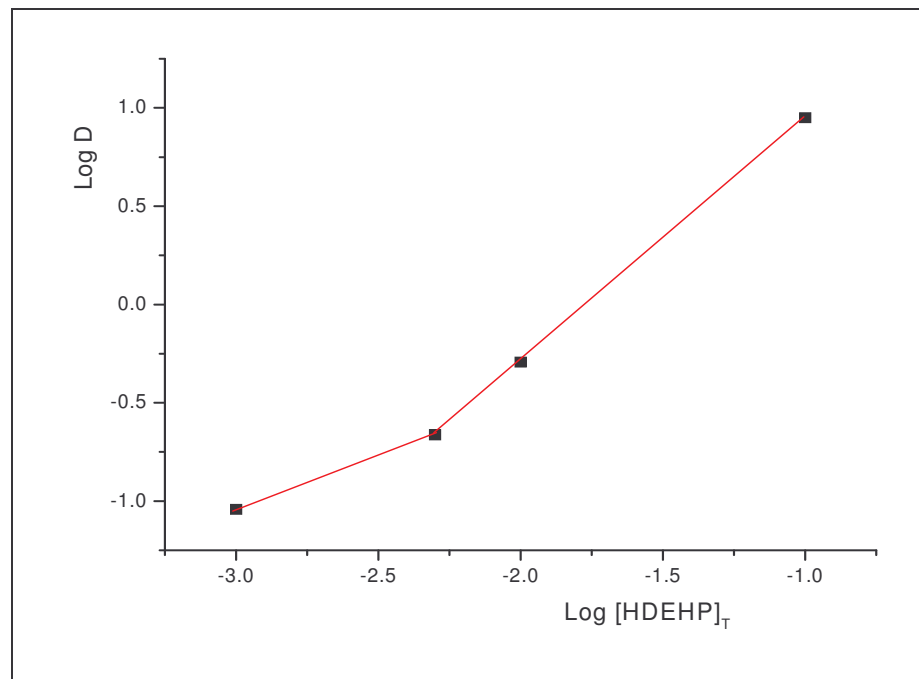
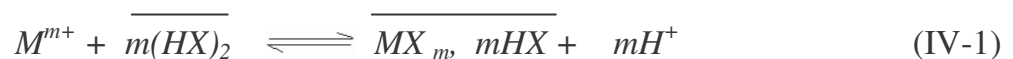


Figure IV-4. Variation du log D en fonction de log [HDEHP]_T.

[Cd (II)]₀=100ppm, [H₃PO₄]=2M

La représentation graphique de log D en fonction de log [HDEHP] donne deux droites de pentes égales à 0.56 et 1.25 respectivement.

Le mécanisme d'extraction des métaux par l'HDEHP noté (HX) est schématisé par la réaction:



Avec
$$K_m = \frac{\overline{MX_m, mHX} \cdot |H^+|^m}{|M^{m+}| \cdot \overline{(HX)_2}^m}$$

De l'expression de la constante d'équilibre et de celle du coefficient de distribution dérive la relation :

$$\log K_m = \log D + m \log |H^+| - m \log \overline{(HX)_2}$$

L'extraction du cadmium (II) par l'acide di(2-ethyl-hexyl)phosphorique se fait par un mécanisme échange de cation suivant [17]:

En solution, le HDEHP se dimérise:



*** Aux faibles concentrations en extractant :**

En tenant compte de la prédominance de l'espèce HPO_4^{2-} [86], nous avons comme mécanisme d'échange, la réaction suivante:



*** Aux fortes concentration en extractant :**

Extraction du Cadmium par le HEDHP (HX) :



Une élévation de l'acidité augmente les quantités extraites ; ces dernières sont cependant limitées par la capacité solvatante de l'HDEHP.

IV-2- EXTRACTION DU CADMIUM PAR L'OXYDE DE TRI-N-OCTYL PHOSPHINE (TOPO) [85]

Nous avons réalisé l'extraction du cadmium (II) par le tri-n-octylphosphine (TOPO). Les différents paramètres chimiques ont été examinés.

IV-2-1- Effet de la concentration de H_3PO_4

Nous avons réalisé l'extraction du cadmium (II) par l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO) en faisant varier la concentration de l'acide phosphorique, la concentration initiale en cadmium a été maintenue constante à 100ppm. La phase organique est constitué de l'extractant à une concentration de 0.01M dissout dans le kérosène.

La figure IV-5 représente la variation de la concentration de l'acide sur l'extraction du cadmium.

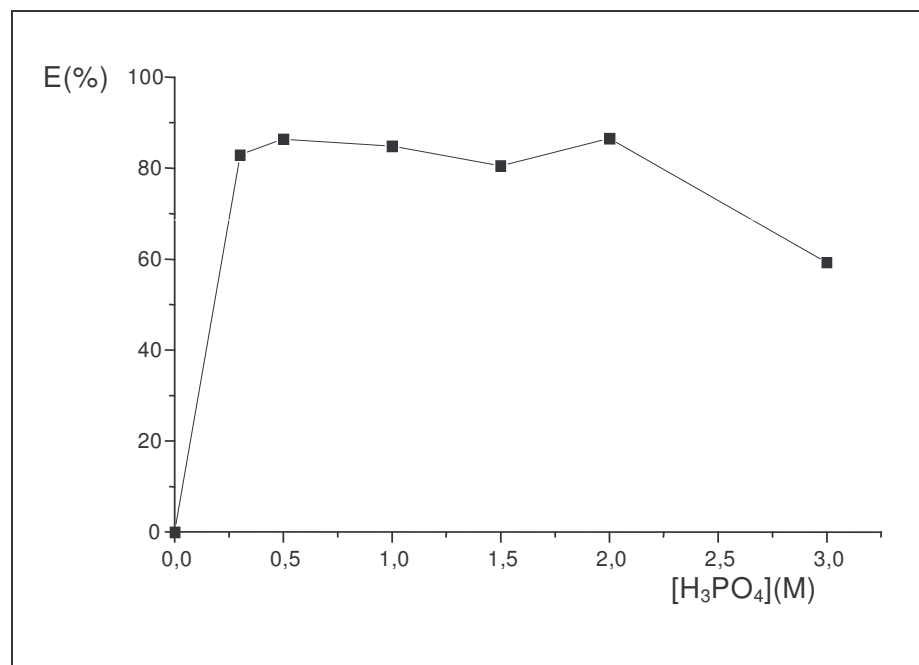


Figure IV-5. Influence de la concentration en H_3PO_4 sur le rendement d'extraction.

$[Cd(II)]_0=100ppm$, $[TOPO]=0.01M$ / kérosène.

Nous obtenons un rendement maximum pour 0,5 M en acide phosphorique soit de 80%. Il diminue considérablement lorsque la concentration en acide croît. Cette diminution est expliquée par la compétition entre l'extraction du Cadmium (II) et de l'acide.

IV-2-2- Influence du pH sur l'extraction du cadmium

Nous avons étudié l'influence de la variation du pH sur le rendement d'extraction. Nous avons fixé la concentration en cadmium (II) à 100ppm et la concentration des ions PO_4^{3-} à 2M. La phase organique est constituée de l'extractant TOPO à 0.01M dans le kérosène.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure IV-6.

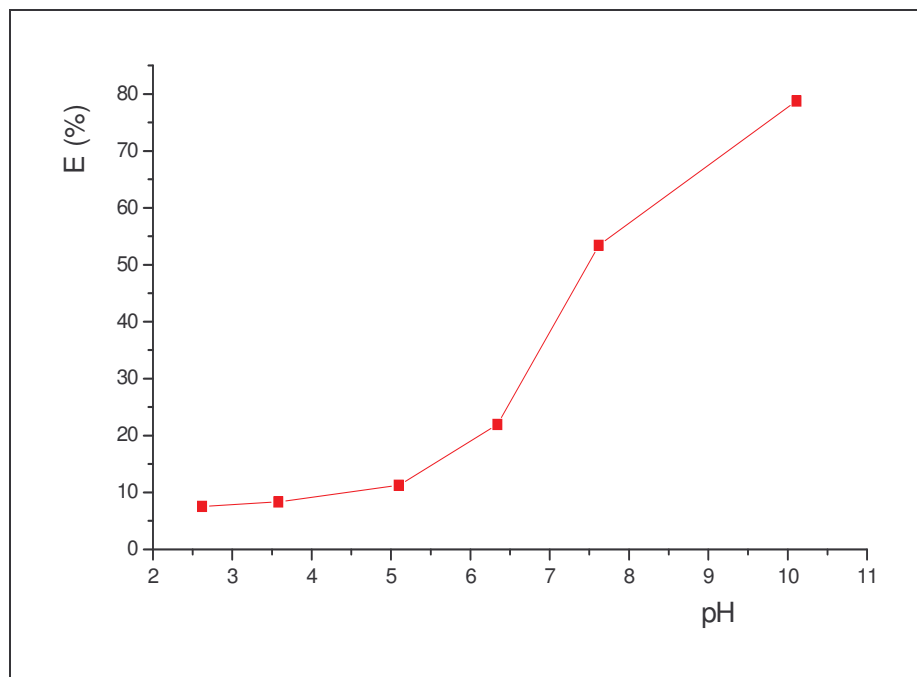


Figure IV-6. Variation du rendement d'extraction en fonction du pH.

$[\text{Cd (II)}]_0=100\text{ppm}$, $[\text{PO}_4^{3-}] =2\text{M}$, $[\text{TOPO}] =0.01\text{M}$ / kérosène.

Nous remarquons que le pH joue un rôle très important sur l'extraction du cadmium. Nous obtenons un rendement de l'ordre de 80% à pH basique.

D'après le diagramme de répartition des espèces phosphorées, l'espèce HPO_4^{2-} est prédominante à pH égal à 10.

La figure IV-7 montre le pourcentage des espèces H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} présentes en phase aqueuse en fonction du pH [86].

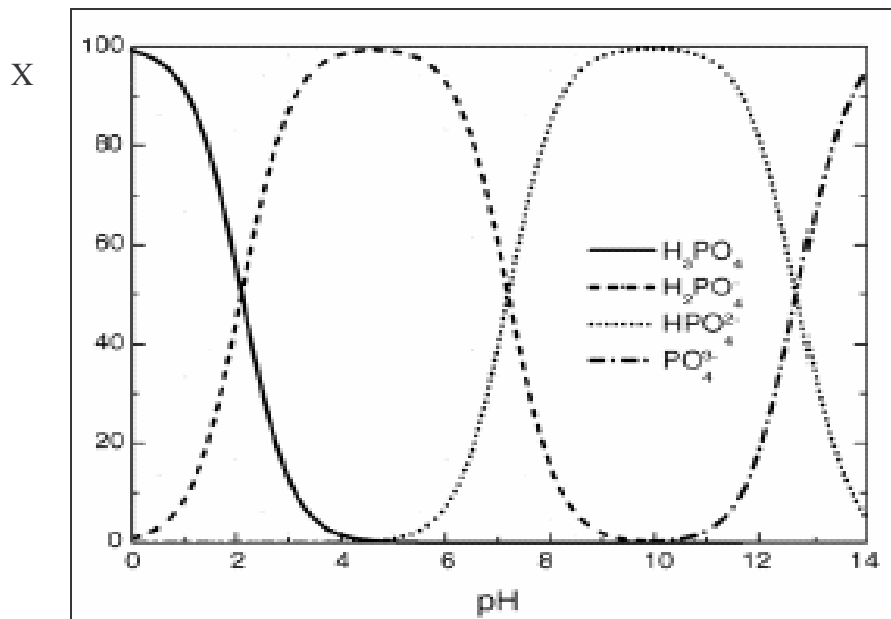


Figure IV-7. Diagramme de répartition des espèces phosphatées.

IV-2-3- Mécanisme d'extraction

Pour déterminer le mécanisme d'extraction nous avons représenté la variation logarithmique du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration totale en TOPO.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure IV-8.

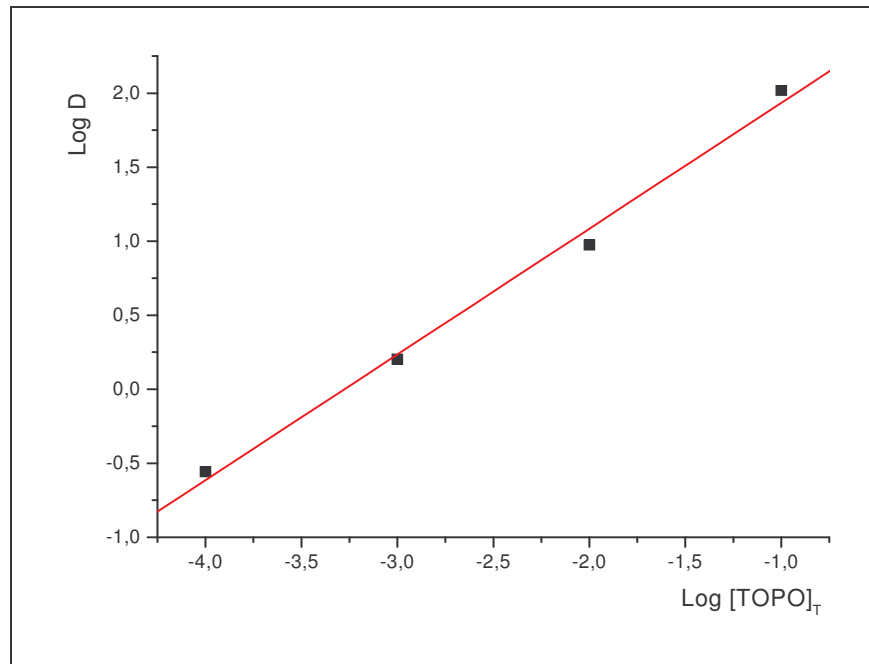


Figure IV-8. Influence de la concentration du TOPO sur le rendement d'extraction.

[Cd (II)]₀=100ppm, [H₃PO₄]=2M.

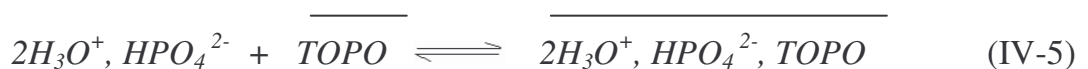
La courbe obtenue nous donne une droite de pente égale 0.85 qui est proche de l'unité.

L'extraction du cadmium (II) s'effectue selon un mécanisme par solvation suivant :

-Pour les faibles acidités :



-Pour les fortes acidités : le mécanisme suivant est en compétition :



IV-3- EXTRACTION DU CADMIUM (II) PAR LE TRI BUTYL PHOSPHATE (TBP) [87, 88]

L'extraction du cadmium (II) par le tributylphosphate a fait l'objet d'étude en examinant les différentes variables chimiques.

IV-3-1- Effet de la concentration de l'acide

Nous avons soumis à l'extraction liquide-liquide les solutions aqueuses de Cadmium. Nous avons varié la concentration de l'acide orthophosphorique et nous avons fixé la concentration en cadmium à 100ppm. La phase organique est constituée de l'extractant (TBP) à une concentration de 0.1M dans le kérosène.

La figure IV-9 représente la variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration en acide.

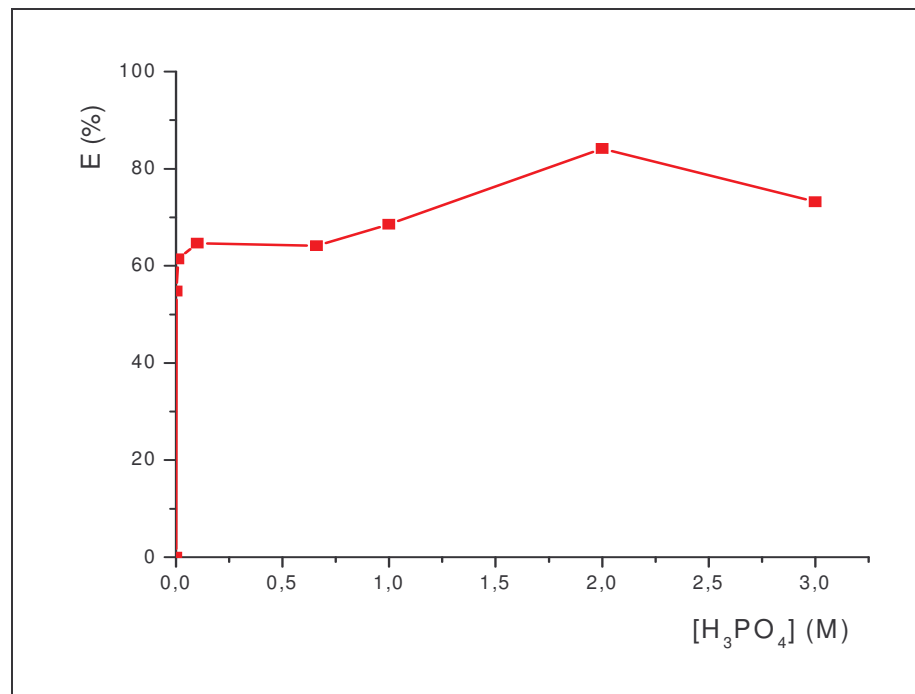


Figure IV-9. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de H₃PO₄.

[Cd (II)]₀=100ppm, [TBP]=0.01M/ kérosène.

Les rendements d'extraction augmentent lorsque la concentration de l'acide phosphorique croît jusqu'à atteindre un maximum. Un pourcentage d'extraction de 80% est obtenu pour H_3PO_4 2 M, au-delà les rendements diminuent.

IV-3-2- Effet de la concentration initiale du métal

Nous avons étudié l'effet de la concentration du cadmium (II) sur le rendement d'extraction. Les paramètres de la phase aqueuse ont été maintenus constant, et nous avons varié la quantité du cadmium (II).

La phase organique est constituée de l'extractant dissout dans la kérosène à une concentration de 0.1M.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-10.

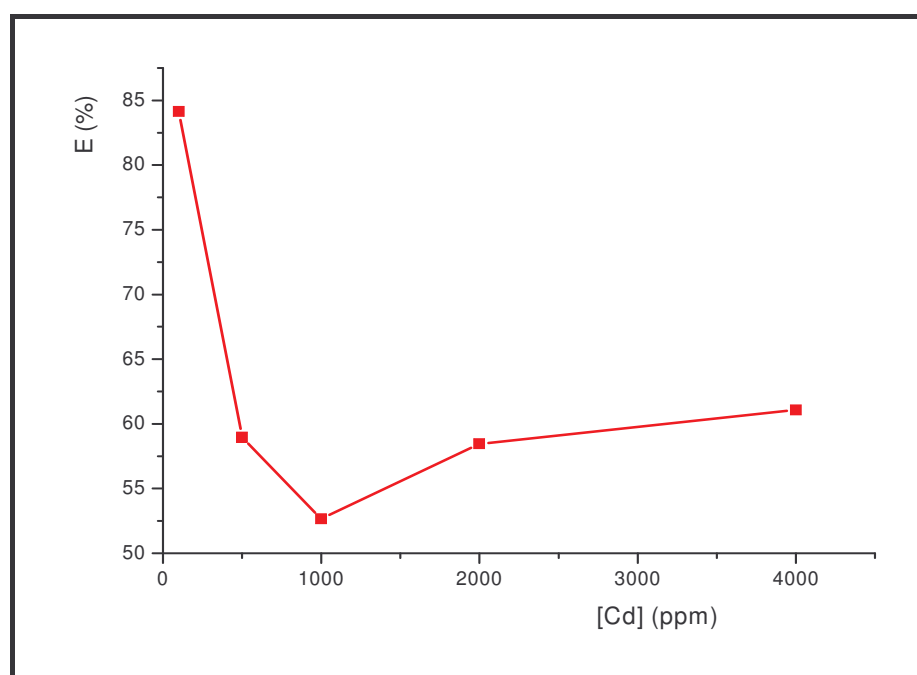


Figure IV-10. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale du cadmium (II).

$[\text{H}_3\text{PO}_4]=2\text{M}$, $[\text{TBP}]=2\text{M}$ / kérosène.

Nous remarquons que les rendements d'extraction chutent considérablement lorsque la concentration initiale en cadmium augmente, ceci peut être expliqué par la saturation de la phase organique.

IV-3-3- Mécanisme d'extraction

Pour étudier le mécanisme d'extraction nous avons représenté la variation logarithmique du coefficient de distribution (D) en fonction du logarithme de la concentration totale en TBP.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure IV-11.

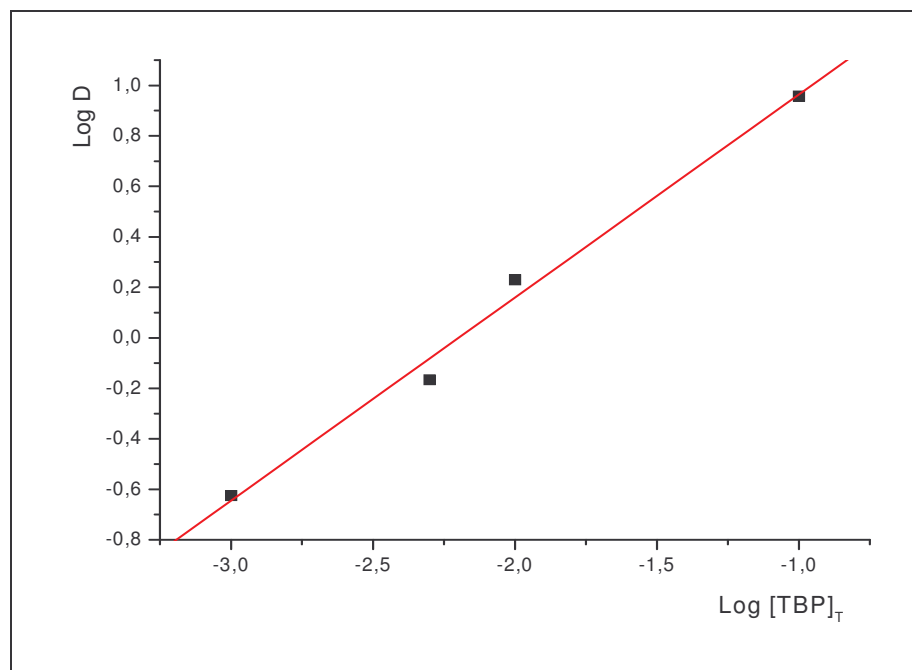


Figure IV-11. Variation du log D en fonction de log [TBP]_T.

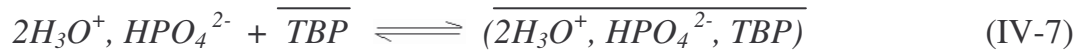
[Cd (II)]₀=100ppm, [H₃PO₄]=2M

La courbe obtenue donne une droite de pente proche de l'unité, le complexe formé dans la phase organique est donc de stoechiométrie 1-1.

Le mécanisme d'extraction par solvataion s'effectue selon la réaction suivante :



L'extraction de l'acide minéral présente l'extraction compétitive suivante :



IV-4- EXTRACTION PAR SYNERGISME

Nous avons étudié l'extraction du cadmium (II) par le mélange HDEHP (échangeur de cations)-TOPO (échangeur solvant).

L'extraction par synergisme du cadmium a été effectuée par un mélange HDEHP –TOPO. Nous avons examiné l'influence du rapport HDEHP/TOPO et de l'acidité sur le rendement d'extraction.

IV-4-1- Effet du rapport HDEHP/TOPO

Nous avons maintenu constant les paramètres de la phase aqueuse et nous avons varié le rapport HDEHP/TOPO. La concentration du HDEHP a été fixée à une concentration de 0.01M et nous avons varié la concentration du TOPO.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-12.

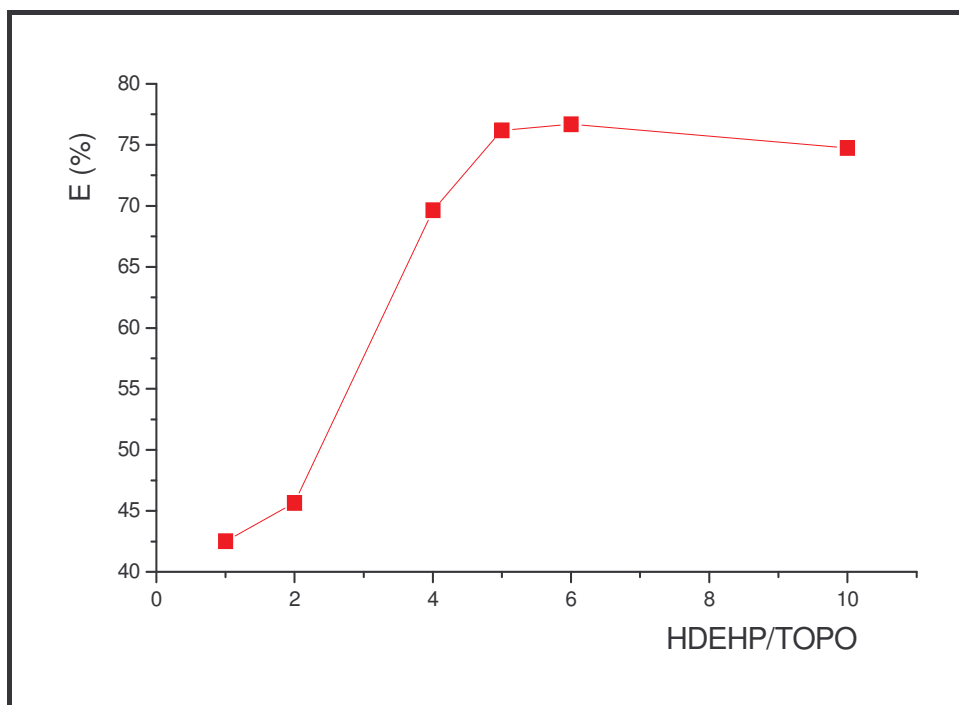


Figure IV-12. Variation du rendement d'extraction en fonction du rapport HDEHP/TOPO.
[Cd (II)]₀=100ppm, [H₃PO₄]=0.1M

Nous remarquons que le rendement d'extraction augmente en fonction du rapport HDEHP/TOPO. Le meilleur rendement est obtenu pour un rapport égal à 6.

IV-4-2- Influence de l'acidité

Nous avons choisi le rapport HDEHP/TOPO égal à 6 et nous avons étudié l'effet de la concentration de l'acide orthophosphorique sur l'extraction du cadmium (II).

La figure IV-13 montre l'évolution des rendements d'extraction en fonction de la concentration en acide.

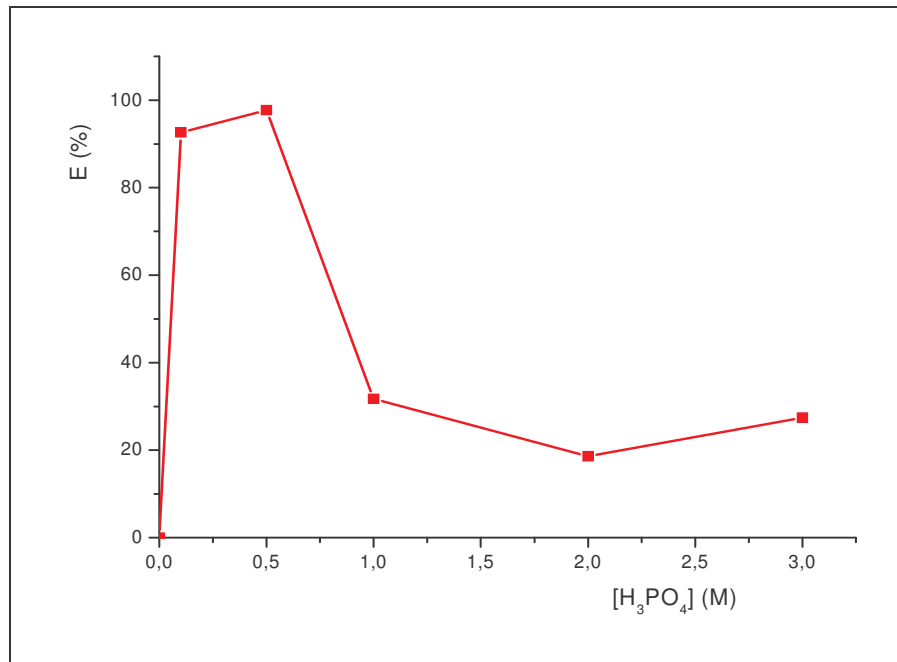


Figure IV-13. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de H₃PO₄.

[Cd (II)]₀=100ppm, HDEHP/TOPO = 6

Nous observons une amélioration de l'extraction du cadmium, nous obtenons un rendement de 97.73% pour une concentration d'acide égale à 0.5M a été obtenu.

L'effet de synergie a permis une exaltation du pourcentage d'extraction du cadmium.

Le mécanisme d'extraction par synergisme se fait selon la réaction suivante:



Avec $x < 1$

IV-5- SEPARATION CADMIUM-ZINC PAR LE HDEHP

Nous avons étudié la possibilité de la séparation cadmium–zinc à partir du milieu orthophosphorique, nous avons tout d’abord examiné l’influence de l’acidité et ensuite déterminé la valeur du facteur de séparation (β).

IV-5-1- Influence de la concentration de l’acide phosphorique sur l’extraction du cadmium (II) et du zinc (II)

Nous avons étudié la séparation cadmium–zinc à partir du milieu orthophosphorique. Les résultats obtenus sont portés sur la figure IV-14.

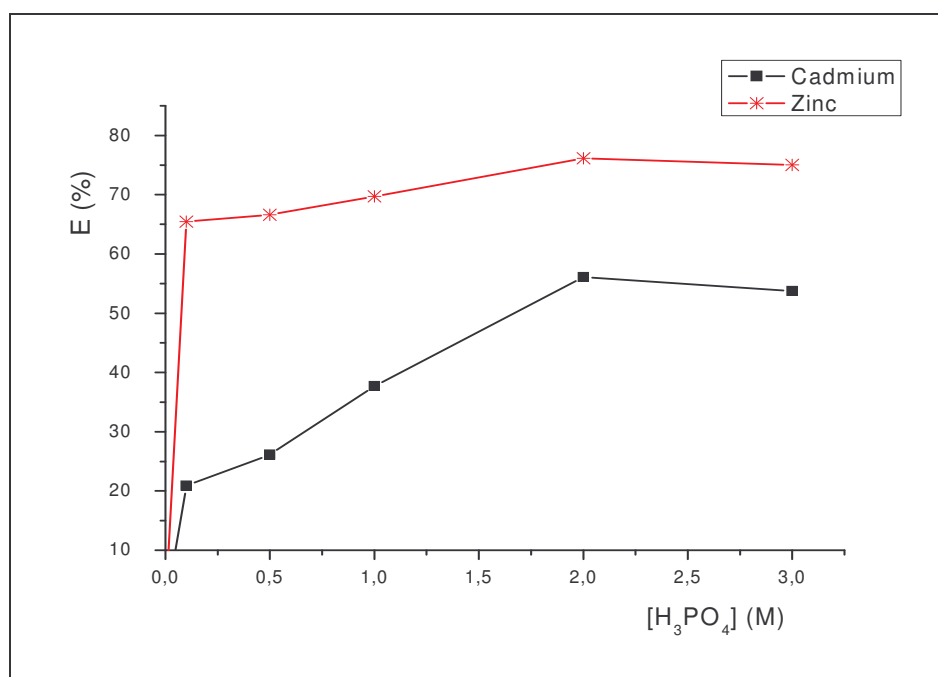


Figure IV-14. Influence de la concentration de H₃PO₄ sur l’extraction du cadmium et du zinc.

[Cd (II)]₀ = 100ppm, [Zn(II)]₀ = 100ppm, [HDEHP] = 0,1M/ kérosène.

Nous remarquons que le rendement d’extraction du zinc est meilleur par rapport à celui du cadmium. Le milieu acide phosphorique permettrait une bonne

séparation cadmium-zinc, car le HDEHP extrait le zinc avec un pourcentage de l'ordre de 70% pour H_3PO_4 égale à 2M.

IV-5-2- Facteur de séparation

Le facteur de séparation (β) est un paramètre très important pour définir la sélectivité de l'extraction des métaux [45].

Dans le cas du cadmium et du zinc, le facteur est défini comme étant :

$$\beta = \frac{D_{Zn}}{D_{Cd}}$$

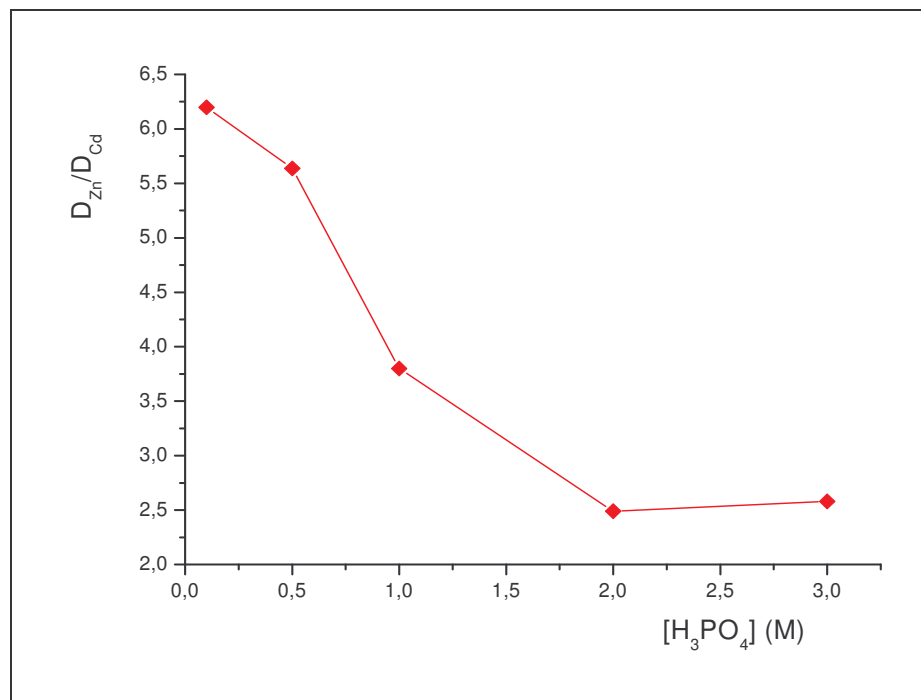


Figure IV-15. Variation du facteur de séparation en fonction de la concentration de l'acide phosphorique.

Nous constatons que le facteur de séparation β diminue lorsque la concentration en acide augmente. Ceci permet de dire que la séparation est meilleure dans ce domaine de faibles acidités. En effet, nous obtenons un facteur de séparation égal à 6.19 pour une concentration en acide phosphorique de 0.1M.

IV-6- CONCLUSION

Nous avons étudié l'extraction du cadmium (II) à partir du milieu orthophosphorique par l'acide di (2-ethyl-hexyl) phosphorique (HDEHP), l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) et le tributylphosphate (TBP) dilués dans le kérosène.

L'extraction par l'acide di (2-ethyl-hexyl) phosphorique (HDEHP) a montré que les rendements sont importants, de l'ordre de 82% pour une concentration d'acide égale 2M. Nous avons un mécanisme d'extraction de cations, et l'espèce extraite à la forme $[CdX_2, HX]$.

Pour le tri-n-octylphosphine (TOPO) et le tributylphosphate (TBP), l'étude des variables chimiques a permis de retrouver un mécanisme solvant, les espèces extraites sont respectivement : $[CdHPO_4, TOPO]$ et $[CdHPO_4, TBP]$ en compétition avec l'acide orthophosphorique.

Nous avons examiné l'extraction du cadmium par synergisme avec le mélange HDEHP-TOPO dans le kérosène. L'exaltation de l'extraction a été observée. Les rendements sont intéressants et passent par un maximum de l'ordre de 75% pour un rapport égal à 6.

La possibilité de la séparation du Cadmium-Zinc a été obtenue pour un facteur β égal à 6,19 et une concentration en acide phosphorique de 0.1M

V- TRANSPORT DU CADMIUM (II) À TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE

Nous avons appliqué le procédé purification-concentration aux systèmes suivants :

- Cd (II), H_3PO_4 / TOPO / HCl
- Cd (II), H_3PO_4 / HDEHP / HCl
- Cd (II), H_3PO_4 / HDEHP- TOPO / HCl

Les paramètres de la phase d'alimentation et les paramètres liés à la membrane ont été examinés tels que :

- la présence d'un complexant, l'iodure de potassium (KI)
- la nature et la concentration de l'extractant
- le temps.

La phase aqueuse de réextraction constituée d'acide chlorhydrique à une concentration molaire qui a été maintenue constante.

Les expériences du transport membranaire ont été effectuées en utilisant le montage expérimental décrit dans le chapitre III (figure III-1). La cellule utilisée est constituée de deux compartiments, dans le premier nous introduisons la solution d'alimentation, dans le deuxième compartiment nous introduisons la solution de réception. Les deux compartiment sont mis en contact grâce à la membrane (phase organique) qui contient l'extractant (transporteur) dissous dans le kérosène.

L'agitation est assurée à l'aide d'un agitateur mécanique à vitesse réglable. La vitesse a été fixée à 280 tours par minute.

V-1-Transport du cadmium par l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO)

V-1-1- Milieu orthophosphorique

Nous avons réalisé le transport du cadmium (II) à travers une membrane liquide constituée de l'extractant TOPO à une concentration de 0.01M dissout dans le kérosène. La phase aqueuse d'alimentation est constituée du Cadmium (II) (100ppm) dans l'acide orthophosphorique à une concentration de 2M.

La phase aqueuse de réextraction est constituée d'acide chlorhydrique à une concentration molaire de 1M.

La figure V-1 montre la variation de la quantité du cadmium (II) dans les deux compartiments extraction et réextraction en fonction du temps.

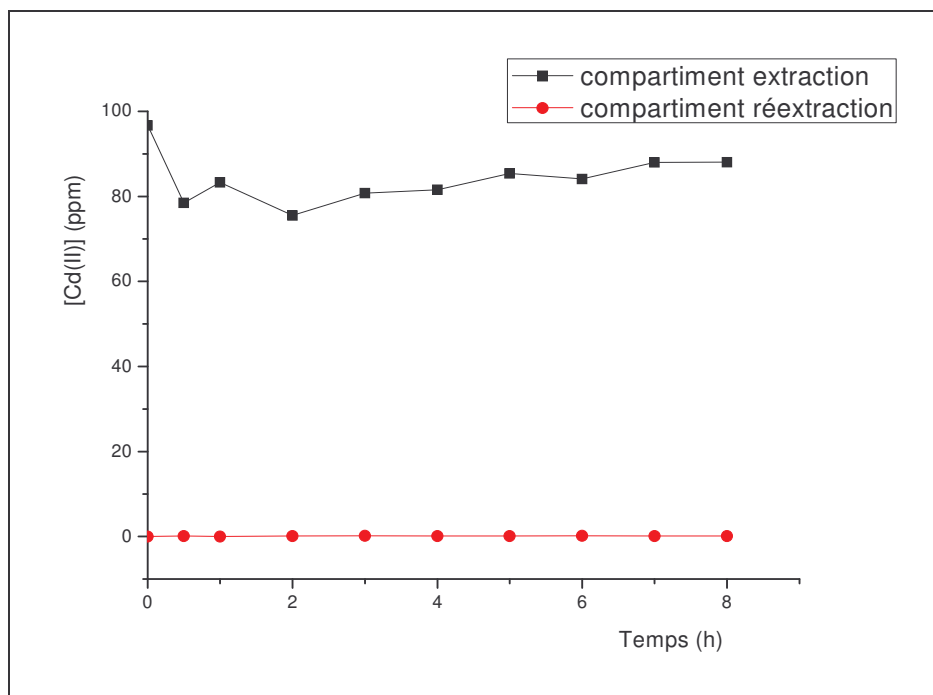


Figure V-1. Variation de la quantité du cadmium (II) en fonction du temps.

-Phase d'extraction: $[Cd(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[H_3PO_4] = 2M$

-Membrane : $[TOPO] = 0.01M$ / kérosène.

-Phase de réextraction : $[HCl] = 1M$

Nous remarquons que la quantité du cadmium extraite dans le compartiment extraction est très faible et pratiquement constante au cours du temps.

De même pour la réextraction dans le deuxième compartiment, elle est pratiquement nulle. Ceci peut être expliqué par la formation d'une entité non extractible dans la phase organique, ce qui rend le transfert difficile de la phase organique vers la phase de réextraction.

* Mécanismes de transport du cadmium par le TOPO

- En absence de l'iodure de potassium (KI)

Nous proposons la représentation schématique des mécanismes de transport sur la figure V-2.

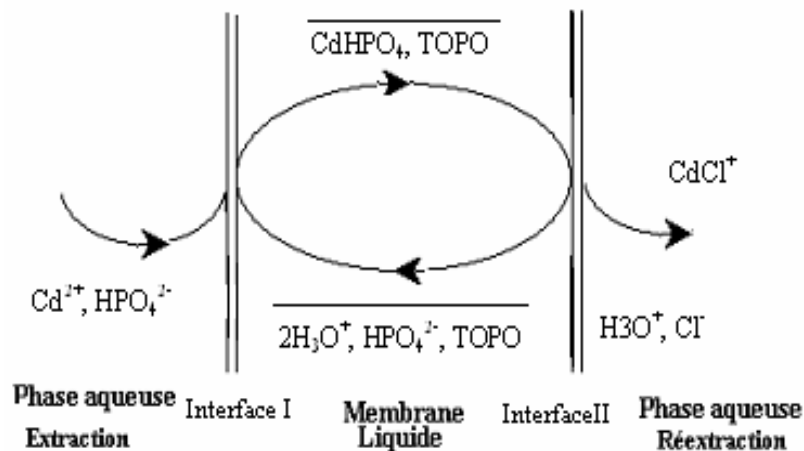


Figure V-2. Représentation schématique des mécanismes de transport du Cadmium (II) par le TOPO

Le transfert des ions Cd^{2+} à partir du compartiment extraction vers le compartiment réextraction, à travers la membrane, s'effectue par transport actif. Le soluté (HPO_4^{2-}) active le transporteur à l'interface I et à l'interface II le transporteur est "désactivé" par le co-soluté (Cl^-).

Le cadmium est extrait par l'oxyde tri-n-octyl phosphine et ensuite transféré en phase aqueuse par une solution d'acide chlorhydrique. La réextraction de l'ion Cd^{2+} s'effectue suivant la réaction:



V-1-2- Milieu orthophosphorique en présence de l'iodure de potassium (KI)

Afin d'améliorer l'extraction du cadmium par le TOPO, nous avons ajouté un complexant l'iodure de potassium (KI) dans la phase d'alimentation à une concentration de 0.005M. Ce dernier, forme un complexe moléculaire (CdI_2), anionique (CdI_4^{2-}) en solution [41] [89, 90] qui est transféré facilement dans la membrane puis dans la phase de réextraction.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure V-3.

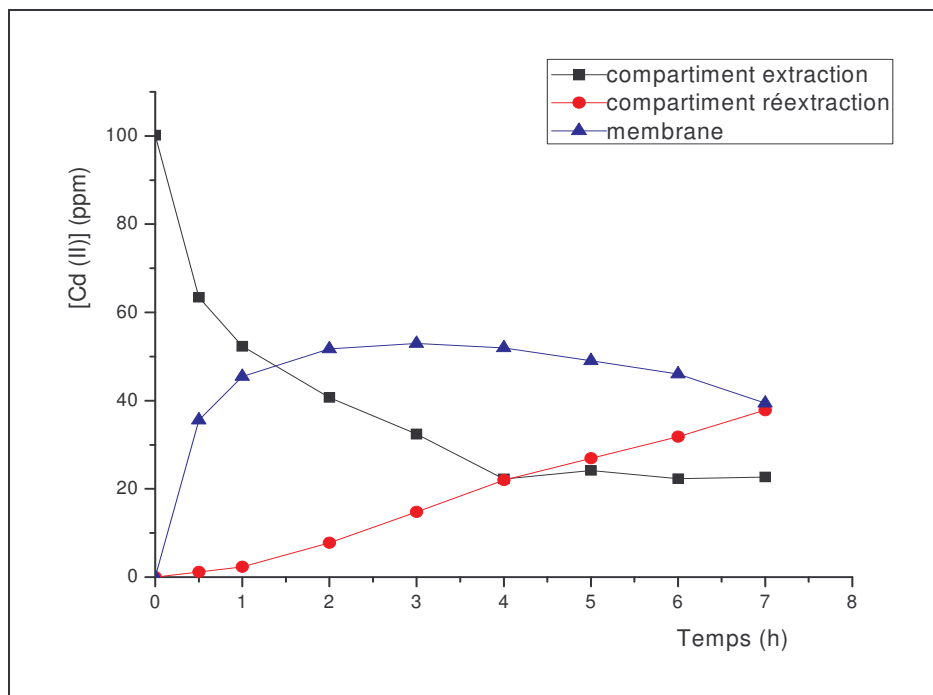


Figure V-3. Variation de la quantité du cadmium (II) en fonction du temps

-Phase d'extraction: $[\text{Cd (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{KI}] = 0.005\text{M}$ + $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 2\text{M}$

-Membrane: $[\text{TOPO}] = 0.01\text{M}/\text{kérosène}$

-Phase de réextraction: $[\text{HCl}] = 1\text{M}$

Nous remarquons une nette amélioration des rendements, la quantité de cadmium dans la phase de réextraction croît au cours du temps. Nous obtenons une quantité réextraite de l'ordre de 40 ppm soit un rendement de 40% au bout de 7 heures. Nous observons des comportements symétriques des deux compartiments, nous avons bien un transfert à travers la membrane. Nous sommes en présence d'un transport, contre transport, couplage positif.

V-2- Transport du cadmium par l'acide di(2-ethyl-hexyl) phosphorique (HDEHP)

V-2-1- Milieu orthophosphorique

Nous avons étudié le transport de cadmium (II) à travers la membrane en suivant la variation de la quantité de cadmium dans les trois phases durant 8h. Les résultats obtenus sont portés sur la figure V-4.

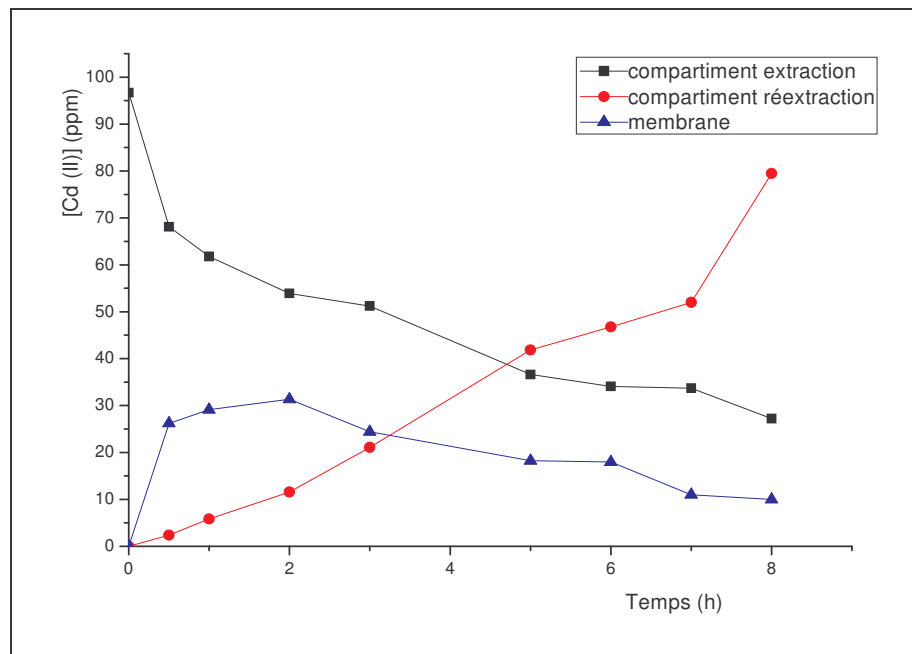


Figure V-4. Variation de la quantité du cadmium (II) en fonction du temps

-Phase d'extraction : $[Cd (II)]_0 = 100$ ppm, $[H_3PO_4] = 2M$

-Membrane : $[HDEHP] = 0.1M$ / kérosène

-Phase de réextraction : $[HCl] = 1M$

La quantité de cadmium transférée dans la phase de réextraction augmente jusqu'à atteindre une concentration de 80 ppm soit un rendement de 80% pour un temps de 8h.

Nous remarquons que les comportements des deux compartiments sont parfaitement symétriques et que le choix de la phase de réextraction est déterminant pour permettre une diminution notable du temps de réaction et améliorer le transfert.

* Mécanismes de transport du cadmium (II) par le HDEHP

Les mécanismes de transport sont schématisés sur la figure V-5.

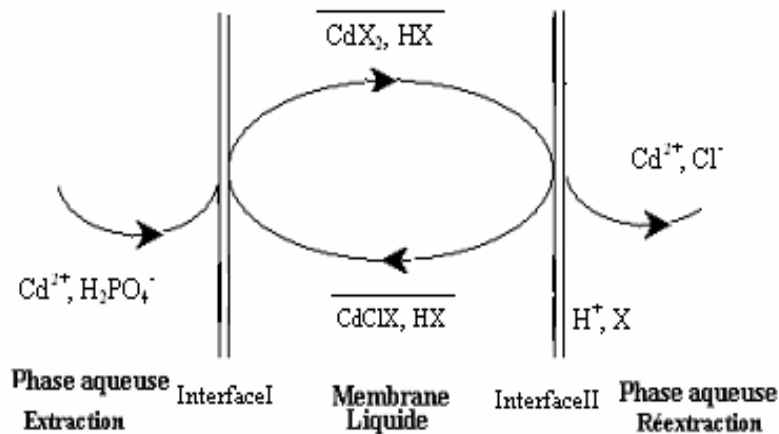
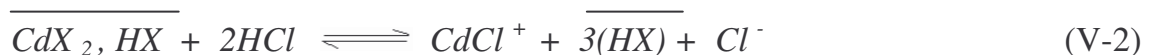


Figure V-5. Représentation schématique des mécanismes de transport du cadmium (II) par le HDEHP

Compartiment réextraction: Il fonctionne de manière plus complexe. Les mécanismes relèvent de trois équilibres :



Les deux compartiments fonctionnent de la même manière mais les rendements sont nettement différents en raison de la dimérisation de l'HDEHP.

V-2-2- Milieu orthophosphorique en présence de KI

Nous avons suivi l'évolution de la concentration du cadmium (II) dans la phase d'alimentation, de réception et dans la membrane.

La phase d'alimentation est constituée de l'acide phosphorique en présence de KI et du cadmium à 100ppm.

La figure V-6 représente les résultats obtenus.

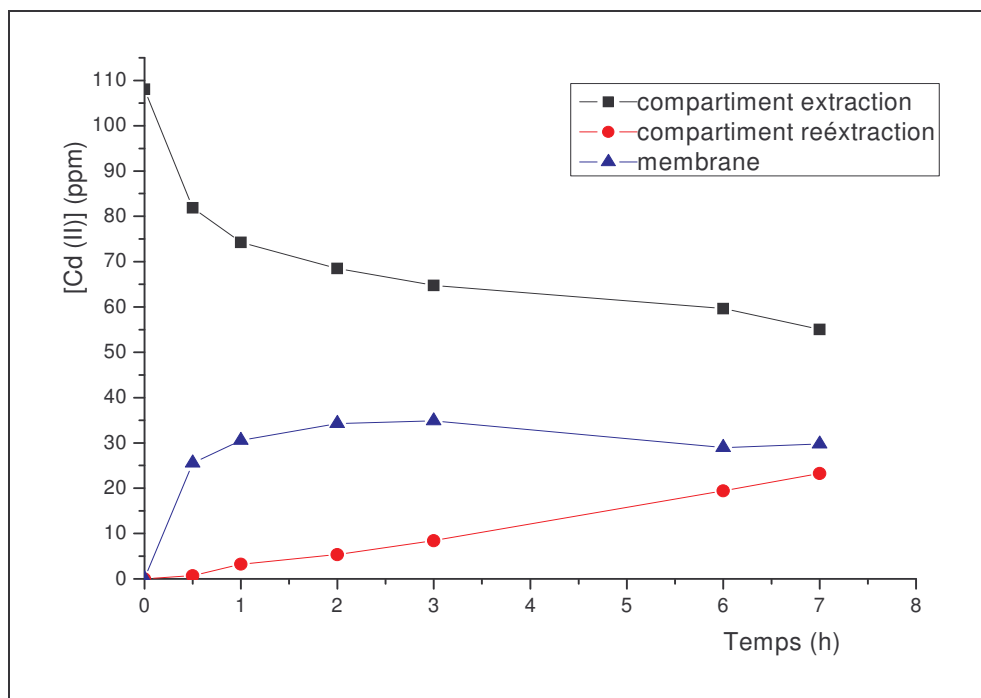


Figure V-6. Variation de la quantité du cadmium (II) en fonction du temps.

-Phase d'extraction: $[Cd(II)]_0 = 100$ ppm, $[KI] = 0.005M$, $[H_3PO_4] = 2M$

-Membrane : $[HDEHP] = 0.1M$ / kérosène

-Phase de réextraction : $[HCl] = 1M$

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la quantité du cadmium transférée dans le compartiment réextraction augmente faiblement, nous avons un rendement de réextraction de l'ordre 22% et le transport n'est pas atteint pour une durée de 7h. Nous constatons aussi qu'avec l'ajout du complexant l'iodure de potassium dans la phase d'alimentation les rendements diminuent, cela est

expliqué par la formation de complexes moléculaires (CdI_2) et anioniques (CdI_4^{2-}) alors que le HDEHP est un extractant échangeur de cations.

V-3- Transport du cadmium (II) par mélange HDEHP-TOPO [91]

Nous avons réalisé le transport du cadmium (II) à travers la membrane par un mélange d'extractant, le HDEHP (extractant échangeur de cation) et le TOPO (extractant solvant). Nous avons choisi le rapport 6 obtenu dans le chapitre IV.

La variation de la quantité du cadmium (II) dans le compartiment extraction, membrane, et dans le compartiment réextraction en fonction du temps est donnée par la figure V-7.

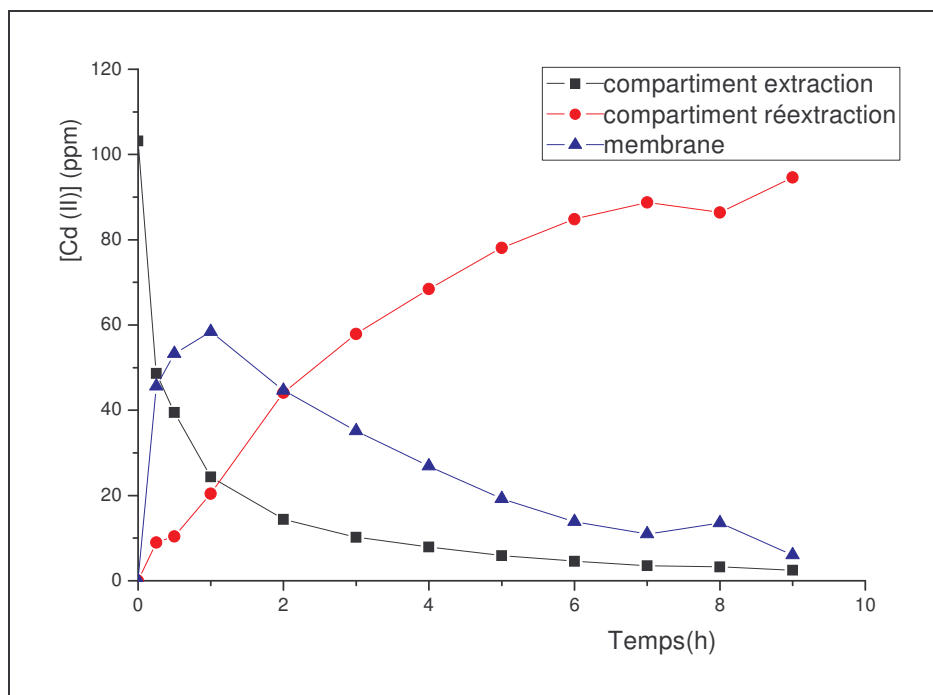


Figure V-7. Variation de la quantité du cadmium (II) en fonction du temps

-Phase d'extraction: $[\text{Cd (II)}]_0 = 100 \text{ ppm}$, $[\text{KI}] = 0.005\text{M}$, $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.5\text{M}$

-Membrane : HDEHP/TOPO = 6 dans le kérosène

-Phase de réextraction : $[\text{HCl}] = 1\text{M}$

Nous observons que la quantité du cadmium dans le compartiment réextraction augmente considérablement au cours du temps, nous obtenons un rendement de l'ordre de 92% au bout de 9h est le transfert est atteint au bout de 1h.

L'ion cadmium est réextrait suivant l'équation :



V-4- Etude cinétique

V-4-1- Vitesse de transport

La vitesse de transport d'une espèce chimique est définie comme étant le nombre de mole de cette espèce transférée d'une phase à une autre, par unité de temps :

$$V = \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

Pour pouvoir déterminer la vitesse de transport, nous déterminons la concentration de l'espèce chimique, à des intervalles de temps réguliers, dans les différentes phases aqueuses.

* Pour le compartiment extraction l'expression de la vitesse est :

$$V_E = \frac{\Delta n_{ext}}{\Delta t}$$

* Pour le compartiment réextraction :

$$V_S = \frac{\Delta n_{réext}}{\Delta t}$$

Avec V_E et V_S représente les vitesses d'entrée et de sortie respectivement.

Nous avons suivi la variation des vitesses d'entrée et de sortie du Cadmium (II) de la phase organique (membrane).

Les figures V-8, V-9 et V-10 représentent les résultats obtenus pour les trois systèmes étudiés :

- * Cd (II), H₃PO₄/ TOPO/ HCl
- * Cd (II), H₃PO₄ / HDEHP/ HCl
- * Cd (II), H₃PO₄/ TOPO-HDEHP/ HCl

a-Système Cd (II), H₃PO₄ / TOPO / HCl

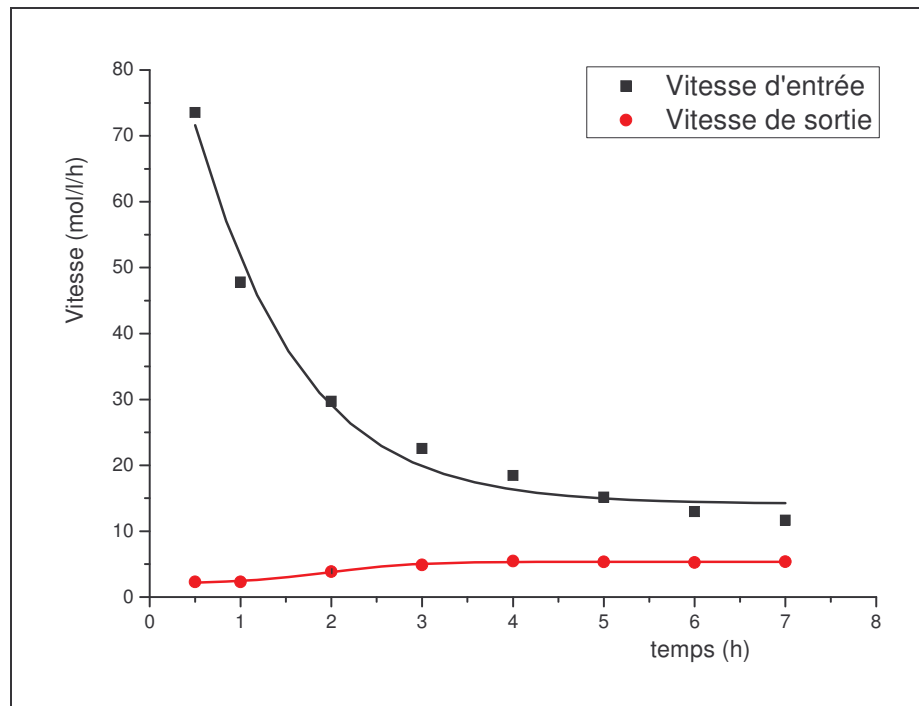


Figure V-8. Variation de la vitesse dans les compartiments extraction et réextraction

-Phase d'extraction: [Cd (II)]₀ = 100ppm, [KI] = 0.005M+[H₃PO₄] = 2M

-Membrane: [TOPO] = 0.01M/ kérosène

-Phase de réextraction: [HCl] = 1M

Nous remarquons que les vitesses d'entrée sont supérieures aux vitesses de sortie ($V_E > V_S$). La membrane liquide TOPO/ kérosène est caractérisée par une

cinétique de transfert lente, la vitesse de sortie augmente légèrement en fonction du temps. Les deux vitesses s'égalisent au bout de trois heures, cette constance des vitesses de transport peut être expliquée par la saturation à l'interface de la membrane.

b-Système Cd (II), H₃PO₄ / HDEHP / HCl

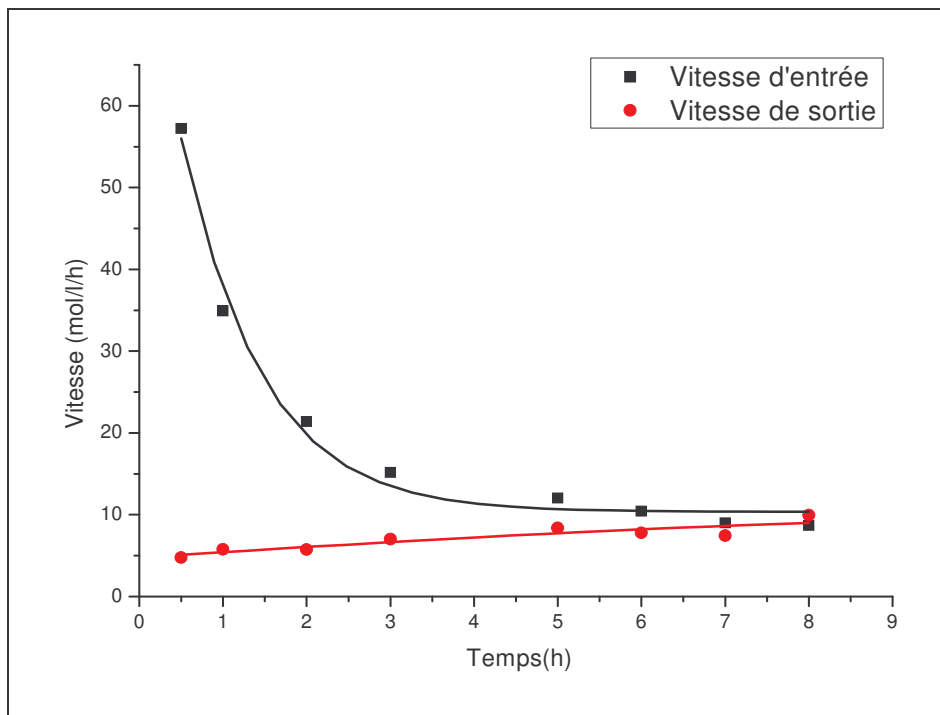


Figure V-9. Variation de la vitesse dans les compartiments extraction et réextraction

-Phase d'extraction : [Cd (II)]₀=100 ppm, [H₃PO₄] = 2M

-Membrane : [HDEHP]= 0.1M / kérosène

-Phase de réextraction : [HCl] = 1M

Nous observons que les vitesses d'entrée et de sortie sont différentes ($V_E > V_S$). La vitesse d'entrée à la membrane diminue progressivement et la vitesse de sortie de la membrane augmente légèrement au cours du temps.

Nous remarquons que la vitesse de sortie pour ce système est supérieure comparée à celle du système membranaire Cd (II), H₃PO₄/ TOPO/ HCl

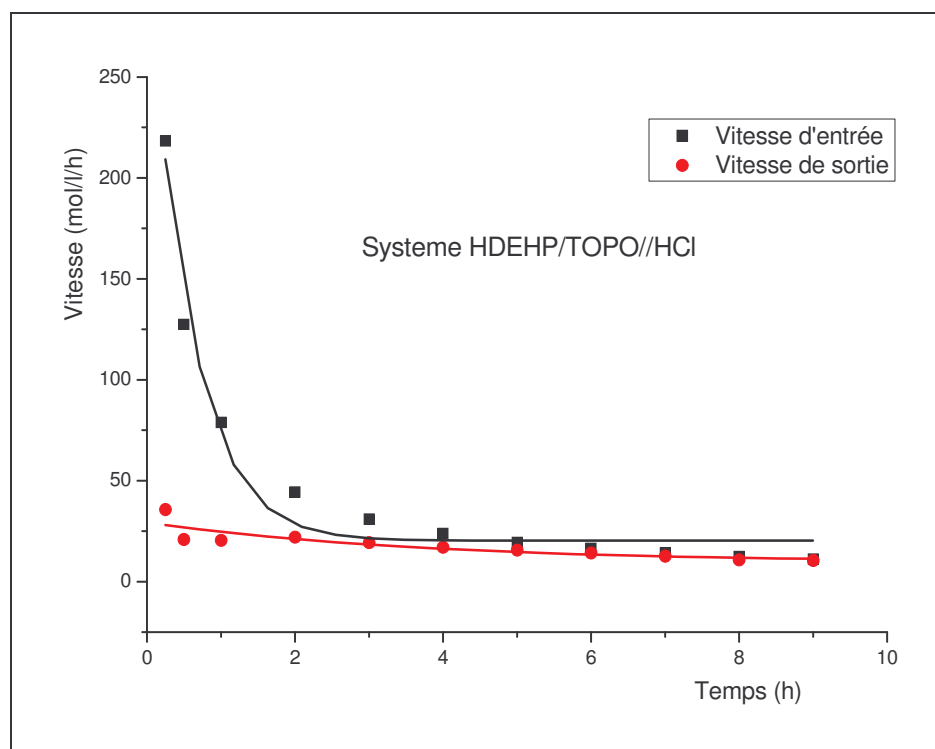
c-Système Cd (II), H₃PO₄ / HDEHP-TOPO/HCl

Figure V-10. Variation de la vitesse dans les compartiments extraction et réextraction

Phase d'extraction: [Cd (II)]₀ = 100 ppm, [KI] = 0.005M + [H₃PO₄] = 0.5M

Membrane : HDEHP/TOPO = 6 dans le kérosène

Phase de réextraction : [HCl] = 1M

Dans le cas du synergisme nous remarquons que la vitesse de sortie diminue au cours du temps. Pour avoir un meilleur rendement du transport, la vitesse de sortie doit augmenter au cours du temps pour permettre à l'espèce extraite par la membrane de se libérer dans le phase de réextraction, ce qui n'est pas vérifié dans ce cas.

V-4-2- Modélisation

Un modèle de transfert supposant un transport par diffusion et en absence de résistance interfaciale a été appliqué aux deux compartiments. On utilisera les équations simplifiées [92, 93].

Compartiment extraction : $Q_0 - Q(t) = k \sqrt{Dt}$

Compartiment réextraction : $Q'(t) = k' \sqrt{Dt}$

$Q_0 - Q(t)$: représente la quantité de cadmium restante dans le compartiment extraction et $Q'(t)$: la quantité de cadmium dans le compartiment réextraction.

La cinétique de transfert d'un soluté dans le cas général, est fonction :

- du taux de transport (par diffusion moléculaire, convective ou par turbulence),
- de la cinétique de la réaction chimique de complexation : solvant / soluté.

Nous avons représenté la variation de la quantité de cadmium (II) dans le compartiment extraction et la quantité de cadmium restante dans le compartiment réextraction en fonction de $\sqrt{\text{temps}}$.

a-Etude cinétique pour le TOPO

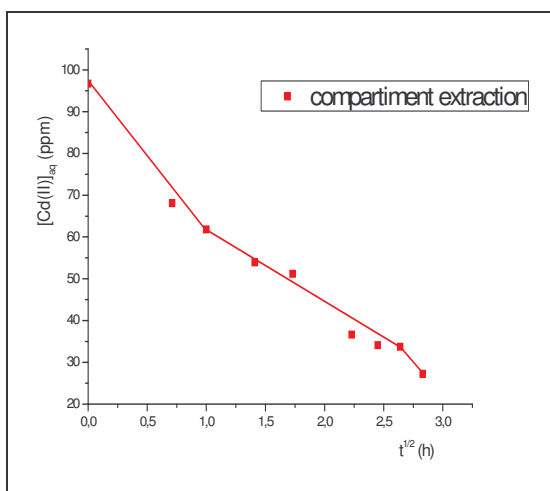


Figure V-11(a)

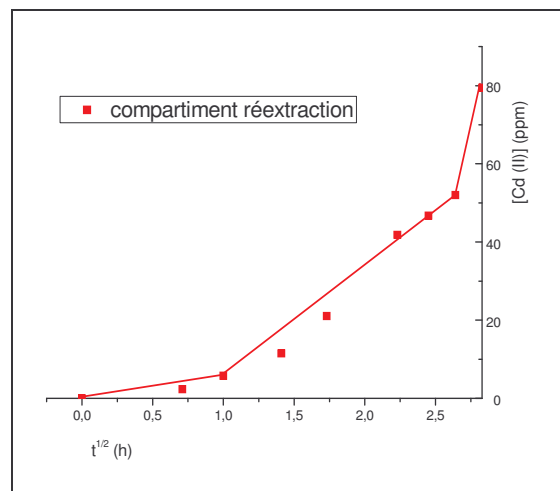
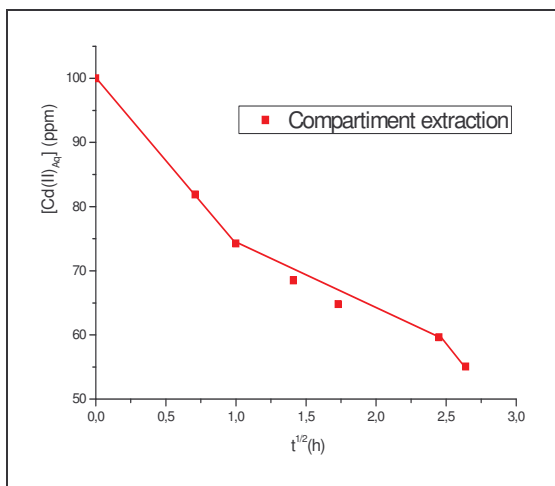


Figure V-11(b)

b-Etude cinétique pour le HDEHP



FigureV-12(a)

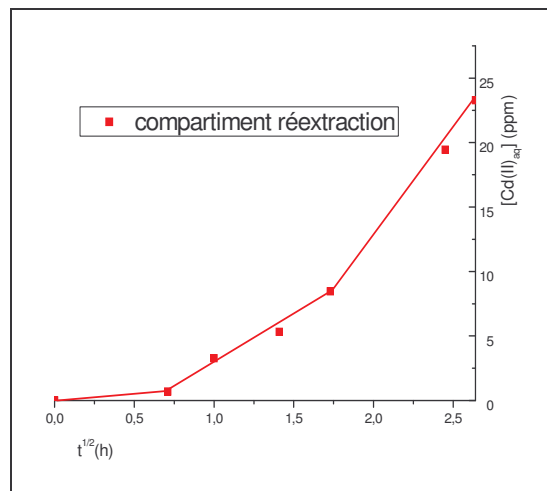


figure V-12(b)

c-Etude cinétique pour le mélange HDEHP/TOPO*

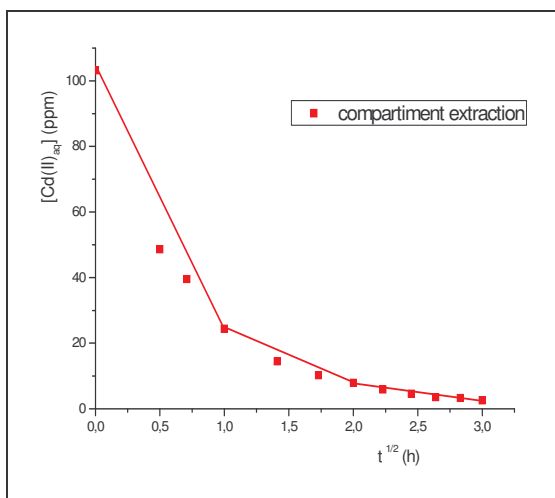
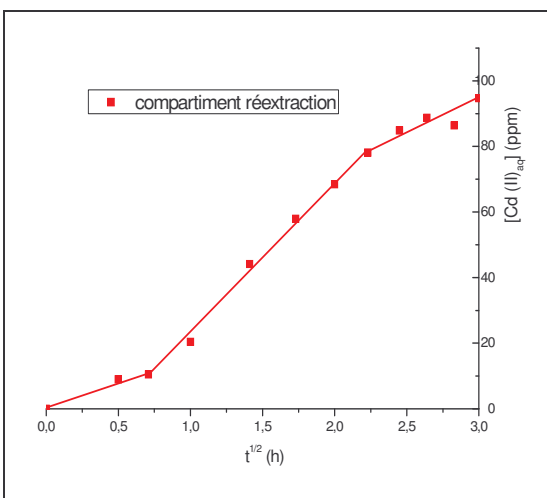


Figure V-13(a)



FigureV-13(b)

Figures V-12, V-13 et V-14. Représentation de la variation de la concentration du cadmium (II) en fonction du temps dans le compartiment extraction (a) et dans le compartiment réextraction (b)

D'après l'allure des courbes cinétiques, nous pouvons distinguer trois phases de transfert [94] pour le compartiment extraction et pour le compartiment réextraction.

Compartiment extraction :

- un premier transfert rapide.
- un second transfert moins rapide que le premier et suit une relation linéaire en fonction de \sqrt{t} .
- un troisième transfert où les quantités transférées redeviennent faibles.

Compartiment réextraction :

- une première phase où le transfert est très faible,
- une seconde phase où le transfert est rapide et s'effectue selon une relation linéaire en fonction de \sqrt{t} ,
- une troisième aussi rapide.

V-5- Conclusion

Le transport du cadmium (II) à travers une membrane liquide par le TOPO, HDEHP et par le mélange TOPO-HDEHP a été étudié.

Nous avons obtenu un rendement très faible pour le tri-n-octylphosphine (TOPO), l'ajout d'un complexant dans la phase d'alimentation favorise le transport du cadmium du compartiment extraction vers le compartiment réextraction. Le rendement passe de 8.9% à 80% pour l'extraction et de 0.14% à 40% pour la réextraction.

Pour l'acide di (2-ethyl-hexyl) phosphorique les rendements sont importants, de l'ordre de 80% pour la réextraction. L'ajout du complexant ne montre aucune amélioration des rendements.

Le transport synergique montre que le rendement est nettement supérieur par rapport aux deux extractants pris séparément, nous avons obtenu un rendement d'extraction très important égal à 97.5 % et un rendement de réextraction avoisine 92 %. Il y a bien une exaltation des rendements.

Le comportement symétrique des deux compartiments montre que nous avons bien un transfert à travers la membrane.

L'étude cinétique nous a permis d'identifier trois phases de transferts diffusifs:

- un premier transfert rapide,
- un second transfert moins rapide que le premier et suit une relation linéaire en fonction de \sqrt{t} ,
- un troisième transfert où les quantités transférées redeviennent faibles.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'était fixé comme objectif l'extraction du cadmium à partir d'un milieu ortho phosphorique. Il a été atteint grâce à l'application de l'extraction par solvant d'une part et l'application d'un procédé utilisant l'association extraction réextraction liquide-liquide d'autre part, où les deux compartiments sont couplés grâce à la membrane constituée d'un extractant + diluant.

Dans un premier temps, en milieu acide phosphorique, nous avons fait l'étude de l'extraction par solvant du cadmium (II) en solutions diluées (100ppm).

L'extraction par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP), a montré qu'en milieu orthophosphorique dilué, les rendements d'extraction sont importants de l'ordre de 80% dans le kérosène. Dans ce cas nous avons un mécanisme d'extraction de cations : $[\overline{CdX_2}, \overline{HX}]$ avec compétition de l'extraction de l'acide phosphorique.

L'étude des variables chimiques pour l'extraction du cadmium (II) par le TOPO et le TBP a permis de retrouver un mécanisme solvant : les espèces extraites sont sous forme de $[\overline{CdHPO_4}, \overline{TOPO}]$ et $[\overline{CdHPO_4}, \overline{TBP}]$ et sont en compétition avec l'acide ortho phosphorique.

Ensuite nous avons examiné l'extraction par synergisme avec le mélange HDEHP-TOPO du Cadmium. Les rendements sont intéressants et passent par un maximum de l'ordre de 75% dans le kérosène pour un rapport égal à 6.

La possibilité de la séparation du Cadmium-Zinc a été obtenue pour un facteur égal à 6.19 pour une concentration en acide phosphorique de 0.1M.

Dans un deuxième temps nous avons appliqué le procédé Purification-concentration aux systèmes d'extraction du cadmium. L'étude des variables chimiques a permis de déterminer les paramètres donnant des rendements d'extraction et de réextraction optimum. Des performances ont été obtenues tant au niveau de l'extraction que de la réextraction.

Le comportement symétrique des deux compartiments a montré que le couplage permet de réaliser un transport, un contre-transport et un couplage positif.

L'étude cinétique nous a permis de montrer l'existence de trois transferts diffusifs, liés à des gradients de concentration qui varient au cours du temps.

Trois phases ont été identifiées :

- une première phase lente est régie par le processus diffusion à l'intérieur de la membrane. Diffusion facilitée.
- un second transfert rapide grâce au gradient de concentration élevé maintenu entre les deux interfaces, justiciable des lois classiques de la diffusion. Transport actif.
- une troisième phase lente qui correspond à l'épuisement de la source. Diffusion passive.

L'étude paramétrique a montré d'une part qu'on peut traiter des concentrations en cadmium relativement faibles avec un rendement appréciable et que d'autre part la détermination des paramètres chimiques et physiques permettent le dimensionnement du combiné purification-concentration à l'échelle laboratoire et ensuite industrielle. Ceci laisse présager et espérer de larges applications dans le domaine du traitement et de la valorisation des effluents industriels contenant des métaux lourds (du point de vue économique). Ceci permet également une protection efficace de l'environnement tout en étant rentable.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: Charles A. Hodge, "Pollution Control in Fertilizer Production", Marcel Dekker, New York, (1994).
- [2]: J. S. Shortle, D. Albelet, D. G. Alber, " Environmental Policies for Agricultural Pollution Control", Ed. CABI Publishing (2001).
- [3]: A.I. Alonso, A.M. Urriaga, S. Zamacona, A. Irabien, I. Ortiz, Journal of Membrane Science 130 (1997) 193-203
- [4]: A. M. Urriaga, A. I. Alonso, J. A. Daoud, S. A. Ei-Reefy, S. Pérez de Ortiz, T. Gallego, Journal of Membrane Science 164 (2000) 229-240.
- [5]: K. Nazari, A. Ghadiri, H. Babaie, Minerals Engineering 18 (2005) 1233.
- [6]: V.Kaslik, A. Eyal, Journal of Membrane Science 169 (2000) 133-146.
- [7]: A. Mellah, D. Benachour, Hydrometallurgy 81 (2006) 100–103
- [8]: J.Burgess, "Metal ions in solution", Ed. John Wiley& Sons, New York (1978).
- [9]: G. Léon, M. A. Guzman, Desalination 162 (2004) 211-215.
- [10]: R. Batstone, "The safe disposal of hazardous wastes, the special needs and problems of developing countries", Volume II. Edit.
- [11]: L. Sadoun, Thèse de Magister, (2004).
- [12]: J. Younger, " cours de chimie analytique", Ed. Sedex, CDU, (1979).
- [13]: G.Genty, "Technique de l'ingénieur", P2, analyse et caractérisation, (1983).
- [14]: N. Alizadeh, S.Salimi, A. Jabbari, Analytical Science 18 (2002) 307-311
- [15]: G. M. Ritcey and A. W. Ashbrook, Solvent Extraction. Principles and applications to Process Metallurgy, Part I, Elsevier édit.(1984).
- [16]: Y.Marcus, A.S. Kertes, "Ion Exchange and solvent extraction of metal complexes", Wiley Interscience, (1969).
- [17]: Yizhak Marcus, "Solvent extraction reviews", Ed. Marcel Dekker, INC. NewYork (1971).
- [18]: G. M. Ritcey and A. W. Ashbrook, Solvent Extraction. Principles and applications to Process Metallurgy, Part II, Elsevier édit. (1979).

- [19]: W. Qin, Y. Cao, X. Luo, G. Liu, Y. Dai, Separation and Purification Technology 24 (2001) 419-426.
- [20]: P.RobertoDanesi, R. Chiarizia, Mamoun Muhammed, Journal of Inorganic Nuclear Chemistry 40 (1977) 1581-1589.
- [21]: K.L. Nash, K.A.Gschneidner, Jr.Eyring L. Choppin, G.R.Lander, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Ed. Elsevier Science: Amsterdam, Vol 18, (1994).
- [22]: Marinsky, J. A., Marcus, Y., Weaver, B. "In Ion exchange and solvent extraction", Ed. Marcel Dekker, Inc. New York, Vol. 6, (1974).
- [23]: A. Buch, Thèse de doctorat, Université de Paris 6, (2001).
- [24]: J. Burgess, "Metal ion in solution", Ed. J. Wiley & sons, New York, (1978).
- [25]: G. Charlot, " Chimie analytique quantitative", T1, Ed. Masson, (1974).
- [26]: D.Schrotterova, P.Nekovar, chemical papers 54 (2000) 393.
- [27]: C.K.Gupta, T.K.Mukherjee, "Hydrometallurgy in extraction processes", Ed CRC Press, Volume II, (1990).
- [28]: N.V. Sochinskii, M. Lozano, G. Pellegrini, M. Ullan, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (2006).
- [29]: Z.Clencsar, R.G. lovas, "Handbook of nuclear chemistry", Ed.Springer, (2003).
- [30]: James D. Navratil, Pure Application Chemistry 58 (1986) 885-888.
- [31]: Robert A. Meyers, " Handbook of Petroleum Refining Processes", Ed McGraw-Hill Professional, (2003).
- [32]: K.Fujinaga, M.fukai, Y. seike, M.okumura, Analytical Science 15 (1999) 333-337.
- [33]: K.Fujinaga, S.Suttu, Y.Seike, M. Okumura, Analytical Sciences 21 (2005) 341-343.
- [34]: I. Ortiz, F. San Román, B. Galán, Chemical Engineering Journal 811 (2001) 29–136.
- [35]: J.S. Preston, J.H. Patrick, G. Steinbach, Hydmmetallmgy 36 (1994) 143-160

- [36]: S. D. Huang, M. K. Huang, J.Y. Gua, T. P. Wu, J.Y. Huang, *Separation Science and Technology* 23 (1988) 489-505.
- [37]: B. Ramachandra Reddy, D. N. Priya, K. H. Park, *Separation and Purification Technology* 50 (2006) 161–166
- [38]: Bina Gupta, Akash Deep, Poonma Malik, *Hydrometallurgy* 61 (2001) 65–71.
- [39]: M. P. Elizalde, A. Almela, J. M. Gómez, *Fluid Phase Equilibria* 145 (1998) 301-310.
- [40]: Et. Ennaassia, K. El Kacemi, A.Kossir, G. Cote, *Hydrometallurgy* 64 (2002) 101-109.
- [41]: A.Elyahyaoui, S.Bouhlassa, *Applied Radiation and Isotope* 54 (2001) 921-926.
- [42]: M.Singh et N.Tandon, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* 41 (1979) 1205-1207.
- [43]: K. Torkestani, G.J. Goetz-Grandmont, J-P. Brunette, *Analisis* 28 (2000) 324-329.
- [44]: F. Luo, L. Deqian, W. Pinghui, *Hyrdometallurgy* 73 (2004) 31-40.
- [45]: E. K. Alamdari, D. Moradkhani, D. Darvishi, M. Askeri, D. Behnian, *Minerals Engineering* 17 (2004) 89-92.
- [46]: I. Casas, N. Miralles, A. M. Sastre, M. Aguilar, *Polyhedron* 8 (1989) 2535-2541.
- [47]: A.M. Hurtiaga, A.Alonso, J.A. Daoud, S.A. Ei-Reefy, S. Pérez de Ortiz, T. Gallego, *Journal of Membrane Science* 164 (2000) 229-240.
- [48]: M. D. Granado-Castro, M. D. Galindo-Riano, M. Garcia-Vargas, *Spectrochimica Acta* 59 (2004) 577-583.
- [49]: D.Kralj, B. Ljerka, *Croatica Chimica Acta* 71 (1998) 1049-1060.
- [50]: F. J. Alguacil, M. Alonso, *Hydrometallurgy* 74 (2004) 195-202.
- [51]: L. Canet, P. Seta, *Pure Application Chemistry* 73 (2001) 2039-2046.
- [52]: L.Brinchi, R.Germani, M.V.Mancini, G.Savelli, N.N.Spreti, *J. Eur. Org. Chem* (2004) 1330-1335.

- [53]: Y. Okamoto, Y. Nomura, H. Nakamura, K. Iwamaru, T. Fujiwara, T. Kumamaru, *Microchemical Journal* 65 (2000) 341-346.
- [54]: R. A. Kumbasar, O. Tutkun, *Hydrometallurgy* 75 (2004) 111-121.
- [55]: F.J. Alguacil, M. Alonso, A. M. Sastre, *Journal of Membrane Science* 252 (2005) 195-202.
- [56]: A. Kargari, T. Kaghazchi, M.Sohrabi, M. Soleimani, *Journal of Membrane Science* 233 (2004) 1-10.
- [57]: D. He, M. Ma, Z.Zhao, *Journal of Membrane Science* 169 (2000) 53-59.
- [58]: V.Hakimzadeha, Seyed M.A. Razavib, Mir Kh. Piroozifarda, M.Shahidib, *Desalination* 200 (2006) 520–522
- [59] : I. Kowalska, K. Majewska-Nowak, M. Kabsch-Korbutowicz, *Desalination* 200 (2006) 274–276.
- [60]: R. Molinari, P. Argurio, T.Poerio, G.Gullone, *Desalination* 200 (2006) 728–730.
- [61]: A. Szymczyk, P. Fievet, *Desalination* 200 (2006) 122–124
- [62]: M. Muthukrishnan, B.K. Guha, *Desalination* 200 (2006) 351–353.
- [63]: L. A.V. Sarmiento, C.B. Spricigo, J.C.C. Petrus, L.H.C.Carlson, R.A.F.Machadoc, *Journal of Membrane Science* 237 (2004) 71-76.
- [64]: P. Izák, M. Köckerling, U. Kragl, *Desalination* 199 (2006) 96–98.
- [65]: C.C. Pereira, C.P. Ribeiro Jr., R.Nobrega, C.P. Borges, *Journal of Membrane Science* 274 (2006) 1-23.
- [66]: M. Akhond, J. Tashkhourian, *Bull. Corean. Soc* 24 (2003) 489-493.
- [67]: F. J. Alguacil, H. Tayibi, *Desalination* 180 (2005) 181-187.
- [68]: R. Tayeb, C. Fontas, M. Dhahbi, S. Tingry, P. Seta, *Separation and Purification Technology* 42 (2005) 189–193.
- [69]: M. Shamsipur, O. R. Hashemi, V. Lippolis, *Journal of Membrane Science* 282 (2006) 322-327.
- [70]: B. Swain , K. Sarangi, R. P. Das, *Journal of Membrane Science* 277 (2006) 240-248.
- [71]: F.J.Alguacil, *Hydrometallurgy* 61 (2001) 177-183.

- [72]: M. E. Campderros, A. O. Acosta, J. Marchese, J. Chem. Technol. Biotechnol 72 (1998) 55-59.
- [73]: T-C.Huang, R-S.Juang, Journal of Membrane Science 31 (1987) 209.
- [74]: A. G. Gaikwad, Chem.Biochem.Eng, 17 (2003) 327.
- [75]: L. Gerardo, M.G.Amelia, Desalination 162 (2004) 211-215.
- [76]: A. Kargari, T. Kaghazchi, M. Soleimani, Desalination 162 (2004) 1-10.
- [77]: M.G. Buonomenna, R. Molinarib, E. Driolia, Desalination 148 (2002) 257-262.
- [78]: P. S. Kulkarni, Chemical Engineering Journal 92 (2003) 209-214.
- [79]: D.S. Lakshmia, P.K. Mohapatrab, D. Mohana, V.K. Manchandab, Desalination 163 (2004) 13-18.
- [80]: C.Aydiner, M.Kobyas, E. Demirbas, Desalination 180 (2005) 209-214.
- [81]: M. Kobyas, E. Demirbas, N. Demircioglu, Y. Yildirim, Y.S. Yildiz, Desalination 160 (2004) 253-262.
- [82]: G. León, R. de los Santos, M.A. Guzmán, Desalination 168 (2004) 271-275.
- [83]: Harle B. Boss and Kenneth J. Fredeen "Concepts, Instrumentation, and Techniques in inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", Perkin Elmer.
- [84]: Gilles Revoil, "Méthode de préconcentration des éléments traces dans les eaux. Application à l'analyse multiélémentaire par plasma à couplage inductif", (1985).
- [85]: H. Bouchabou, F. Sadi, " Extraction du cadmium par l'oxyde tri-n-octyl phosphyne à partir d'un milieu orthophosphorique", Colloque National de Chimie (CNC-1) Batna 7-9 Décembre 2004.
- [86] : G. Hanrahan, T. M. Salmassi, C. S. Khachikian, K. L. Foster, Talanta 66 (2005) 435-444.
- [87]: H. Bouchabou, F. Sadi, " transport du cadmium par une membrane liquide. Application au système H_3PO_4 -TBP- Na_2CO_3 ", Premier séminaire International

sur l'environnement et ses problèmes connexes (SIEPC'2005), Béjaia 5-7 Juin 2005.

[88]: F. Hassaine-Sadi, H. Bouchabou, *Desalination* 206 (2006) 554-559.

[89]: K.Farhadi, M. Shamsipur, *Analytical Sciences* 21 (2005) 501-505

[90]: X. Liu, Y. Gao, R. Tang, W. Wang, *Separation Purification Technology* 50 (2006) 263-266.

[91]: F.Hassaine-Sadi, H. Bouchabou "Studies on transport mechanism of system cadmium, orthophosphoric acide- acide di(2-ethyl-hexyl) phosphoric-oxide tri-n-octyl phosphine- EDTA". *Euromembrane* (2006).

[92]: A. FICK, *Pogg. Am. Physic*, 94, 59, (1855).

[93]: J.C. Crank "Mathematics of diffusion ", Ed. Clarendon press, Oxford, (1956).

[94]: F. Hassaine-Sadi, A. Benhassaine et H. Aït Amar, *Entropie* 230, 31, (2001).