

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

THESE

Présenté à

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMEN
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT

Option : Catalyse et Environnement

Par

Nasr-eddine BELKHOUCHE

Extractions liquide-liquide et par membrane liquide supportée de métaux lourds par des extractants organophosphorés synthétisés sous irradiation micro-ondes. Etude de l'effet synergique

Soutenu à Tlemcen, le

devant le jury composé de:

Mr. A. CHOUKCHOU BRAHAM
Mr D. VILLEMIN
Mr C.E. CHITOUR
Mr. Z. DERRICHE
Mr. S. M. TALEB BENDIAB
Mr. M.A.DIDI

Président
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Rapporteur

Professeur à l'U.ABB-Tlemcen
Professeur Université de Caen
Professeur E.N.P.T d'Alger
Professeur à l'USTO-Oran
Professeur à l'U. ABB-Tlemcen
Professeur à l'U.ABB-Tlemcen

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique "LCSCO" de l'Université Abou Bekr BELKAID. Il a été dirigé par Monsieur M. A. DIDI, Professeur à l'université de Tlemcen à qui, J'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, qu'il m'a apporté en vue de concrétiser ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur A. CHOUKCHOU BRAHAM, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.

Ma gratitude va à Monsieur D. VILLEMIN, Professeur à l'ENSI de Caen-France, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury, que je tiens aussi à lui exprimer mes remerciements pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire, durant mon stage dans le cadre de l'accord CMEP.

Que Monsieur C. E. CHITOUR, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechniques d'Alger (ENPA), trouve ici ma profonde considération pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner la thèse.

Que Monsieur Z. DERRICHE, Professeur à l'Université des Sciences et de Technologie d'Oran (USTO), trouve mes vifs remerciements pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner cette thèse.

J'adresse ma profonde gratitude à Mr S. M. TALEB BENDIAB, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui nous a honoré de participer à ce jury. Qu'ici, je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour les encouragements, qu'il m'a toujours réservé.

Que Monsieur Jan. Åke. Jönsson, Professeur à l'Université de Lund- Suède, et Chef du Département de Chimie Analytique, trouve ici ma profonde gratitude pour l'accueil chaleureux et l'aide qu'il m'a réservé lors de mon stage dans son laboratoire.

Que mes remerciements s'adressent aussi à tout ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Dédicace

A mes parents qui ont toujours veillé sur moi,

A toute ma famille et

A tous ceux qui me sont chers....

Liste des symboles

A : surface de la membrane
abs : absence
Aq : aqueuse
C : concentration du métal dans la phase d'alimentation
C₀ : concentration initiale du métal dans la phase d'alimentation
C_{aq} : concentration dans la solution aqueuse
C_A^{ent} : concentration d'ion métallique dans la phase d'alimentation à l'entrée de module (MLS)
C_A^{sor} : concentration d'ion métallique dans la phase d'alimentation à la sortie du module
CPG : Chromatographie en phase gazeuse
C_i : la concentration de l'ion i
CI : Chromatographie ionique
CLHP : Chromatographie liquide à haute performance
con : Mode continu
C_{org} : concentration dans la solution organique
D : coefficient de diffusion
D2EHPA : acide di (2- étylhéxyl) phosphorique
dis : Mode discontinu
DME : CH(OMe)₂
DTPA = acide diéthylènetriaminepentaacétique;
DTPA⁵⁻ = anion d'acide diethylenetriaminepentaacétique
E : coefficient de distribution du métal entre la phase organique et aqueuse
EC : Electrophorèse capillaire
ELL : extraction liquide-liquide
ELLM : extraction liquide-liquide par membrane micro-poreuse
EMP : extraction par membrane polymère
EPS : extraction en phase solide
FIA : Analyse du débit injecté (Flow-Injection Analysis)
GM : R=COOMe
HD = acide di(2-éthylhéxyl)phosphorique (D2EHPA)
HQ = 8-Hydroxyquinoline
HR_i : Monomère du D2EHPA, adsorbé à l'interface.
I : Interface huileuse.
J : flux de masse à travers la membrane
K : coefficient de transfert de masse globale
K_a : Constante d'adsorption.
k_F : résistance de transfert de masse dans la phase d'alimentation
Liq : liquide
MLS : membrane liquide supportée
2MEPL : système bi-phasique de microextraction en phase liquide
3MEPL : système tri-phasique de microextraction en phase liquide.
n_A : nombre de moles d'ion métallique collecté dans la phase d'épuration
n_D : nombre de moles d'ion métallique dans la phase d'alimentation (échantillon)
n_M : nombre de moles d'ion métallique, retenu dans la membrane
Org : organique
P : perméabilité
PhH : phényle

pré : présence
Q : charge électrique du cation
Q_F : débit de la phase d'alimentation
R : Constante des gaz parfaits ($8.32 \times 10^7 \text{ erg K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$)
r : rayon covalent du cation
R : rendement d'extraction
R₄N⁺ = cation de tétraalkylammonium
Réf : Références
SAA : Spectrométrie d'absorption atomique
SAP : Spectrométrie d'absorption plasma
SM : Spectrométrie de masse
T : Température en Kelvin
t : temps
TBP : tri-n-butylphosphate
TOPO : l'oxyde tri-n-octylphosphine
V : volume de la phase d'alimentation
V_{aq} : volume aqueux
V_{org} : volume organique
X : composé X dans la phase organique
X^{*} : Espèce dans le film diffusionnel
X_i : Espèce i adsorbée à l'interface
Z_i : charge de l'ion i
Δ[Métal]_{ép} : variation de la concentration du métal dans la phase d'épuration
μ : la force ionique de la phase aqueuse.

Table des Matières

LISTE DES SYMBOLES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

PARTIE THEORIQUE

Chap I. ETUDE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I. Introduction générale.....	3
II. Principes.....	3
III. Définitions.....	4
III.1. Solvant.....	4
III.2. Extractant.....	4
III.3. Diluant.....	4
IV. Paramètres d'extraction.....	5
IV.1. Coefficient de partition.....	5
IV.2. Coefficient de distribution.....	6
IV.3. Rendement.....	6
V. Mécanismes de l'extraction liquide-liquide.....	7
V.1. Extraction par échange d'anions.....	7
V.2. Extraction par échange de cations.....	7
V.2.1. Mécanisme d'extraction par le D2EHPA.....	8
V.3. Extraction par solvation.....	9
V.4. Extraction par chélation.....	9
V.5. Extraction par substitution.....	9
VI. Phénomène de synergie.....	9
VI. 1. Définition.....	10
VI.2. Système synergique.....	10
VII. Mise en évidence des équilibres d'extraction.....	10

Chap II. CHIMIE DU PHOSPHORE ET EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES

I. Introduction.....	12
II. Aperçu général sur les extractants organophosphorés.....	13
II.1. Introduction.....	13
II.2. Classification.....	13
II.3. Revue sur l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique.....	14
II.3.1. Introduction.....	14
II.3.2. Propriétés physico-chimiques.....	14
II.3. 3. Comportement du D2EHPA dans les solvants.....	15
II.4. Revue sur l'oxide de tri-n-octylphosphine.....	16
II.4. 1. Introduction.....	16
II.4.2. Propriétés physico-chimiques du TOPO.....	16
II.5. Revue sur le tri-n-butylphosphate (TBP).....	17
II.5.1. Introduction.....	17
II.5.2. Propriétés physico-chimiques.....	17
III. Applications.....	18

Chap III. METHODES DE SYNTHESSES DES EXTRACTANTS ORGANOPHOSPHORES

I. Méthodes de synthèse par voie classique.....	19
I.1. Action d'alcools sur le pentoxyde de phosphore (P ₂ O ₅)	19
I.2. Méthodes de purification des dialkylphosphates.....	20
I.3. Techniques d'analyse des alkylphosphates.....	20
II. Méthodes de synthèse par voie d'irradiation micro-ondes.....	20
II.1. Les fours à micro- ondes.....	20
II.1.1. Introduction.....	20
II.1.2. Avantages des micro-ondes.....	21
II.2. Domaines d'applications.....	22
II.2.1. Types de réactions.....	22
II.2.1.1. Réactions en présence de solvants.....	22
II.2.1.2. Réactions en absence de solvants.....	23
a. Intérêts.....	23
b. Techniques de réaction.....	23
II.2.2. Couplage micro-ondes et réactions sans solvants.....	24
II.3. Conclusion.....	26

Chap IV. ETUDE DE L'EXTRACTION PAR MEMBRANE

I. Introduction.....	27
II. Techniques d'extraction de membranes poreuses et non poreuses.....	28
III. Techniques d'extraction de membranes non poreuses.....	28
III.1. Techniques d'extraction par membranes liquides supportées (MLS).....	29
III.2. Techniques d'extraction liquide-liquide par membranes- -microporeuses (ELLMM).....	30
III.3. Techniques d'extraction par membranes polymères (EMP).....	31
III.4. Techniques d'extraction par membranes avec interfaces sorbantes (EMIS).....	31
IV. Théorie et principes de l'extraction par membrane liquide supportée (MLS).....	32
IV.1. Transfert de masse.....	33
IV.1.1. Perméabilité simple - acides et bases.....	34
IV.1.2. Métaux – Transport – Agent (médiateur), Ions organiques.....	35
IV.1.3. Simulation mathématique (modelage).....	37
IV.2. Influence de la température.....	39
IV.3. Incarcération d'espèces.....	40
IV.3.1. Incarcération direct.....	40
IV.3.2. Incarcération indirect	40
IV.3.3. Incarcération immunologique.....	41
IV.4. Influence de l'hydrophobicité des espèces.....	41
IV.5. Influence de débit d'échantillon.....	41
IV.6. Enrichissement en concentration.....	43
IV.7. Sélectivité.....	43
V. Appareils d'extraction par membrane liquide supportée.....	44
VI. Applications.....	45
VI.1. Analyse biomédicale.....	45
VI.2. Analyse environnementale.....	45
VI.3. Analyse industrielle et alimentaire.....	47

Chap V. APERÇU GENERAL SUR LES METAUX

I. Introduction.....	49
II. Aspects théoriques sur le fer.....	49

III. Aspects théoriques sur le cobalt.....	50
IV. Aspects théoriques sur le nickel.....	50
V. Aspects théoriques sur le cuivre.....	52
VI. Aspects théoriques sur le cadmium.....	53
VII. Aspects théoriques sur le plomb.....	53

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE A. EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE

I. Réalisation des extractions.....	56
II. Réactifs et solutions.....	56
III. Méthodes d'analyses.....	56
IV. Etude structurale du D2EHPA dans différents solvants organiques.....	56
V. Extraction du cuivre (II) par le D2EHPA.....	57
V.1. Cinétique d'extraction.....	57
V.2. Extraction du Cu(II) en milieu neutre.....	57
V.3. Caractérisations spectroscopiques.....	57
V.4. Extraction du Cu(II) en milieu acide.....	57
V.5. Effet de la force ionique sur l'extraction du Cu(II).....	58
V.6. Extraction du Cu(II) en milieu tampon acétate.....	58
VI. Etude diffusionnelle du cuivre (II).....	58
VI.1. Introduction.....	58
VI.2. Etude cinétique de l'extraction du Cu(II) par le D2EHPA.....	58
VI.3. Détermination de la population interfaciale de D2EHPA.....	58
VI.4. Effets de l'extractant et de l'acidité de la phase métallique sur l'évolution des termes diffusionnels.....	59
VI.5. Influences du D2EHPA et de l'acidité de la phase métallique sur la vitesse d'extraction.....	59
VII. Extraction du nickel (II) par le D2EHPA.....	59
VII.1. Extraction du Ni(II) en milieu neutre.....	59
VII.2. Caractérisations spectroscopiques.....	59
VII.3. Extraction du Ni(II) en milieu tampon acétate.....	59
VIII. Extraction du mélange synthétique du Cu(II) et du Ni(II).....	60
VIII.1. Extraction en milieu neutre.....	60
IX. Effet combiné d'extractants sur l'extraction du mélange d'ions métalliques.....	60
X. Séparation du Cu(II) et du Ni(II).....	60

PARTIE B1. EXTRACTION PAR LE MODULE DE MEMBRANE LIQUIDE SUPPORTEE

I. Procédure d'extraction.....	61
II. Equipements du module de membrane liquide supportée.....	61
III. Réactifs et solutions.....	62
IV. Echantillonnage.....	63
V. Appareils d'analyse.....	63
VI. Synthèses et caractérisations.....	64
VI.1. Synthèse de l'acide 1,13-diamino-4,7,10-trioxatrisdécanyltétraméthylène phosphonique (DATOMPA).....	64
VI.2. Synthèse de l'acide 1, 12-(4, 9-dioxatrisdécanyl)diphosphonique (DOTDDA)....	64
VI.3. Synthèse de l'acide méthylènediphosphonique (MDPA).....	64
VI.4. Synthèse de l'acide di[p-1,1',3,3'-tétraméthylbutyl]phényl]phosphorique (DOPPA).....	65

VII. Etude des conditions d'extraction.....	65
VIII. Influence du pH de la phase d'alimentation sur l'extraction.....	65
IX. Influence de la force ionique de la phase d'alimentation sur l'extraction.....	66
X. Effet de la résistance de transfert de masse lors de la diffusion.....	66
XI. Sélectivité de nouveaux extractants organophosphorés dans l'extraction des ions métalliques.....	66

PARTIE B2. EXTRACTION PAR LE MONTAGE DE MEMBRANE LIQUIDE SUPPORTEE

I. Procédure d'extraction.....	67
II. Equipements de montage de membrane liquide supportée.....	67
III. Réactifs et solutions.....	68
IV. Echantillonnage.....	68
V. Appareils d'analyse.....	68
VI. Etude des conditions d'extraction.....	69
VI.1. Optimisation du pH de la phase d'alimentation.....	69
VI.1.1 Extraction en mode continu.....	69
VI.1.2. Extraction en mode discontinu.....	69
VI.2. Cinétique d'extraction.....	69
VI.2.1. Mode continu.....	70
VI.2.2. Mode discontinu.....	70
VII. Extraction des métaux.....	70
VIII. Influence de la perméabilité de la membrane sur l'extraction.....	71
IX. Etude du nombre de cycles d'extraction.....	71
X. Etude de la durée de vie du support membranaire.....	71

RESULTATS ET DISCUSSION

PARTIE A. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I. Etude structurale du D2EHPA dans différents solvants organiques.....	72
II. Extraction du cuivre (II) par Le D2EHPA.....	76
II.1. Cinétique d'extraction.....	76
III. Extraction du Cu(II) en milieu neutre.....	77
IV. Caractérisations spectroscopiques.....	81
V. Extraction du Cu(II) en milieu acide.....	81
VI. Effet de la force ionique sur l'extraction du Cu(II).....	85
VII. Extraction du Cu(II) en milieu tampon acétate.....	88
VIII. Récapitulatif des extractions du Cu(II) dans les différents milieux.....	90
IX. Etude diffusionnelle du cuivre (II).....	91
IX.1. Etude cinétique.....	91
IX.2. Détermination de la population interfaciale de D2EHPA.....	93
IX.3. Schéma Réactionnel.....	94
IX.4. Effets de l'extractant et de l'acidité de la phase métallique sur l'évolution des termes diffusionnels.....	96
IX.5. Influences du D2EHPA et de l'acidité de la phase métallique sur la vitesse d'extraction.....	98
X. Extraction du nickel (II) par le D2EHPA.....	99
X.1. Extraction du Ni(II) en milieu neutre.....	99
X.2. Caractérisations spectroscopiques.....	102
X.3. Extraction du Ni(II) en milieu tampon acétate.....	103

XI. Extraction du mélange synthétique du Cu(II) et du Ni(II).....	105
XI.1. Extraction en milieu neutre.....	105
XI.2. Effet combiné d'extractants sur l'extraction du mélange d'ions métalliques	
XII. Séparation du Cu(II) et du Ni(II)	106

PARTIE B1. EXTRACTION PAR LE MODULE DE MEMBRANE LIQUIDE SUPPORTEE

I. Synthèse et caractérisation.....	108
I.1. Synthèse de l'acide 1,13-diamino-4,7,10-trioxatrisdécanyltétraméthylène phosphonique (DATOMPA)	108
I.2. Synthèse de l'acide 1, 12-(4, 9-dioxatrisdécanyl) diphosphonique (DOTDDA)...	108
I.3. Synthèse de l'acide méthylènediphosphonique (MDPA).....	108
I.4. Synthèse de l'acide di[p-1,1',3,3'-tétraméthylbutyl]phényl]phosphorique (DOPPA).	108
II. Etude des conditions d'extraction.....	109
III. Influence du pH de la phase d'alimentation sur l'extraction.....	110
IV. Influence de la force ionique de la phase d'alimentation sur l'extraction.....	111
V. Effet de la résistance de transfert de masse lors de la diffusion.....	111
VI. Sélectivité de nouveaux extractants organophosphore dans l'extraction des ions métalliques.....	113

PARTIE B.2 .EXTRACTION PAR LE MONTAGE DE MEMBRANE LIQUIDE SUPPORTEE

I. Etude des conditions d'extraction.....	116
I.1. Optimisation du pH de la phase d'alimentation.....	116
I.1.1. Mode continu.....	116
I.1.2. Mode discontinu.....	116
I.2. Cinétique d'extraction.....	120
I.2.1. Mode continu.....	120
I.2.2. Mode discontinu.....	120
II. Extraction des métaux.....	121
III. Influence de la perméabilité de la membrane sur l'extraction.....	128
IV. Etude de nombre de cycles d'extraction.....	132
V. Etude de la durée de vie du support membranaire.....	133

REFERENCES.....	135
------------------------	------------

CONCLUSION.....	142
------------------------	------------

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les métaux apparaissent à des concentrations souvent très élevées dans beaucoup de rejets industriels, provoquant des risques certains de pollution en raison de leur toxicité élevée et de leur large propagation environnementale. Devant ces soucis, des efforts ont été engagés par la communauté industrielle et scientifique tant sur le plan de la récupération et du recyclage que sur le plan de la préservation de l'environnement dont la législation en vigueur devient de plus en plus étroite.

A cet effet, l'extraction liquide-liquide (ELL) s'est montrée comme une méthode de séparation physico-chimique très répandue à l'échelle industrielle. Elle permet d'extraire les espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique même à l'échelle de micro-traces [1,2].

Durant ces dernières années, une nouvelle technique d'extraction, appelée technique d'extraction par membrane liquide supportée (MLS), a été mise en œuvre. Actuellement, elle est l'objet de nombreux travaux, et constitue une alternative attrayante à l'extraction liquide-liquide. Cette technique a pu prouver sa rentabilité à l'échelle pilote mais elle attend sa promotion à l'échelle industrielle car elle peut purifier et récupérer les métaux en une seule étape en disposant de petites quantités en solvants organiques, ce qui rend le processus moins coûteux et moins polluant [3,4].

L'emploi des ligands phosphorylés tels les extractants organophosphorés, dans l'extraction liquide-liquide et dans l'extraction par membrane liquide supportée, n'a pas cessé de croître vu l'affinité importante du phosphore vis-à-vis des métaux de transition et des terres rares. Les extractants organophosphorés dont les formes acides sont les plus utilisés présentent une bonne extrahibilité, une excellente séparation à partir des terres rares de métaux stratégiques, une très grande performance dans le traitement des effluents aqueux contenant les métaux lourds et sont facilement recyclables [1,5].

L'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA), l'oxyde de tri-octylphosphine (TOPO) et le tri-butyl phosphate (TBP), figurent parmi les extractants commerciaux qui continuent à être utilisés dans les procédés d'extraction pour la séparation et la purification des effluents industriels susceptibles de contenir des ions métalliques [6,7].

Autres extractants organophosphorés tels que : l'acide 1,13-diamino-4,7,10-trioxatrisdécanyltétraméthylène phosphonique (DATOMPA), l'acide 1, 12-(4, 9-dioxatrisdécanyl)diphosphonique (DOTDDA), l'acide méthylènediphosphonique (MDPA), l'acide di[p-1,1',3,3'-tétraméthylbutyl]phényl]phosphorique (DOPPA), conçus par une nouvelle voie de synthèse, sous irradiation micro-onde, peuvent être utilisés dans les procédés

d'extraction (ELL et MLS) [8].

Le recours à l'effet combiné d'extractants, dans les procédés d'extraction, a permis d'améliorer l'efficacité d'extraction, et ce par effet de synergie [3,9].

L'objectif de notre travail est de réaliser l'extraction et la récupération de : Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II) et Fe(III) contenus dans un déchet industriel par les différents extractants précités, en utilisant les deux techniques d'extraction puis de les comparer aux conditions optimales. Notons que l'extraction avec membrane liquide supportée a été faite sur deux montages différents, faisant toujours appel à des supports membranaires de type polyfluorés. L'un des deux montages a été fabriqué au sein de notre laboratoire,

Plusieurs combinaisons d'extractants ont été effectuées pour obtenir un éventuel effet de synergie.

PARTIE THEORIQUE

I. Introduction générale

La promotion à l'échelle industrielle de la technique d'extraction liquide-liquide, utilisée pour l'essentiel dans des buts analytiques est pour une large part la conséquence du traitement des matières premières nucléaires et des industries liées au cycle du combustible [1,2,10]. La flexibilité et les possibilités de la technique ont permis de l'étendre à l'extraction quantitative des métaux lourds qui sont responsables de la pollution environnementale, à partir des effluents d'eaux usées [1,11,12].

II. Principes

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation. Elle est basée sur le principe de partage d'un (ou plusieurs) soluté métallique entre une phase aqueuse (solution d'alimentation) et une phase organique, généralement constituée par un extractant ou un solvant dissout dans un diluant [10]. Autrement dit, l'extraction des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métalliques (solutés), en jouant sur leur distribution inégale entre deux phases non miscibles.

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

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

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

A l'équilibre, la phase aqueuse prend le nom de "raffinat" tandis que la phase organique est appelée "extrait". L'efficacité d'extraction peut être améliorée par de bons choix du solvant organique, du contre-ion et du pH [13]. Beaucoup d'efforts ont été aussi consacrés à la production des ligands appropriés pour la complexation des ions métalliques.

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

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

- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- La substitution à la cristallisation fractionnée.
- La séparation d'éléments de propriétés chimiques voisines (séparation uranium/vanadium, hafnium/zirconium).

III. Définitions

Il est indispensable de définir certaines dénominations des composants de la phase organique ainsi que les grandeurs usuelles rencontrées.

III.1. Solvant

C'est un composé organique liquide capable de donner des combinaisons avec le soluté (métal) soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse [14].

III.2. Extractant

Tout comme le solvant, c'est un composé qui a le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique.

Ses propriétés physiques, cependant, ne l'autorisent pas à former avec la phase aqueuse une seconde phase continue non miscible.

Les critères qui vérifient les caractéristiques d'un bon extractant sont [14] :

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

Beaucoup d'efforts ont été consacrés à la synthèse de ligands appropriés pour la complexation du cuivre et du nickel aussi bien que pour les diluants utilisés dans le processus d'extraction [1].

III.3. Diluant

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

aqueuse. Par conséquent, c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extraction des ions métalliques que par ses propriétés physiques conformément à la règle de **Taube** [15]. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité) [14].

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

IV. Paramètres d'extraction

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

IV.1. Coefficient de partition

Le coefficient de partition " P " est donné par l'équation 1.

$$P = \frac{a_{i_{aq}}}{a_{i_{org}}} = e^{(\Delta\mu_i / RT)} \quad (1)$$

où $\Delta\mu_i$: Représente l'énergie de transfert du soluté i d'une phase à l'autre.

a_i : Activité de l'espèce i.

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par l'équation 2.

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

avec :

γ : Coefficient d'activité.

C_i : Concentration de l'espèce i.

$$\text{D'où } P = \frac{a_{i_{aq}}}{a_{i_{org}}} = \frac{(\gamma \cdot C_i)_{aq}}{(\gamma \cdot C_i)_{org}} \quad (3)$$

En solution très diluée, le coefficient d'activité (γ_i) est proche de l'unité. Donc, le coefficient de partition peut être confondu avec le rapport des concentrations suivant l'équation 4.

$$p = \frac{C_{i_{aq}}}{C_{i_{org}}} \quad (4)$$

IV.2. Coefficient de distribution

La mise en contact par brassage d'une phase organique (extractant + diluant) et d'une phase aqueuse contenant un soluté, permet à ce dernier de se distribuer entre les deux phases jusqu'à ce que les potentiels chimiques s'égalisent entre eux [10,14].

Cette distribution est mesurée par un coefficient de distribution (E) qui est donné par l'équation 5.

$$E = \frac{C_{M_{aq}}}{C_{M_{org}}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (5)$$

avec :

$$C_M = \sum n_j C_j \quad (6)$$

où :

$C_{M_{aq}}$, $C_{M_{org}}$: la concentration globale de l'élément métallique " M " respectivement dans la phase aqueuse et organique.

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

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

IV.3. Rendement

Le rendement d'une extraction " R " est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V_{org}) de solution organique. Il est donné par l'équation 7.

$$R(\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \cdot 100 \quad (7)$$

Soit :

$$R = \frac{C_{M_{org}} \cdot V_{org}}{C_{M_{aq}} \cdot V_{aq} + C_{M_{org}} \cdot V_{org}} \cdot 100 \quad (8)$$

La relation entre E et R, est donnée par l'équation 9.

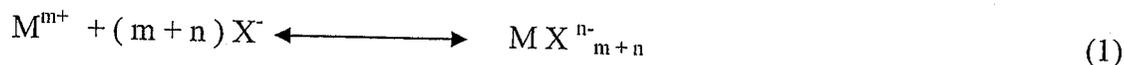
$$E = \frac{R}{100 - R} \cdot \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (9)$$

V. Mécanismes de l'extraction liquide-liquide

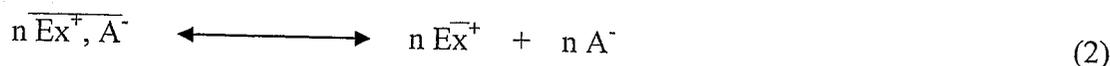
Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse, les phénomènes d'extraction peuvent être classés en quatre catégories essentielles :

V.1. Extraction par échange d'anions

L'extraction d'un métal par un sel d'ammonium nécessite : d'une part, que le métal soit susceptible de former des espèces anioniques avec l'anion minéral X^- (réaction 1) :



Et, d'autre part, que l'extractant soit susceptible d'échanger des anions selon la réaction 2.



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires (ex : chlorure de méthyltrioctylammonium ; Aliquat 336) à longues chaînes carbonées [10,14].

V.2. Extraction par échange de cations

L'extractant est un acide organique HR, doté d'une acidité suffisante. Il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres protons selon la réaction 3 [10,13,14].



avec :

$$\text{Log } E = \text{Log } K + m \text{Log } [HR] + m \text{pH} \quad (10)$$

D'après l'équation 10, le métal sera d'autant mieux extrait que le pH sera élevé et la concentration en extractant sera grande.

Les extractants les plus couramment utilisés sont les acides organophosphoriques (ex : acide di(2-éthylhexyl)phosphorique ; D2EHPA), carboxyliques et sulfoniques [1].

V.2.1. Mécanisme d'extraction par le D2EHPA

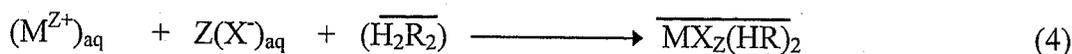
L'échange ionique est le principal mode d'action du D2EHPA au cours de l'extraction. Le proton porté par le groupement PO-H est très mobile; il est généralement échangé par les cations à extraire. L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle P=O assure également la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation [13,14].

Dans ce cas, la moitié des protons de l'acide initial sont échangés. Le produit d'extraction formé est mononucléaire avec un nombre de coordination égal à 2Z.

- Quand la phase organique devient saturée en ions métalliques, les proportions de cations métalliques extraits ne correspondent plus à la composition $MR_{2Z}H_Z$. Des complexes polynucléaires sont souvent formés avec possibilité de fixation d'anions et de molécules d'eau.

- Dans le cas des solvants organiques polaires, le D2EHPA existe, en prédominance, sous forme monomérique. Le D2EHPA monomérique est beaucoup moins actif que sous forme dimère dans l'extraction des métaux.

Dans le cas où, l'extraction serait effectuée à partir des solutions aqueuses fortement acides, le D2EHPA se comporte comme un agent de solvation. Le mécanisme d'extraction implique, souvent l'extraction des anions en même temps que les cations métalliques. Des complexes du type $MX_Z(HR)_2$ sont souvent formés (X représente des anions tel que Cl) conformément au schéma réactionnel de solvation, donné par la réaction 4 [10].



Avec $R = (C_8H_{17}O)_2P(O)O^-$ et M^{Z+} , représente le cation métallique extrait de charge Z^+

- Le mécanisme d'extraction par le D2EHPA et la nature des complexes métalliques formés sont fonctions de la nature du solvant organique (diluant), de l'acidité de la phase aqueuse et du type de cations extraits [10,13].

L'extraction du cuivre et du nickel par le D2EHPA a montré qu'elle se produit par un mécanisme de réaction interfaciale. L'extraction des ions métalliques aura lieu principalement par l'action des molécules d'extractant adsorbées à l'interface, et non par une réaction dans le liquide global à cause de l'activité interfaciale élevée du D2EHPA et de sa basse solubilité

dans la solution aqueuse. En outre, il a été suggéré que le rendement d'extraction global ait été principalement régi par la résistance opposée à la diffusion au voisinage immédiat de l'interface [16].

V. 3. Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant, s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore (ex : oxyde de tri-octylphosphine : TOPO ou tri-nbutylphosphate : TBP), susceptible d'engager un doublet électronique libre dans une liaison de coordination avec certains atomes métalliques selon la réaction 5 [10,14].

Un tel composé possède en général des propriétés extractives vis à vis des sels métalliques neutres et est utilisé pur ou dilué dans un solvant organique inerte.



L'extraction sera d'autant plus forte que la concentration en extractant (Ex) sera élevée. De même en chargeant la phase aqueuse en ion X^- sous forme d'acide ou de sel non extractible, on favorise l'extraction. Ce phénomène est appelé re-largage [13,17].

V.4. Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant (D2EHPA/TOPO ou D2EHPA/TBP). Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. Un tel composé à l'avantage de pouvoir saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal (réaction 6) [10,14]. Si le nombre de coordination du métal à extraire est le double de sa charge, ce dernier forme avec l'extractant un complexe très stable anhydre et organo-soluble, donc très extractible.



V.5. Extraction par substitution

Elle consiste à substituer un métal N se trouvant dans la phase organique par un autre métal M présent initialement en phase aqueuse [14].

VI. Phénomène de synergie

L'utilisation de mélange d'extractants dans l'extraction liquide-liquide des ions métalliques avait reçu un développement significatif. Une augmentation de l'efficacité d'extraction a été observée, due à l'effet synergique [18]. Celui-ci, étudié dans les systèmes de

mélanges d'extractants, suggère la formation d'un complexe mixte contenant les deux extractants [19].

VI. 1. Définition

Soient E_{Ex1} et E_{Ex2} les coefficients de distribution d'un métal donné dans certaines conditions par les extractants Ex_1 et Ex_2 , il arrive que le coefficient de distribution obtenu par le mélange des extractants Ex_1 et Ex_2 dans les mêmes conditions, $E(Ex_1 + Ex_2)$ soit supérieur à la somme $E_{Ex1} + E_{Ex2}$: C'est ce qu'on appelle phénomène de synergie [20].

Ce phénomène de synergie est lié à l'apparition d'un complexe, comprenant l'espèce métallique et des molécules des deux extractants [19].

Si $E(Ex_1 + Ex_2)$ est inférieur à $E_{Ex1} + E_{Ex2}$, on parlera dans ce cas de synergie négative ou phénomène antagoniste.

En outre, l'effet synergique peut être quantifié aussi par le coefficient de synergie (S.C.) défini par l'équation 11 [9].

$$S.C. = \log \frac{E_{Ex1.Ex2}}{E_{Ex1} + E_{Ex2}} \quad (11)$$

VI.2. Système synergique

Selon la classification de Healy [21], basée sur la nature des deux extractants, on distingue six types de systèmes synergiques :

1. Extractant échangeur de cations / Extractant neutre.
2. Extractant échangeur de cations / Extractant échangeur d'anion.
3. Extractant échangeur d'anions / Extractant solvant.
4. Deux extractants échangeurs de cations.
5. Deux extractants échangeurs d'anions.
6. Deux extractants solvatants.

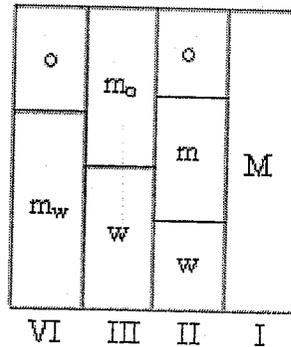
VII. Mise en évidence des équilibres d'extraction

La mise en oeuvre pratique de l'extraction liquide-liquide peut être réalisée de plusieurs façons différentes;

- Simple équilibre,
- extractions multiples (discontinu ou continu),

- Extraction par chromatographie, où la phase liquide mobile est une phase aqueuse et est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique absorbée par un support hydrophobe et poreux.

Dans l'extraction liquide-liquide plusieurs formes d'équilibres après extraction sont possibles. Il en existe quatre, qui ont été classées par Winsor [22].



o : phase organique

w : phase aqueuse

m : microémulsion

M : métal

Schéma 1. Classification de Winsor

I. Introduction

Le phosphore, son nom correspond bien à sa qualité la plus éclatante de produire la lumière dès qu'il est mis en contact de l'air. D'autre part, il est indispensable à toute forme de vie, sa découverte en 1699 par **Brandt** n'a pu manquer d'exciter un bien vif intérêt et de faire époque dans la science à cause de ses propriétés particulières et remarquables [23]. Le phosphore est plus rare et plus coûteux que les métalloïdes les plus largement utilisés dans l'industrie à savoir le soufre et l'azote [24].

De nos jours, la chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifiques. Elle est devenue une science à part entière. Sa technologie et ses applications scientifiques sont nombreuses, variées et en plein essor surtout durant ces dernières années. Ainsi, on peut citer quelques domaines d'applications : Biologie, agroalimentaire, énergie...etc.

Le phosphore est un élément du groupe (V_A) et de la troisième période, de numéro atomique 15, de structure électronique $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ et de masse atomique 28,0855. Son électronégativité est intermédiaire (2,1). Ses oxydes sont à fort caractère acide.

Une catégorie de dérivés du phosphore sont les composés organophosphorés, actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme: Huiles additives, insecticides, agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, agents complexant ou extractant [24-26].

L'American Chemical Society et la Royal Chemical society (Londre) ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (tableau 1). Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle (tableau 2).

Tableau 1. Principales familles de composés organophosphorés.

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	H_3P
Oxydes de phosphines	H_3PO_4
Phosphoranes	H_5P
Acides phosphoreux	$P(OH)_3$
Acides phosphineux	$PH_2(OH)$
Acides phosphiniques	$H_2(OH)P(O)$
Phosphoranes et esters phosphoriques	$(OH)_3P(O)$
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	$(H_2PO)_2(O)$
Acides phosphoniques	$H(OH)_2P(O)$

Tableau 2. Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus.

Composés	Formule générale	Exemples
Phosphines	PR_3	Tributylphosphine
Phosphites	$P(RO)_3$	Triéthylphosphite
Phosphonites	$PR(OR)_2$	Ethyl-diméthyl-phosphonite

II. Aperçu général sur les extractants organophosphorés

II.1. Introduction

Les organophosphorés sont les extractants sélectifs de métaux à l'échelle industrielle qui connaissent aujourd'hui un développement accentué [1,15,27]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés contenant des groupes alkyles ou aryles. Ils agissent par échange cationique (cas des extractants acides ; D2EHPA), par solvation (cas des extractants neutres ; TOPO et TBP) ou par chélation (cas de mélanges d'extractants acides et neutres) [20]. Ils possèdent de très intéressantes propriétés physiques et chimiques, et une grande stabilité thermique [28].

II.2. Classification

De la famille des composés organophosphorés, une catégorie très importante porte le nom d'extractants organophosphorés, utilisés dans de multiples applications industrielles comme dans l'extraction des métaux lourds, l'enrichissement de l'uranium, etc. Ils sont classés en famille, comme rapporté dans le tableau 3.

Tableau 3. Classification des extractants organophosphorés [1].

Classe	Nom chimique	Abréviation	Fabriquant	Utilisation
A) Extractants Solvatants				
1-Ester phosphorique	tributylphosphate	TBP	Mobil	U,Zr/Hf,Fe Terre rare
2-Ester phosphonique	di-butylbutyl phosphonate	DBBP	Daihachi Mobil	Thallium
B) Extractants acides				
1-Acides phosphoriques	Acide di(2-éthylhexyl) phosphorique	D2EHPA	Mobil Hoechst Daihachi	Uranium avec H ₃ PO ₄
	Acidedi-p-octylphenyl phosphorique	O.P.P.A	Mobil	U de H ₃ PO ₄
	Acidemono-2-éthyl hexylphosphorique	M2EHPA	Mobil Hoechst	Co/Ni,Zn,Be, Cu, In, Ger, V Terre rare
2-Acides phosphoniques	Acide 2-éthylhexyl phosphoniquemono-2-éthylhexyl ester	PC-88A SME 418 (RD577) P-507	Daihachi Shell Chinoise	Co/Ni, Terre rare, Zn, Ag, Ge, Mo, Nb, Ti, Zn
3-Acides phosphiniques	Acide di-2,4,4-triméthyl pentylphosphinique	Cyanex 272,302,301	Cyanamid	Co/Ni, Terre rare
	Acide di-éthylhexyl phosphinique	P-229, PIA-8	Chinoise	

II.3. Revue sur l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique

II 3.1. Introduction

L'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) est un acide phosphorique commercialement utilisé depuis l'année 1950 comme premier extractant de l'uranium à partir de ses minerais [1]. Il a été largement répandu dans l'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification des effluents liquides contenant divers métaux [1,29-33].

II.3.2. Propriétés physico-chimiques

Le D2EHPA est un liquide visqueux, transparent et incolore. Le tableau 4 résume quelques propriétés physiques de cet acide. Ce dernier est connu comme produit dangereux

car il cause de très graves brûlures de la peau et des muqueuses. C'est un agent très stable à des températures relativement basses ($\leq 60^{\circ}\text{C}$). Il peut être ainsi utilisé pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition [34].

Tableau 4. Propriétés physico-chimiques du D2EHPA [20,27].

Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322.43
Masse volumique à 25°C (g/ml)	0.976-0.977
Indice de réfraction à 25°C	1.4418
pKa (K_a : constante d'acidité)	1.72
Constante de dimérisation (K_d)	$5.01 \cdot 10^4$
Viscosité dynamique à 20°C (poise)	0.56
Température d'ébullition à 1 atm ($^{\circ}\text{C}$)	155
Point flash (méthode à capsule ouverte) ($^{\circ}\text{C}$)	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau à 20°C (% mas)	0.01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA à 20°C (% mas)	2.4

II.3.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes en formant des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [28,35]. Dans les solvants non polaires, le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure donnée par le schéma 2.

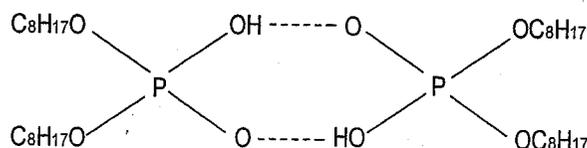


Schéma 2. Structure dimérique du D2EHPA

Dans les solvants polaires, tels les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du D2EHPA s'opposent à l'association des molécules de ce dernier, se trouvant ainsi sous forme de monomère. Le D2EHPA monomérique est beaucoup moins actif que sous forme dimérique dans l'extraction des métaux.

Par ailleurs, le D2EHPA est insoluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans les milieux aqueux ; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [36].

Une étude de spectroscopie infrarouge a montré que les interactions du D2EHPA avec l'eau engendrent la formation d'un dihydrate où les molécules d'eau sont coordonnées simultanément par leurs protons aux deux atomes d'oxygène de chaque groupe P(O)O et que l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ne forme pas de liaisons hydrogènes avec les protons d'autres molécules d'acides, comme c'est indiqué par le schéma 3 [37].

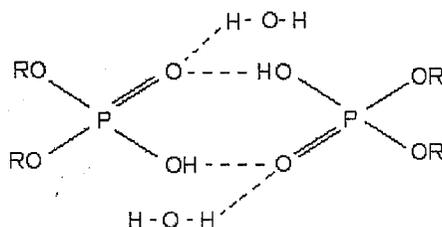


Schéma 3. Dimérisation du D2EHPA

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En général, la solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation importante de la concentration des sels et croît avec l'augmentation de la température [37].

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [34].

II.4. Revue sur l'oxyde de tri-n-octylphosphine

II.4.1. Introduction

L'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) se présente sous forme de cristaux blancs. C'est un produit très soluble dans plusieurs solvants organiques (cyclohexane, alcool, toluène, benzène et autres) du fait de ses substituants alkyls qui sont longs, mais par contre très peu soluble dans l'eau [1,38].

II.4.2. Propriétés physico-chimiques du TOPO

Le tableau 5 illustre quelques propriétés physiques du TOPO. Le tableau 6 donne, quant à lui, une idée sur les domaines de solubilité du TOPO dans le cyclohexane. De très légères élévations de la température augmentent visiblement sa solubilité dans le cyclohexane.

Tableau 5. Quelques propriétés physiques du TOPO [38].

Formule chimique	$(n \text{ C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$
Masse moléculaire	386,65g
Température d'ébullition	180 – 205°C à P = 1 atm
Solubilité dans le cyclohexane	35,6 g / 100 ml à 25°C

Tableau 6. Densités et solubilités des solutions saturées de TOPO-cyclohexane à différentes températures [39].

Températures (°C)	Masse volumique (g/ml)	Solubilité du TOPO	
		(g/l)	(mol/l)
6,5	0,771	81,42	0,210
11,0	0,791	164,90	0,425
25,0	0,806	356,1	0,922
35,0	0,798	360,8	0,933

Le TOPO est une substance stable qui ne subit aucune dégradation dans les milieux habituels d'extraction. Aucune décomposition chimique du TOPO n'est observée à température ambiante et cela même pour des temps de contact assez prolongés, et son recyclage est rarement requis. Les stabilités chimiques et thermiques intrinsèques du TOPO sont directement liées à la structure même de la molécule.

II.5. Revue sur le tri-n-butylphosphate (TBP)

II.5.1. Introduction

Le tri-n-butylphosphate (TBP) est un liquide incolore, d'aspect huileux, stable chimiquement, non volatile et non combustible à la température normale. Il ne réagit pas avec l'acide nitrique concentré, et peut être attaqué par l'eau (Hydrolyse). Le pouvoir extractant du TBP est dû principalement au groupement phosphoryle. Le TBP est considéré comme toxique car 5 ppm peuvent entraîner des irritations des yeux et des membranes de la muqueuse [1,40-42].

II.5.2. Propriétés physico-chimiques

Le TBP est miscible dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et dans la majorité des solvants organiques. Le TBP se dégrade par chauffage et en présence de certains acides comme le POCl_3 , donnant lieu à la formation d'autres composés organophosphorés.

Le TBP se décompose rapidement dans des réactions homogènes avec $\text{ZnO} \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pour des températures supérieures à 100°C, il se décompose en hydrocarbures insaturés et en acide phosphorique. Le TBP se décompose thermiquement en

formant 1,2% d'acide pendant 70 heures à 178°C et 8,4% en 2 heures à 240°C. La pyrolyse des phosphates d'alkyle donne lieu à la formation d'oléfines [43]. D'autres propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 7.

Tableau 7. Propriétés physico-chimiques du TBP [38,42].

Propriétés	Conditions	Valeurs
Formule chimique	-	(nC ₄ H ₉ O) ₃ P(O)
Masse molaire (g/mole)	-	266,32
Masse volumique (g/ml)	25°C	0,9727
Pression de vapeurs (atm)	114°C	0,8
Température de fusion	-	<-80°C
Indice de réfraction de la raie du sodium	25°C	1,42496
Température d'ébullition	1atm	289°C
Solubilité dans l'eau (% mas)	20°C	0,3
Tension de surface (dyne/cm ²)	20°C	27,55

III. Applications

L'hydrométallurgie et l'extraction des métaux et autres éléments lourds sont les domaines privilégiés d'applications du D2EHPA, TBP et du TOPO [1,5,6,12,44]. Ils sont aussi très utilisés dans l'extraction de l'uranium en milieu phosphorique [1,12]. Le TOPO et le TBP sont souvent employés comme agents additifs à effet de synergie pour améliorer le pouvoir extractant de l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique [3,9]. Parmi les agents extractants solvatants, le TOPO, par la multitude de ses utilisations, occupe une place importante.

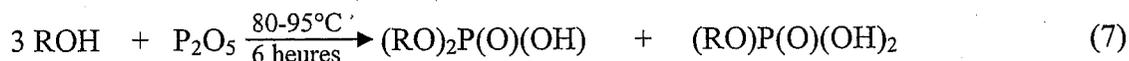
Outre les domaines de l'extraction, en général, et de l'hydrométallurgie, en particulier, le TOPO est également utilisé dans le domaine de l'analyse comme la chromatographie, la fluorimétrie et dans l'extraction liquide- solide (ELS) [17].

I. Méthodes de synthèse par voie classique

Il existe diverses méthodes de synthèse des acides dialkylphosphoriques dont certaines ont été appliquées à la préparation du D2EHPA. Les procédures de synthèse les plus utilisées sont basées généralement sur les réactions d'alcools avec les substances phosphoréactives, telles le pentoxyde de phosphore (P₂O₅), l'oxychlorure de phosphore (POCl₃), le trichlorure de phosphore (PCl₃) et le pentachlorure de phosphore (PCl₅). D'autres méthodes, utilisant des composés organophosphorés comme réactifs de départ, sont également appliquées, on cite : l'alkylation d'acides monoalkylphosphoriques, l'hydrolyse des tétraalkylpyrophosphates et la désalkylation des trialkylphosphates. Les principes des différents procédés de synthèse cités précédemment sont décrits succinctement dans ce qui suit.

I.1. Action d'alcools sur le pentoxyde de phosphore (P₂O₅)

L'action d'alcools sur l'anhydride phosphorique (pentoxyde de phosphore) offre une méthode simple pour la synthèse du D2EHPA et autres acides dialkylphosphoriques [8,45,46]. Elle est schématisée par la réaction 7.



Les principaux produits de cette réaction sont les acides mono- et dialkylphosphoriques, notamment le M2EHPA et le D2EHPA.

Le schéma réactionnel 7 ne décrit la réaction précitée que d'une manière globale. Il n'explique pas la formation des produits secondaires [47,48], présentés dans le tableau 8.

Tableau 8. Différents produits secondaires, formés lors de la réaction 7.

	-->	D2EHPA: [(RO) ₂ P(O)(OH)]	Acide di(2-éthylhexyl)phosphorique
	-->	M2EHPA: [(RO) ₂ P(O)(OH)]	Acide mono(2-éthylhexyl) phosphorique
(P ₂ O ₅) _n + ROH--	-->	H ₃ PO ₄ : [(HO) ₃ P(O)]	Acide orthophosphorique
	-->	>(O)P-O-P(O)<	Esters biphosphorylés
	-->	>(O)P-O-P(O)-O-P(O)<	Esters triphosphorylés

où R = CH₃(CH₂)₃CH(CH₂CH₃)CH₂-

Les quantités de produits finaux (D2EHPA, M2EHPA, H₃PO₄, T2EHP ; tétra-2-éthylhexylpyrophosphate) dépendent essentiellement de la température [47-50].

I.2. Méthodes de purification des dialkylphosphates

La purification des dialkylphosphates à partir de polypyroesters, acides; mono-, di-, tri phosphates et l'acide phosphorique se fait en premier lieu par hydrolyse acide afin d'obtenir un mélange de mono, di et tri-alkylphosphates [45,51,52]. Ce dernier est ajouté à un mélange d'acétone et de cyclohexane afin de séparer les deux phases immiscibles, l'une aqueuse (sel de M2EHPA) et l'autre organique (sels de D2EHPA et de T2EHP). Le D2EHPA est adsorbé sur une résine [53,54] et après distillation [55].

I.3. Techniques d'analyse des alkylphosphates

Les principales techniques utilisées dans l'identification des alkylphosphates sont celles rapportées dans le tableau 9.

Tableau 9. Techniques d'analyse utilisées dans l'identification des alkylphosphates.

Techniques utilisées	Réf
Spectrométrie RMN	[48,56]
RMN ¹ H	[56,57]
RMN ³¹ P	[48]
RMN ¹³ C	[58]
Spectrophotométrie IR	[51,59]
Spectrophotométrie UV-Visible	[47]
Chromatographie	
Phase gazeuse (CPG)	[60]
Phase liquide (CLHP)	[60,61]
Couche mince (CCM)	[62]
Spectrométrie de masse	[63]
Volumétrie	[64]

II. Méthodes de synthèse par voie d'irradiation micro-ondes

II.1. Les fours à micro- ondes

II.1.1. Introduction

La chimie sous chauffage par micro- ondes, en particulier dans la synthèse organique, se développe depuis quelques années. Le mode d'action des micro-ondes reste encore controversé. La question qui a été très vite posée à la suite des premières publications est la suivante:

Les micro-ondes apportent-ils une activation moléculaire spécifique qui pourrait accélérer les réactions chimiques [65] ?

Les premiers essais réalisés ne permettent pas d'établir des comparaisons avec les conditions classiques de synthèse. La réduction des temps de réaction observée n'a pas une grande signification. En l'état actuel, il semble qu'il fallait distinguer deux cas de figures:

- Réactions en absence de solvant:

On a deux procédés importants, soit sur support solide ou par transfert de phase.

- Si le solide est dissipatif, c'est à dire s'il s'échauffe sous micro-onde, une activation peut être attendue due aux points chauds à la surface du solide, ce qui accélère la réaction.
- Dans le cas d'un solide mauvais diélectriquement, les micro-ondes chauffent dans la masse ce qui simplifie les problèmes de transfert thermique.

Ces deux facteurs sont responsables des avantages que présentent les micro-ondes.

- Réaction en présence de solvant:

Une légère accélération des réactions peut parfois être observée. Dans ce chapitre, notre contribution permet, à partir de plusieurs exemples de synthèses organiques, de montrer un ensemble d'avantages induits par la présence d'un champ micro-ondes par rapport au chauffage traditionnel comme:

- La rapidité et la rentabilité des réactions,
- La pureté accrue des produits,
- La simplification et l'amélioration des procédés,

II.1.2. Avantages des micro-ondes

Les micro-ondes présentent l'avantage de chauffer à coeur instantanément dans toute la masse avec des vitesses de montée en température qui peut atteindre 10°C par seconde de façon homogène et sélective (seules les molécules polaires sont chauffées), la plupart des matériaux et notamment les mauvais conducteurs de chaleur.

C'est une technique qui peut se révéler excellente là où les autres modes de chauffage traditionnels, sont peu efficaces. Les micro-ondes constituent alors une solution séduisante et efficace pour de nombreuses applications [66,67]. On pourra y mettre à profit d'éventuels effets propres par rapport aux méthodes classiques:

- Rapidité: la réaction peut être réalisée en quelques secondes.
- Absence d'inertie: seul le produit est chauffé.
- Une meilleure homogénéité en température.
- Des rendements élevés des réactions.
- Facilité d'utilisation: régulation de puissance aisée, arrêts et mises en route instantanés.

II.2. Domaines d'applications

Les domaines où la synthèse au four à micro-onde est intéressante aussi bien en chimie organique ou organométallique sont:

- Les réactions nécessitant des niveaux thermiques élevés et (ou) des temps de réactions longs.
- Les réactions menant à des produits qui se décomposent par séjour prolongé à haute température.
- Les réactions équilibrées engendrant des molécules polaires volatiles (ex: H₂O) [68].

II.2.1. Types de réactions

L'exposition des matériaux aux micro-ondes conduit à des effets thermiques d'autant plus importants qu'on puisse avoir des modifications de structures, voir même donner lieu à des réactions spontanées de réduction ou d'oxydation [69].

Les éventuels effets propres au rayonnement peuvent être mis à profit pour effectuer des synthèses chimiques, telles:

1. Les réactions en présence de solvant

- Récipients en téflon fermés,
- Au reflux dans des fours modifiés.

2. Les réactions en absence de solvant

- Sur supports solides minéraux en "milieu sec"
- Catalyse par transfert de phase.

II.2.1.1. Réactions en présence de solvants

Il a été montré que les synthèses organiques peuvent être réalisées dans des fours domestiques moyennant d'opérer en vase clos dans des récipients en téflon transparent aux micro-ondes et résistant jusqu'à 250°C et à une pression de 80 atm [70]. La source de réchauffement résulte alors de l'interaction des micro-ondes avec les solvants polaires, les réactifs ou les complexes entre réactifs. Les avantages par rapport au chauffage traditionnel sont indéniables (voir tableau 10).

Tableau 10. Réaction de cycloaddition (4+2) des dérivés du glyoxal.

Conditions classiques	Conditions sous micro-ondes
DME, PhH, ZnCl ₂ 140°C, 4h, R = 0%	DME, PhH, ZnCl ₂ 600W, 5mn, R= 82%
DME, Eau 140°C, 8h, R= 54%	DME, Eau 600W, 15mn, R= 76%
GM, Sans solvant 140°C, 6h, R= 65%	GM, Sans solvant 72W, 10mn, R= 96%
GM, Eau 140°C, 3h, R= 82%	GM, Eau 72W, 8mn, R= 80%

avec :

R : Rendement de la réaction.

II.2.1.2. Réactions en absence de solvants

a. Intérêts

L'intérêt d'opérer sans solvant organique pour effectuer des réactions n'est plus à démontrer en ce qui concerne la réactivité, mais aussi parfois en matière de sélectivité [71]. Cette technique se révèle efficace et économique dans la mesure où :

- Elle évite l'emploi de solvant, avec tous les avantages qui en découlent en matière de coût, de sécurité et de facilité de mise en oeuvre.
- Les acides minéraux forts ; hydrochlorique (HCl) ou sulfurique (H₂SO₄), corrosifs et dangereux, peuvent être remplacés par des acides solides recyclables et peu coûteux (les argiles) [72], réglant ainsi les problèmes de manipulation et de rejets.
- Le chauffage traditionnel, par conduction ou convection, peut être substitué par une activation par les micro-ondes grâce à une meilleure homogénéité en température et des effets spécifiques dus au rayonnement.

b. Techniques de réaction

Trois types de conditions de réactions sans solvant peuvent être envisagés :

i- *Le simple mélange des réactifs sans solvant (pas de catalyseur et pas de support moyennant). Au moins un d'entre eux soit liquide. La réaction peut alors avoir lieu grâce à la solubilisation d'un solide dans un liquide ou grâce à l'absorption de liquide à la surface du solide.*

i.1. Alkylation d'anions soufrés

La synthèse des dithioacétals qui sont des produits très utilisés en synthèse organique est opérée en deux temps, dont le second, la méthylation du disulfate, nécessite une séparation délicate du produit mono- et di-méthylés [73].

ii. Les réactions sur supports solides en "milieu sec"

Les réactifs étant préalablement imprégnés sur des supports minéraux; ceux-ci peuvent être neutres et interviennent essentiellement grâce à leurs surfaces spécifiques élevées, telles les alumines, les silices et les argiles. Le fluorure de potassium imprégné sur l'alumine s'avère être un réactif supporté de choix pour réaliser des réactions dans des conditions basiques. Les montmorillonites modifiées commerciales K10 et KSF dont la fonction d'acidité H_0 de Hammett est voisine des acides nitriques et sulfuriques, sont des supports acides de choix [74-76].

II.2.2. Couplage micro-ondes et réactions sans solvants

Le couplage des techniques de réactions sans solvant et de l'exposition aux micro-ondes mène à une nouvelle méthodologie propre, économique et performante. Il en résulte des simplifications et des améliorations des procédés visant à les rendre moins polluant et plus sobre en énergie et matières premières.

a. Il est ainsi possible d'opérer en toute sécurité dans les fours domestiques, sous pression atmosphérique dans des récipients standard. Il convient également d'augmenter les quantités mises en jeu pour assurer une compatibilité entre la profondeur de pénétration dans la matière et la longueur d'onde du rayonnement. Ainsi de nombreuses synthèses organiques ont pu être réalisées dans de remarquables conditions expérimentales avec des rendements souvent améliorés dans des temps courts [77,78], voir tableau 11.

Tableau 11. Alkylation anionique par CTP (Catalyse par transfert de phase)

		Chauffage classique	Micro-ondes (600W)
n-oct Br	Alumine	5h, 85°C, R= 95%	90 sec, R= 99 %
	CTP	2h, 60°C, R= 98%	60 sec, = 99 %
n-oct Cl	CTP	2h, 85°C, R= 64%	60 sec, R= 98 %
n-oct I	CTP	6h, 85°C, R= 92%	120 sec, R= 92 %
n-C ₁₆ H ₃₃ Br	Alumine	20h, 85°C, R= 88%	75 sec, R= 95 %
	CTP	3h, 85°C, R= 98%	60 sec, R= 98 %

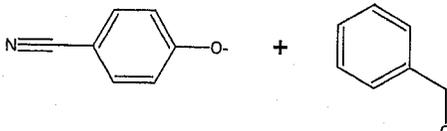
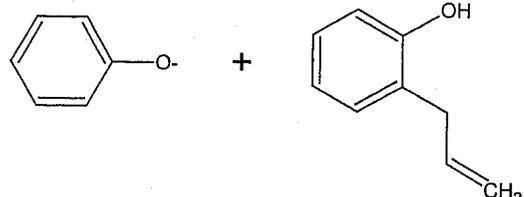
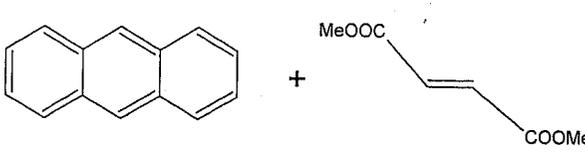
avec :

R : Rendement de la réaction

n-oct : Radical ; n-octyl

b. Exemples de quelques réactions, où il apparaît clairement des diminutions considérables des temps de réactions (tableau 12).

Tableau 12. Impact d'irradiations micro-ondes sur le rendement de synthèse de quelques réactions.

Réactions	Micro- ondes		chauffage	classique
	Temps	rendement	temps	rendement
- Estérification [79] PhCOOH + CH ₃ OH + H ₂ SO ₄ Catal	5 mn	76%	8h	74%
- Alkylation type SN2. 	4 mn	93%	10 h	89%
-Réarrangement de CLAISEN [80] 	6 mn	92%	6 h	85%
- Réaction de DIELS-ALDER [81] 	10 mn	87%	4 h	57%
- Substitution nucléophile aromatique	conditions thermiques plus douces	élevé	conditions thermiques plus élevées	bas

c. Synthèse d'acides mono-alkylphosphoriques (M2EHPA) et dialkylphosphoriques (D2EHPA) [8]. Le tableau 13, montre l'avantage de la synthèse du D2EHPA sous irradiation micro-onde, donnée par la réaction 8.

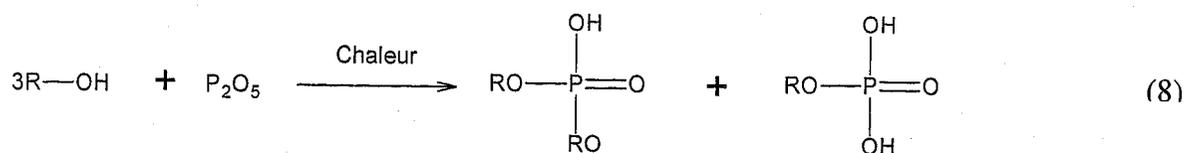


Tableau 13. Synthèse d'acides di et mono -alkylphosphoriques.

Modes	Synthèse Classique		Irradiation Micro-onde	
	D2EHPA	M2EHPA	D2EHPA	M2EHPA
Température (°C)	80	95	70-95	70-95
Temps	6 h	5h	4 mn	4mn
Rendement (mole de produit /mole deP ₂ O ₅)	0,8	1,0-1,6	1,5	1,8

Où : le rapport molaire ROH/ P₂O₅ est fixé à 4.

Pour d'autres exemples, il convient surtout de remarquer que les rendements de certaines réactions sont élevés sachant qu'elles sont quasi-impossible à être réalisées sous des conditions raisonnables suivant les méthodes classiques [82,83].

II.3. Conclusion

L'utilisation de la méthodologie micro-ondes en synthèse organique se traduit par des réactions propres et performantes à des temps réduits. Quand elle est couplée aux techniques de réactions sans solvant, elle conduit à de nettes améliorations et simplifications de procédés par rapport aux méthodes classiques. La plupart des réactions sont très efficaces et forte séduisantes en matière de coût et de protection de l'environnement.

Un point vital pour le développement ultérieur de cette méthodologie réside dans la mesure de la température et son asservissement (ce qui suppose une méthode de mesure peu coûteuse), celle-ci est indispensable pour des raisons de sécurité évidentes. Elle doit permettre en outre un bon contrôle des opérations en permettant d'imposer une température maximale tout en préservant la stabilité des produits en opérant à une température inférieure à leur décomposition.

I. Introduction

La technique classique pour la préparation d'échantillonnage des échantillons liquides, dans l'analyse organique est l'extraction liquide-liquide (ELL). Celle-ci, est fortement répandue surtout à l'échelle industrielle [84,85] malgré ses inconvénients tels que : large consommation de solvants purs, coût élevé pour l'acquisition et la disposition de ces solvants et en plus, plusieurs de ces méthodes classiques utilisent des solvants qui sont interdits par la législation environnementale en vigueur (produits chlorés et/ou fluorés).

En outre, l'ELL dans sa forme classique (emploi d'un réacteur de séparation ou un outil semblable) est difficile à la connexion directe avec les instruments analytiques.

L'extraction en phase solide (EPS) est une technique d'extraction plus moderne que celle de l'ELL [86,87]. Les espèces sont extraites à partir d'un échantillon aqueux sur un sorbant solide et par la suite éluées avec un solvant organique. Cette technique est mieux compatible avec la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) en phase inversée. Les quelques inconvénients de la technique d'EPS peuvent être identifiés comme rétention insuffisante des composés très polaires, sélectivité limitée et coûts élevés des matières sorbantes mises en jeu.

Une technique ascendante de celle de l'EPS, c'est la micro-extraction en phase solide (MEPS) [88,89], où les espèces sont sorbées sur une tige enrobée de silice fondue. Cette technique est facilement connectée au chromatographe en phase gazeuse (CPG). Par conséquent, ses applications sont peu différentes de celles de l'ELL ou l'EPS.

Pendant ces dernières années, un certain nombre de techniques d'extraction par membranes ont été suggérées comme alternative aux techniques précitées [90-97]. Les techniques de membranes peuvent fournir des avantages clairs par rapport aux autres techniques d'extraction comme l'ELL ou l'EPS, en particulier ; la sélectivité, la puissance d'enrichissement et le potentiel d'automatisation [98-101]. Ces nouvelles méthodes renferment deux grandes familles de techniques d'extractions par membranes. La famille de membranes poreuses et la famille de membranes non poreuses dont les **membranes liquides supportées (MLS)**.

Dans tous les types d'extraction avec membrane, celle-ci sépare la phase d'échantillon (souvent appelée solution d'alimentation) de la phase d'épuration. Les espèces traversent la membrane de l'alimentation vers l'épuration, le processus est appelé parfois une pertraction (extraction par perméabilité). Les techniques d'extraction par membrane peuvent être divisées en deux catégories principales, techniques de membrane poreuses et non poreuses.

II. Techniques d'extraction de membranes poreuses et non poreuses

Dans les techniques de membranes poreuses, les liquides sur chaque côté de la membrane sont connectés physiquement à travers les pores. Ces membranes sont utilisées dans la dialyse pour séparer les espèces de masse moléculaire faible à partir des composants de matrices de masse moléculaire grande, menant à un nettoyage efficace mais pas de discrimination entre les différentes petites molécules. La dialyse est fortement utilisée pour la concentration de protéine, dans la biochimie...etc. Des applications typiques comportent l'analyse des médicaments dans le plasma sanguin. Cette technique peu négligée a été revue récemment [102].

D'autres applications des techniques de membranes poreuses sont les micro-dialyses [103], largement utilisées dans la recherche en matière de neurologie pour le prélèvement « in vivo » et l'électrodialyse [102], où un champ électrique sur une membrane de dialyse favorise le transport sélectif des espèces chargées.

En outre, un nombre de techniques de micro et nanofiltration appartient au domaine de techniques de membranes poreuses. Cependant, les techniques de membranes poreuses ne sont pas strictement des techniques d'extraction.

Les techniques d'extraction de membranes les plus puissantes peuvent être développées en utilisant les membranes non poreuses. Une membrane non poreuse est une phase liquide ou solide (polymère) qui est placée entre deux autres phases, généralement liquide mais des fois gazeuse. Une de ces phases c'est l'échantillon qui va être traité (phase d'alimentation). Sur l'autre côté de la membrane est la phase d'épuration, où les espèces extraites sont collectées et transférées à l'instrument analytique. Cet arrangement permet à la chimie souple d'ELL d'être employée et prolongée, lequel peut fournir un nettoyage fortement efficace aussi bien que des facteurs d'enrichissements grands et une automation facile des réalisations techniques.

III. Techniques d'extraction de membranes non poreuses

Les techniques de membranes non poreuses listées dans le tableau 14, ont été décrites pour la préparation d'échantillonnage en chimie analytique.

Tableau 14. Vue globale de techniques d'extraction de membranes.

Nom	Abréviatiion	Phases			Réf
		Donneur	Membrane	accepteur	
Extraction par membrane liquide supportée	MLS	Aq	Org	Aq	[104]
Extraction liquide-liquide par membrane microporeuse	ELLMM	Aq /Org	Org	Org/Aq	[105]
Extraction par membrane polymérique	EMP	Aq/Org/Aq	Polymère	Aq/Aq/Org	[106]
Extraction par membrane avec une interface sorbante	EMIS	Gaz/Liq	Polymère	Gaz/Gaz	[107]

III.1. Techniques d'extraction par membranes liquides supportées (MLS)

Un type commun de format de phase de membrane liquide est la membrane liquide supportée (MLS). Ici, les pores d'un polymère hydrophobe poreux " membrane " sont remplis de liquide organique, qui est retenu par les forces capillaires. Ce liquide dans les pores fournit alors une phase séparée (bien que dispersé) entre la phase d'alimentation et celle d'épuration. Les solvants typiques dans ce contexte sont de longues chaînes hydrocarbonées comme le n-undecane, le kérosène, les composés plus polaires comme le di-héxylether, la tri-octylphosphate et d'autres. Avec de tels liquides, une membrane liquide peut être stable de quelques jours à quelques mois. En outre, une grande sélectivité peut être obtenue si l'extractant est spécifique ou très sélectif pour le corps dissous. En fait, chaque corps dissous nécessite son propre extractant. Ceci fait un choix très important mais aussi très difficile [100,108]. Différents additifs à la phase organique peuvent être employés en vue d'augmenter considérablement l'efficacité et la sélectivité de l'extraction, probablement avec une certaine diminution de vie de la membrane.

Cette technologie qui combine le processus d'extraction et d'épuration dans une seule opération, offre une alternative au procédé d'extraction liquide-liquide, due à leurs avantages tels que : la séparation et la concentration simultanée, la grande surface spécifique pour l'extraction et la basse consommation de solvants organiques. Ceci rend le processus moins coûteux et moins polluant [98, 99, 101,108,109].

L'extraction par MLS est chimiquement analogue à l'ELL, extraction à partir d'un échantillon aqueux vers un solvant organique, suivi "d'une extraction en arrière " c'est à dire ré-extraction des espèces dans la phase organique, dans un second lieu, à la phase aqueuse.

Une version de MLS emploie le gaz (air) comme phase de membrane, c.-à-d. les pores dans le support hydrophobe ne sont remplis d'aucun liquide. Ceci peut être employé pour l'extraction des composés volatils comme les amines [110,111].

L'utilisation de la MLS dans la préparation d'échantillon en chimie analytique a été suggérée par Audunsson [104] et le domaine a été revu plusieurs fois [91,92,95,97,112].

Il y a plusieurs exemples où l'extraction par MLS a été employée pour des séparations industrielles, par exemple l'extraction des ions métalliques [101,113,114] et des acides organiques [115,116] à partir des rejets liquides. En outre, l'extraction de grands poly-électrolytes comme lignosulfonates [117] et les protéines [118], ont été décrites.

Il y a d'autres manières pour mettre en ordre une extraction par membrane liquide triphasée. Par exemple, le liquide global dans les membranes semi-perméables. Ceci engendre des formes non supportées. Ces types s'appellent généralement les membranes liquides en bloc (MLB). Ce principe mène à un transfert de masse lent et aux longs temps d'extraction. L'extraction par membrane peut également être mise sous la forme d'une membrane liquide émulsion-émulsion (MLE) [114,119]. Celle-ci est utile pour l'enlèvement des espèces à partir de la solution d'alimentation, mais la récupération quantitative de l'extrait est difficile. Les techniques mentionnées ne sont donc pas employées dans la chimie analytique, mais intensivement dans des processus industriels et dans des études fondamentales d'extraction par membrane.

III.2. Techniques d'extraction liquide-liquide par membranes micro-poreuses (ELLMM)

Un système d'extraction par membrane biphasé avec une membrane poreuse (support) qui sépare une phase aqueuse et une phase organique s'appelle l'extraction liquide-liquide de membrane micro-poreuse (ELLMM) [105]. En principe il y a deux approches, avec une membrane poreuse hydrophobe ou hydrophile. En utilisant une membrane hydrophobe, le liquide organique remplit les pores et un contact direct entre les phases, est obtenu près de la surface de la membrane, où le transfert de masse interfacial a lieu. C'est un système de membrane liquide où la membrane liquide est le liquide organique dans les pores de la membrane poreuse (support), est analogue à la MLS. La membrane pourrait être aussi hydrophile, qui mènerait à une phase aqueuse dans les pores de membrane, mais ceci ne semble pas encore avoir été étudié pour des buts analytiques.

Dans l'ELLMM, pratiquement la même chimie extractive peut être obtenue avec l'ELL et il peut être observé comme une manière de performer l'ELL d'une façon continue et

instrumentale. Il y a d'autres manières plus compliquées pour la performance continue de l'ELL [120]. Celles-ci comportent typiquement le mélange des phases organiques et aqueuses dans un système d'écoulement, et séparer alors séquentiellement ces phases, cette dernière opération étant tout à fait critique.

III.3. Techniques d'extraction par membranes polymères (EMP)

En utilisant une membrane polymère, telle qu'une membrane en caoutchouc de silicone, au lieu d'un liquide supporté, le temps de vie de la membrane peut être considérablement augmenté. Un des inconvénients potentiels de l'extraction par MLS, est l'instabilité relative de la membrane liquide qui est de ce fait, déviée. Mais, ceci implique une composition fixe de la membrane, ainsi les possibilités pour le produit chimique accordant (par exemple l'application des agents) le processus d'extraction, sont réduites. Ceci limite particulièrement les possibilités d'extraction des espèces relativement polaires, d'où l'addition de divers ions divalents ou des générateurs de complexes à la membrane est impérative.

Plusieurs exemples de ceci sont énumérés ci-dessous. En outre, les membranes polymères mènent à des extractions plus lentes car les coefficients de diffusion sont plus grands en polymères que dans les liquides. D'autre part, la membrane est pratiquement insoluble dans la plupart des solvants, donc n'importe quelle combinaison des liquides aqueux et organiques peut être employée comme phases d'alimentation et d'épuration. L'application des membranes polymères a été décrite avec un aqueux comme emprisonnant et avec un solvant organique dans la phase d'épuration [106,121,122]. La dernière version se nomme parfois ELL de membrane-assistée [123], et peu semblable à ELLMM, avec le dispositif additionnel, la dissolution des espèces dans la membrane de polymère influencera le transfert de masse, menant à une extraction plus lente mais à un système plus stable.

III.4. Techniques d'extraction par membranes avec interfaces sorbantes (EMIS)

Afin de connecter l'extraction par membrane avec la chromatographie en phase gazeuse ; une phase gazeuse d'épuration est commode. Ceci est réalisé par la technique de EMSI [112,124]. La membrane est une fibre creuse polymérique, et les espèces sont extraites à partir du liquide environnant ou de l'échantillon gazeux (alimentation). La technique fonctionne mieux pour les composés volatiles et relativement non polaire. Un gaz à l'intérieur de la fibre creuse transporte les espèces dans un tube à sorbant froid où ils sont piégés. Les espèces sont thermiquement désorbées du sorbant et guidées au chromatographe en phase

gazeuse. Il y a également une possibilité d'employer une réaction catalytique pour piéger l'espèce extraite directement dans la phase gazeuse [125].

Dans l'installation typique d'instrument intégré, le gaz d'agent de chromatographie en phase gazeuse traverse la fibre de membrane et le piège de sorbant [124]. Il est également possible d'employer une technique semblable en différé avec le module d'extraction et le piège de sorbant, par exemple dans le domaine d'échantillonnage. Le piège de sorbant peut être plus tard relié à la chromatographie en phase gazeuse dont la désorption se fait dans une étape séparée. Des variantes différentes de ceci ont été récemment présentées et discutées [126,127].

IV. Théorie et principes de l'extraction par membrane liquide supportée (MLS)

Les membranes liquides supportées (MLS) ont trouvé leurs applications principales dans la technologie de séparation [114]. Leur utilisation pour la séparation et la récupération industrielle des métaux toxiques est largement étendue [128-134]. Leur efficacité est principalement due à l'utilisation des ionophores (transporteurs). Ces réactifs complexants dissous dans la membrane organique offrent l'avantage d'augmenter l'efficacité (des flux interfaciaux plus élevés) et la sélectivité du procédé de séparation. Celle-ci est réalisée par le *transport simple facilité* (phase d'alimentation contient une seule espèce chimique) qui est basé sur la diffusion du complexe (soluté-extractant) à travers la membrane jusqu'à la phase d'épuration où l'espèce chimique est libérée. La présence d'un extractant (transporteur) augmente la solubilité de l'espèce chimique dans la membrane liquide favorisant la vitesse de transfert. L'extractant a le rôle d'un catalyseur. Lorsque les concentrations dans les phases d'alimentation et d'épuration sont égales, le transfert s'arrête.

Lorsque la membrane contient un extractant acide, le transport du cation se fait par échange cation-proton. Les directions du flux du cation et de proton sont inversées (figure 1). L'échange cation-proton a lieu aux deux interfaces de la membrane.

Le transport couplé ou contre-transport (phase d'alimentation contient deux solutés qui sont capables de former un complexe dans la phase membranaire) est utilisé pour récupérer des métaux dans des effluents industriels et dans des eaux usées [1,3-6,10]. La force motrice du transfert est ici le gradient de pH entre la phase alimentation (pH élevé) et la phase d'épuration (pH faible).

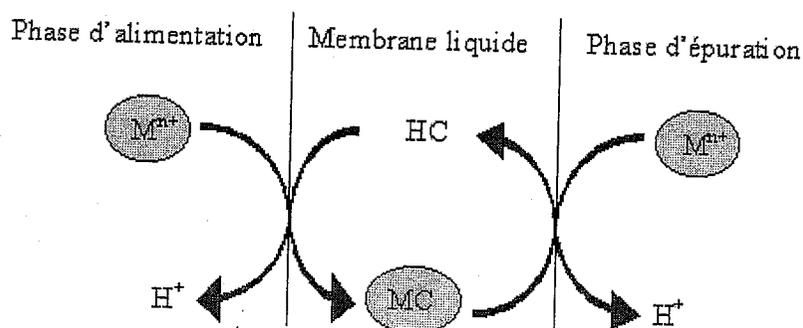


Figure 1: Description schématique de mécanisme de transport couplé pour la séparation d'ion métallique.

Si une paire d'ions de type $(M^{m+}; mX^-)$ se trouvant initialement dans la phase d'alimentation, diffuse jusqu'à la phase membranaire, elle sera complexée et extraite d'une façon réversible par l'extractant. Dans ce cas là, le *co-transport* (*co-transport couplé*) est observé.

Ce type de transport s'applique aux ligands neutres, le cation est accompagné par un anion (contre-ion). Le co-transport couplé est particulièrement intéressant lorsque la phase d'alimentation peut être chargée avec l'anion X^- . Ce dernier fourni par un sel M_nX_n dont le cation n'est pas reconnu par l'extractant. La force motrice du transport est alors la différence de concentration en X^- entre le compartiment d'alimentation et celui d'épuration. Le cation et l'anion migrent dans la même direction. Dans ces conditions, le transport de M sous forme de MX peut devenir quantitatif.

L'avantage principal des membranes liquides supportées par rapport à l'extraction liquide-liquide traditionnelle est que, le volume de la phase organique peut être considérablement diminué, offrant la possibilité d'employer les ligands chers. La petite épaisseur de MLS est commode, pour diminuer le temps requis pour le transport d'ions à l'intérieur de la membrane et pour augmenter ainsi l'efficacité de la séparation. En même temps, le petit rapport de volume des deux phases ($r = V_{org}/V_{aq}$) ainsi que d'autres facteurs, qui vont être revus par la suite, influent sur l'équilibre de partition des ions à extraire et par conséquent sur l'efficacité de séparation [135].

IV.1. Transfert de masse

Il y a plusieurs principes chimiques qui ont été employés pour l'extraction (MLS) à diverses classes de composés. Dans le tableau 15, quelques principes sont récapitulés, et ils seront discutés de manière assez détaillée par la suite.

Tableau 15. Vue schématique de différents principes chimiques de l'extraction et d'incarcération, utilisés pour l'extraction de MLS.

Espèce	Alimentation	Membrane	Epuration	Espèce transportée	Incarcération	Réf.
Perméabilité simple						
Acides	Acide	Org (+TOPO)	Basique	Neutre	Anions	[95,136]
Bases	Basique	Org	Acide	Neutre	Cations	[95]
Transport –agent (transporteur)						
Ions métalliques	8-hydroxy-quinoline	Org	DTPA	Complexes	Complexes chargés	[137]
Ions métalliques, Acides aminés	Acide, pH=3	D2EHPA	Acide, pH=0	Complexes	Transport en sens inverse de H ⁺	[138]
Acides aminés, Phosphonates et aminés	Basique	Tri-octylméthyl ammonium	Chlorure D'acide	Ions divalents	Cations	[139-141]
Incarcération immunologique						
Herbicides triazine	Neutre	Org	Anticorps Atrazine	Perméabilité	Immunologique (complexe antigène-anticorps)	[142]

IV.1.1. Perméabilité simple - acides et bases

La figure 2, montre le principe de la perméabilité simple dans l'extraction par MLS (et, en fait, aussi dans l'EMP), installation pour l'extraction des composés basiques, exemple amines. D'abord, le pH de l'échantillon est ajusté à une valeur suffisamment élevée, donc les amines ne sont pas chargées. Quand l'échantillon est pompé à travers la phase d'alimentation, les amines non chargées (B) sont divisées dans la phase organique de la membrane.

Pour obtenir un transport efficace des amines par incarceration, la phase d'épuration de l'autre côté de la membrane est remplie avec un tampon acide stagnant. Une molécule d'amine, qui a diffusé à travers la membrane organique est protonée immédiatement à l'interface membrane-phase d'épuration, ce qui l'empêche à rejoindre de nouveau la membrane. Le résultat est un transport des molécules d'amines de la phase d'alimentation à la phase d'épuration.

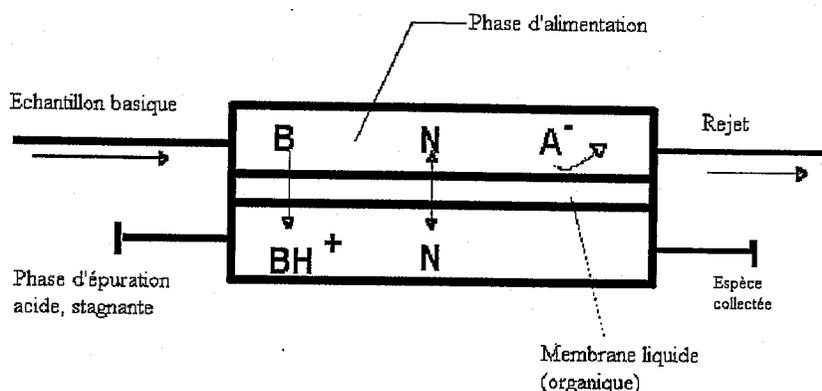


Figure 2. Description schématique du principe de MLS.

En se référant encore à la figure 2, il est clair que les composés acides (HA) seront chargés déjà dans la phase d'alimentation alcaline et donc vont être complètement exclus de la membrane. C'est réciproque pour les composés chargés de manière permanente. Les composés neutres (N) peuvent être extraits, mais ne seront pas piégés dans la phase d'épuration, donc la concentration dans la phase d'épuration n'excédera jamais celle dans la phase d'alimentation et aucun enrichissement n'est obtenu. De plus, les composés neutres hydrophiles seront très peu disposés à la partition dans la membrane, alors que les composés neutres hydrophobes pourraient s'accumuler dans la membrane mais ne continuent pas jusqu'à l'épuration. Les macromolécules chargées, comme les protéines seront rejetées et le taux d'extraction des macromolécules non chargées sera très bas dû à leurs bas coefficients de diffusion. En résumé, avec les conditions mentionnées, l'extraction de MLS sera fortement sélective pour de petites molécules basiques. Evidemment, les composés acides peuvent être extraient d'une manière semblable comme les amines en changeant les conditions de pH.

IV.1.2. Métaux – Transport – Agent (transporteur), Ions organiques

En additionnant par exemple des réactifs de paire d'ions ou des réactifs de chélation à la phase d'alimentation, les systèmes d'extraction de MLS pour différents composés chargés de manière permanente et des ions métalliques peuvent être conçus. De diverses molécules ou ions (agents) peuvent être incorporées dans la phase de membrane pour augmenter la sélectivité et le transfert de masse, aussi bien que les réactifs de piégeage dans la phase d'épuration empêchant les espèces à être extraites de nouveau dans la membrane. Comme exemple analytique, d'une addition d'un réactif à la phase d'alimentation, les métaux peuvent être extraits à partir des solutions contenant un ligand comme le 8-Hydroxyquinoline, qui forme des complexes extractibles avec plusieurs métaux [137], voir la figure 3a. Ce complexe

est transporté à travers la membrane d'une manière semblable comme décrit ci-dessus. L'espèce extraite peut être piégée dans la phase d'épuration par un autre ligand, exemple l'acide DTPA, formant un complexe plus fort et chargé.

Il y a plusieurs exemples sur l'addition d'un agent à la phase de membrane. L'agent commun qui a été utilisé pour les deux, extraction des métaux et des acides organiques est l'Aliquat-336 (chlorure de méthyltrioctylammonium). Celui-ci est un ion d'ammonium tertiaire, c.-à-d. chargé positivement d'une manière permanente dont la paire d'ions avec le chlorure, et il peut être ajouté à un solvant de membrane approprié. Pour les métaux, il a été utilisé pour l'extraction du Cu, Cd, Co, Zn [137]. L'addition des ions thiocyanate à la phase d'alimentation permet au complexe thiocyanate -métal chargé négativement à être formé dans l'alimentation. Il est extrait comme paire d'ions avec le cation Aliquat-336 dans la membrane, et par la suite, piégé dans la phase d'épuration, en utilisant le DTPA comme décrit ci-dessus et présenté dans la figure 3b.

Un système d'extraction semblable peut être employé pour l'extraction des acides organiques, particulièrement les acides aminés. Ces derniers ne peuvent pas être extraits par une perméabilité simple, car il n'y a aucun pH où les acides aminés ne sont pas chargés. Ils sont efficacement extraits avec l'Aliquat-336 à partir d'une solution basique, où l'acide aminé est négativement chargé [139]. Ceci est montré dans la figure 3a. Dans ce cas, un gradient des ions chlorure, de l'épuration à la phase d'alimentation fournit une force motrice pour l'extraction.

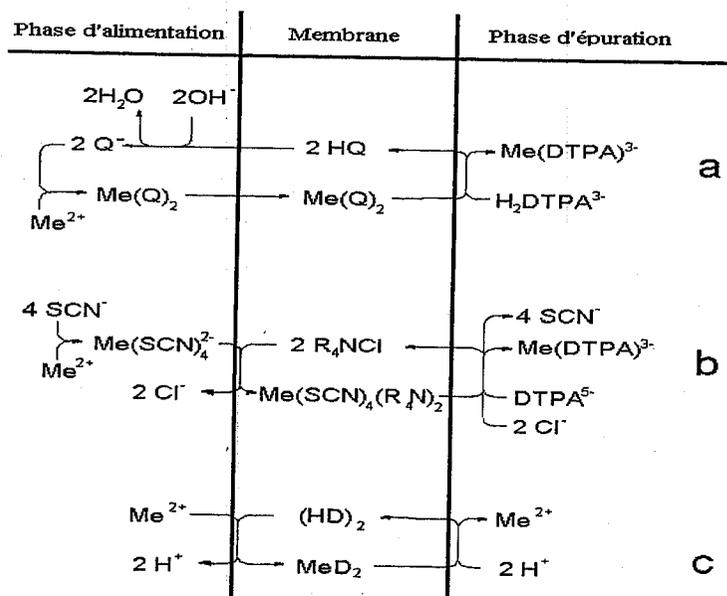


Figure 3. Mécanismes de l'extraction par membrane liquides pour les ions métalliques (Me).
Pour a, b, c, voir le texte.

Un autre extractant beaucoup utilisé est le D2EHPA. Il peut être employé pour l'extraction de nombreux ions métalliques [101,143], voir la figure 3c. L'extraction avec le D2EHPA est exécutée par la diffusion de l'ion métallique de la phase d'alimentation vers la membrane où il forme le complexe métallique. Alors, il sera ré-extrait dans la phase d'épuration, dû à un gradient de proton qui s'établi entre la phase d'épuration et la phase d'alimentation. Ceci, fournit une force motrice pour le transfert de masse [138], donc la phase d'épuration renferme plus d'acide que la phase d'alimentation, respectivement $\text{pH} \approx 1$ et $\text{pH} \approx 3$. La séparation de différentes espèces de chrome (ions chromium et chromate) a été exécuté par la combinaison de deux systèmes d'extraction, un fonctionnant avec le D2EHPA pour l'extraction de Cr^{3+} et l'autre avec l'Aliquat-336 pour les anions de chromate [144].

Une stratégie d'extraction de membrane avec paire d'ions a été aussi employée pour l'extraction des surfactants anioniques (anions d'acide sulfonique) [145].

Il y a un exemple d'un attachement covalent entre l'espèce et une additive de membrane, à savoir l'extraction du sucre et d'autres composés avec des groupes d'hydroxyles vicinaux par des réactifs de borate. Ce principe a été étudié particulièrement par **Smith** [146,147] mais il ne semble pas encore avoir été appliqué aux problèmes analytiques.

Un exemple final d'une phase de membrane additive est le TOPO. Celui-ci est connu pour former des liaisons hydrogène, de ce fait, il améliore l'extraction des composés relativement polaires (effet de synergie).

IV.1.3. Simulation mathématique (modélisation)

La cinétique est très différente en MLS où les deux étapes d'extraction se produisent simultanément. La cinétique de transfert de masse sera généralement plus efficace. La théorie générale de transfert de masse pour l'extraction de MLS a été décrite en détail [148], avec quelques aspects additionnels décrits plus récemment [149,150]. En bref, le transfert de masse à partir de l'alimentation à l'épuration est proportionnel à la différence de concentration, ΔC , dans la membrane (équation 12). Avec quelques simplifications (particulièrement liés aux effets d'activité à différentes concentrations ioniques) on a:

$$\Delta C = \alpha_D C_D - \alpha_A C_A \quad (12)$$

Où C_D et C_A sont respectivement les concentrations dans la phase d'alimentation et la phase d'épuration, α_D et α_A sont les fractions des espèces qui sont sous la forme extractible (non chargé) respectivement dans phases d'alimentation et d'épuration.

Typiquement, les conditions d'extraction sont telles que : α_D est proche de 1 et α_A a une valeur très petite. C_A est égal à zéro au début de l'extraction puis augmente pendant l'opération à des valeurs au-dessus de C_D . Le facteur d'enrichissement possible de la concentration est atteint quand ΔC atteint éventuellement le zéro. Ceci est peut être illustré par l'équation 13.

$$E_{e(\max)} = \left(\frac{C_A}{C_D} \right)_{\max} = \frac{\alpha_D}{\alpha_A} \quad (13)$$

Le taux donné par l'équation (13) dépend de plusieurs paramètres [148]. Il y a en principe deux cas différents: *Extraction de Membrane-contrôlée* et *Extraction de phase d'alimentation-contrôlée*. Si l'extraction est membrane- contrôlée, l'étape limitante de vitesse est la diffusion de l'espèce à travers la membrane, qui mène généralement à une extraction lente. D'autre part, avec un processus alimentation-contrôlée, la vitesse de transfert de masse est en général plus grand. Ici, elle est limitée par la diffusion dans la phase d'alimentation, donc la vitesse de transfert de masse dépend principalement du coefficient de diffusion dans la phase d'alimentation D_D , et des conditions d'écoulement de la phase d'alimentation. Si le coefficient de partition (K) entre la phase d'alimentation et la membrane est moins d'environ 1, l'extraction est en générale membrane-contrôlée, alors que le transfert de masse est principalement alimentation-contrôlée quand $K > 10$.

Autre que ceci, la valeur du coefficient de partition n'aura pas une grande influence sur l'efficacité de l'extraction bien que la vitesse de transfert de masse augmente lentement avec K . Comme ce dernier n'est pas impliqué dans l'équation 13, il ne va pas influencer le facteur d'enrichissement maximal, mais seulement la vitesse de transfert de masse. C'est contrairement aux conditions de l'ELL classique. De plus, il semble que les coefficients de partition assez grands ne sont pas favorables [150], donc le transfert d'espèce hors la membrane vers la phase d'épuration peut devenir probablement moins efficace.

L'efficacité d'extraction (E) est généralement exprimée comme la fraction de la quantité d'espèce entrée au système et de celle récupérée dans l'épuration (équation 14):

$$E = \frac{n_A}{n_I} \quad (14)$$

Où n_I et n_A sont respectivement le nombre de moles entrées pendant le temps d'extraction et ceux rassemblées dans l'épuration. Ce paramètre est analytiquement important et il n'est pas

identique à la récupération. Une approche à l'équation 14, est de formule suivante (équation 15).

$$E' = \frac{(n_I - n_w)}{n_I} \quad (15)$$

Où : n_w est le nombre de moles partant de la phase d'alimentation. Evidemment, l'équation 14 indique ainsi combien de quantité de matière entrée, est récupérée dans l'accepteur, alors que l'équation 15, mesure combien est enlevée de la phase d'alimentation. Nous pouvons définir la récupération (R) comme suit (équation 16).

$$R = \frac{E}{E'} \quad (16)$$

* $E = E'$, la récupération est de 100% et aucune espèce n'est perdue dans le processus.

* $E < E'$, quelques espèces ont été adsorbées autrement dans l'appareil ou dans la membrane.

C'est l'effet de mémoire, qui est discuté dans nombreux cas [136,145,151], et constitue une limitation de l'extraction de MLS. Dans la pratique, le problème peut être surmonté par la conception prudente des conditions expérimentales. Ceci est aussi lié aux effets nuisibles si les coefficients de partition sont trop élevés.

IV.2. Influence de la température

L'influence de la température sur l'extraction de MLS n'a pas été profondément étudiée. Dans une seule étude systématique [152], l'influence de la température sur la perméabilité à travers la MLS, a été mesurée avec quelques phénols dans l'intervalle 0°-50°C, observant approximativement un changement de trois fois la vitesse de perméabilité sur cet intervalle de température. Pour plusieurs raisons, elle ne peut pas assurer l'efficacité d'extraction. Par exemple, les expériences mesurent seulement le transport de membrane-contrôlée, alors que le mécanisme alimentation-contrôlée domine généralement dans la pratique. Si les conditions dans une expérience pratique sont telles que : L'efficacité d'extraction est grande (c.-à-d. grand K et bas débit), une augmentation triple de K influence à peine le résultat, alors qu'une augmentation triple de D_D , a un effet considérable et ces effets sont plus petits quand E est près de 100%.

Il y a quelques observations concernant l'influence de la température sur l'extraction des phénoxyacides à partir d'eau naturelle [153]. Entre 5°C et 20°C, aucune différence significative dans l'efficacité d'extraction n'a été observée dans les travaux antérieurs. Il est évident qu'il restera plus à faire dans ce domaine.

IV.3. Incarcération d'espèces

A partir des équations 13 et 14, on remarque que, pour une extraction efficace par MLS, les espèces extractibles neutres devront être formées dans la phase d'alimentation (ou à l'interface alimentation-membrane) ainsi α_D est pratiquement d'une unité. Puis, ces espèces devront avoir un bon déplacement à travers la membrane et dans la phase d'épuration, où elles vont être transformées en espèces non extractibles, c.-à-d. α_A devrait être proche de zéro. Cette transformation se nomme incarceration et il peut être réalisé par plusieurs manières chimiques.

IV.3.1. Incarcération direct

S'il y a un pH suffisamment bas dans la phase d'épuration, ceci constitue une incarceration efficace car les espèces ne vont pas être extraites. Les valeurs α_A qui sont obtenues sont calculées facilement. Pour une espèce monoprotonée, la fraction α_A des espèces non-ionisées dans la phase d'épuration est donnée par l'équation 17.

$$\alpha_A = \frac{K_A}{pH + K_A} \quad (17)$$

K_A est la constante de dissociation de l'espèce correspondante.

IV.3.2. Incarcération indirect

Il y a de nombreux systèmes de MLS où le transport est conduit par la formation des espèces chargées non-extractibles en raison d'un gradient de pH ou de l'addition d'un réactif pour la formation d'une paire d'ions.

Dans l'application du D2EHPA pour l'extraction de divers composés cationiques (ions métalliques, acides aminés, amines ; voir la figure 3c), le transport est conduit par un gradient de pH, pourvu qu'un excès de protons dans la phase d'épuration diffère de celui de la phase d'alimentation. L'anion du D2EHPA est alors protoné, c'est pourquoi l'ion métallique est libéré et son retour de l'épuration à l'alimentation est facile. C'est exemple d'un mécanisme de contre transport où l'espèce transportée reste sous la même forme (non-extractible en soi) dans les deux côtés de la membrane. Une situation semblable est rencontrée quand les anions sont extraits au moyen d'Aliquat-336 (figure 3b). Ici, un gradient de contre-ions de la phase d'épuration à la phase d'alimentation, est rencontré aussi dans le mécanisme de contre-transport. Dans ces cas, une incarceration direct contribue aussi au transfert de masse (par l'emploi de DTPA ; figure 3b).

IV.3.3. Incarcération immunologique

L'utilisation des anticorps solubles dans la phase d'épuration peut piéger sélectivement les espèces comme des complexes d'anticorps antigènes (MLS Immunisée).

IV.4. Influence de l'hydrophobicité des espèces

Selon la modélisation [148] du processus d'extraction de MLS discuté ci-dessus dans la section IV.1.3, les sources principales de résistance au transfert de masse sont la diffusion à travers la phase d'alimentation et la diffusion à travers la membrane. Avec un processus d'extraction "alimentation-contrôlée", le transfert de masse d'extraction augmente régulièrement avec l'augmentation de K . Ceci fournit une explication facile pourquoi l'efficacité d'extraction augmente typiquement avec K , jusqu'à un certain niveau. Cependant, avec des valeurs très grandes de K , les efficacités d'extraction sont fréquemment observées à diminuer, et cet effet ne peut pas être expliqué avec la théorie existante de la cinétique de transfert de masse.

Pour des composés avec haute hydrophobicité seulement une fraction est par la suite transportée à l'épuration, où elle est récupérée. C'est une illustration du nommé "effet de mémoire", une faible récupération selon l'équation 16. Il est clair que la technique de MLS est mieux applicable aux composés avec une hydrophobicité modérée.

IV.5. Influence de débit d'échantillon

L'efficacité d'extraction dépend du débit d'échantillon (pompage de la phase d'alimentation) et d'autres paramètres physiques. Ceci est donné par l'équation 18, appliquée dans le cas des modules de MLS [124,148].

$$E = 1 - \exp \left[\frac{3 \cdot D_D}{\pi \cdot h_D \cdot \alpha_D \cdot K \cdot k_M} \ln \left(1 + \alpha_D \cdot K \cdot k_M \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot h_D}{3 \cdot D_D \cdot \phi}} \right) - \sqrt{\frac{6 \cdot D_D}{\pi \cdot h_D \cdot \phi}} \right] \quad (18)$$

L'efficacité d'extraction est une fonction des trois paramètres indépendants: ϕ , D_D/h_D et $\alpha_D \cdot K \cdot k_M$, où $\phi = F_D / (L \cdot w)$.

F_D est le débit de pompage de la phase d'alimentation,

L et w sont respectivement la longueur et la largeur du canal de la phase d'alimentation.

Notons que ϕ n'est pas la vitesse linéaire, mais l'écoulement volumétrique réparti par l'aire de surface libre de la membrane.

Le paramètre D_D/h_D caractérise le transfert de masse dans la phase d'alimentation (D_D est le coefficient de diffusion dans la phase d'alimentation et h_D est la taille du canal de la phase d'alimentation).

$\alpha_D \cdot K \cdot k_M$ caractérise les procédés de transfert de masse dans la membrane. Le coefficient de transfert de masse membranaire k_M est proportionnel à D_M/h_M où D_M est le coefficient de diffusion dans la membrane et h_M est l'épaisseur de la membrane.

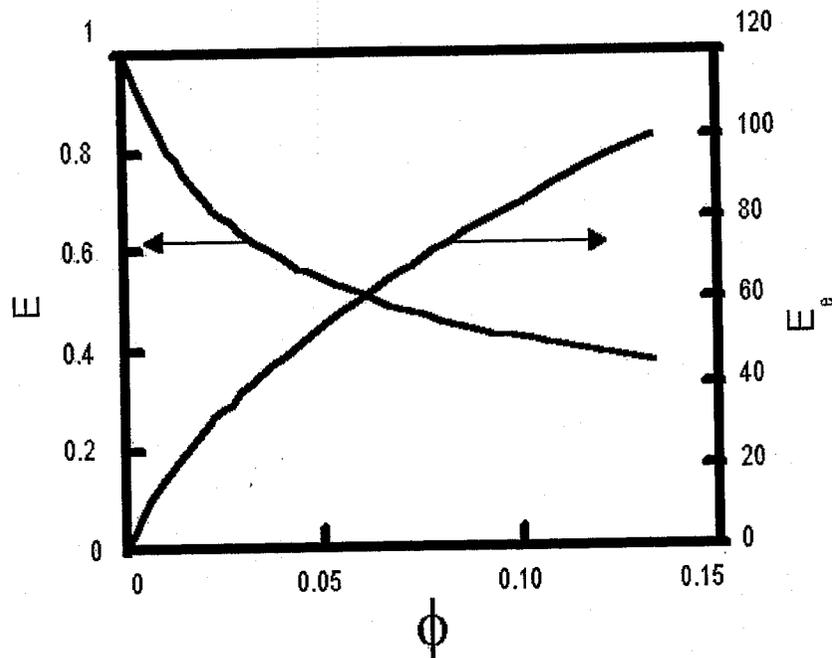


Figure 4. Efficacité d'extraction (E) et facteur d'enrichissement (E_e) (unités arbitraires) en fonction de paramètre de débit (ϕ), (voir le texte)

De l'équation 18 et de la figure 4, on observe que si l'efficacité d'extraction tend vers l'unité le débit tend vers zéro. Par conséquent, les extractions les plus efficaces sont obtenues à de bas débits de pompage d'échantillon, à mesure qu'un bas débit de pompage d'échantillon augmente le temps de séjour d'une espèce dans le canal de la phase d'alimentation. Cependant, dans la pratique le temps est une question importante, et il est donc plus approprié de maximiser le facteur d'enrichissement c.-à-d. la quantité d'espèce accumulée dans la phase d'épuration pendant un temps donné plutôt que de maximiser l'efficacité d'extraction. Le facteur d'enrichissement est lié à l'efficacité d'extraction par l'équation 19.

$$E_e = E \cdot \left(\frac{V_s}{V_a} \right) = E \cdot \left(\frac{F_D \cdot t}{V_A} \right) \quad (19)$$

avec : V_s et V_A sont respectivement les volumes de l'échantillon et de la phase d'épuration.

t : temps d'enrichissement.

Quand le débit de pompage d'échantillon augmente, E diminue comme montré ci-dessus, mais ceci est compensé par l'augmentation de la quantité d'espèce étant entrée dans le système, donc le facteur d'enrichissement augmente typiquement avec le débit d'échantillon pendant un temps donné (figure 4). D'autre part, un débit élevé va consommer un grand volume de l'échantillon, ceci ne pose pas généralement de problèmes pour l'extraction à partir des échantillons environnementaux (par exemple eaux de rivières). Si le volume de l'échantillon disponible est limité (par exemple les échantillons biologiques), l'extraction pourrait être mieux exécutée au bas débit pour maximiser l'efficacité d'extraction.

IV.6. Enrichissement en concentration

Avec l'extraction par MLS, des facteurs d'enrichissement très élevés peuvent être obtenus par rapport à l'extraction liquide-liquide. L'équation 13, décrit le facteur d'enrichissement maximum. Avec une connaissance des valeurs appropriées de pK_a , les équations 13 et 17 donnent des estimations théoriques sur les facteurs d'enrichissement pour les composés acides et basiques.

Pour l'analyse ultra trace, les facteurs d'enrichissement très élevés peuvent être obtenus en principe en réalisant des valeurs très basses de α_A par une réaction de piégeage efficace. Ceci est la base de la recommandation que le pH dans la phase d'épuration sera 3,3 unités au-dessous du pK_a pour les espèces basiques et également pour d'autres types d'espèces [148].

IV.7. Sélectivité

Le terme de sélectivité peut signifier deux choses légèrement différentes dans le contexte actuel de la préparation d'échantillon de petites molécules dans les matrices biologiques et environnementales. La première considération est la discrimination entre différentes petites molécules et la seconde est la discrimination entre petites et grandes molécules, généralement dans l'objectif d'éliminer les grandes molécules et récupérer les petites. Donc, il est évident qu'il y aurait un grand nombre de possibilités pour accorder les procédés de transport membranaire. Il est également clair que pour plusieurs raisons, généralement les macromolécules, ne seraient pas extraites du tout par MLS. Plusieurs macromolécules biologiques (protéines, peptides,...etc.) sont chargées dans la plupart des conditions et donc non extractibles. Une situation similaire existe avec les composés humiques, présents dans les échantillons environnementaux (par exemple l'eau). Bien sûr les macromolécules non chargées complètement existent aussi, mais néanmoins, ces composés

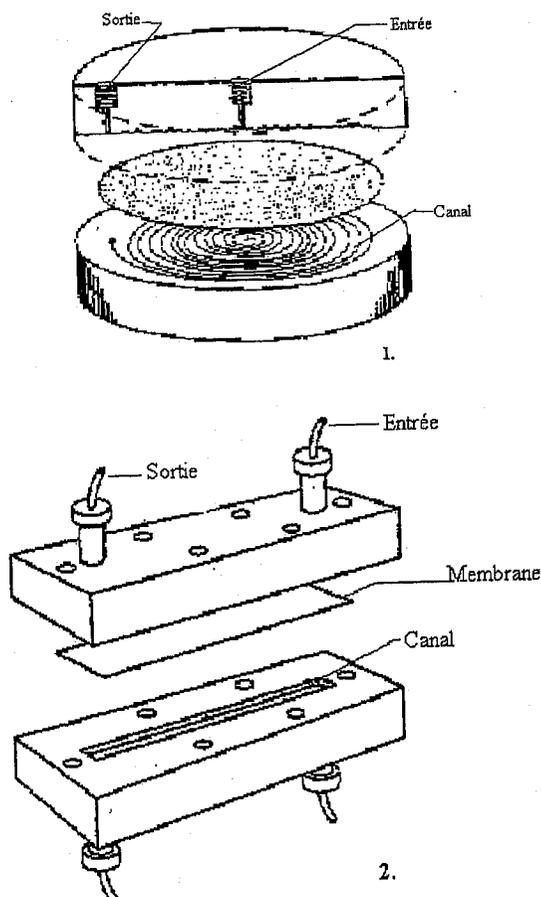
ont du fait de leurs tailles, des propriétés de transport, qui rendent leur transport à travers un MLS excessivement lent [125,126].

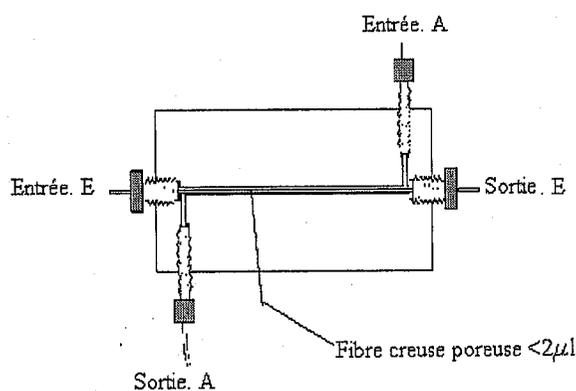
V. Appareils d'extraction par membrane liquide supportée

Quelques unités ou contacteurs typiques d'extraction par membrane liquide sont montrés dans la figure 5. Elles sont faites de deux blocs de matériau inerte avec une rainure creusée dans chacun de ces deux blocs. Après avoir maintenu les blocs ensemble avec une membrane entre eux, les canaux d'écoulement (alimentation et épuration) sont formés de chaque côté de la membrane. Les volumes des canaux sont dans la gamme de 10 – 1000 μ l.

Un autre type d'unité de membrane est basé sur une membrane de fibre creuse. L'intérieur de la fibre est sa phase d'épuration et le volume annulaire entre l'extérieur de la fibre et l'intérieur d'un tube entourant forme la phase d'alimentation. De telles unités peuvent être faites avec des volumes de canal aussi petits que 1 μ l [154].

Ces types d'unités de membrane sont en principe applicables à toutes les versions d'extraction par membrane pour la préparation d'échantillon analytique ou l'échantillonnage.





3.

Figure 5. Unités de membrane pour l'extraction par membrane liquide.

1. Module de membrane, plat avec un volume de canal de 1ml.
2. Module de membrane, plat avec un volume de canal de 10 μ l.
3. Module de fibre creuse avec un volume de canal d'épuration de 1,3 μ l.

VI. Applications

VI.1. Analyse biomédicale

Les techniques d'extraction par membrane ont été appliquées à la détermination de divers composés, principalement les médicaments mais également d'autres composés, dans les fluides biologiques (plasma sanguin, urine...etc.). Dans ces applications, la sélectivité est cruciale aussi bien que la possibilité d'automation. Le secteur est récent [94,112], et est récapitulé ici dans le tableau 16.

VI.2. Analyse environnementale

La détermination des polluants et des composés naturels dans les eaux naturelles et d'autres matrices environnementales, exige deux conditions, des facteurs d'enrichissement élevés pour des composés de basses concentrations, et la sélectivité pour distinguer la différence (exemple : les composés humiques). Comme vu ci-dessus les différentes techniques d'extraction par membrane peuvent fournir ces caractéristiques et il y a de nombreuses applications d'extraction par membrane dans ce domaine important de l'analyse pratique, comme énuméré dans le tableau 17.

Tableau 16. Applications des extractions par membrane à des échantillons biologiques.

Espèces	Matrices	Technique de membrane	Instrument Analytique	Réf
Amines aliphatiques	Urine	MLS	CPG	[155]
Acides aliphatiques	Engrais	MLS	CPG	[156]
Amines aliphatiques	Plasma sanguin	MLS	CPG	[157]
Amperozide	Plasma sanguin	MLS	CLHP	[126]
Bambuterol	Plasma sanguin	MLS	EC	[154,158,159]
Bambuterol	Plasma sanguin	MLS	CLHP-EC	[160]
Diprivane (Propofol)	Urine	MLS	CLHP	[161]
Phénols	Plasma sanguin	MLS	Biocapteur- CLHP	[162]
Plomb	Urine	MLS	SAA	[143]
Plomb	Urine	MLS	SAP	[163]
Anesthésique local	Plasma sanguin	MLS	CPG	[105]
Anesthésique local	Plasma sanguin	ELLMM	CPG	[164]
Amphétamine	Plasma sanguin, urine	3MEPL (MELL)	EC	[165]
Amphétamines, benzodiazepines, Naproxène, Citaloprame	Plasma sanguin, urine	2MEPL, 3MEPL	CLHP, CPG, EC	[166]
Benzodiazepines	Plasma sanguin, urine	2MEPL	CPG	[167]
Ibuprofène, naproxène, ketoprofène	Urine	3MEPL	EC	[168]
Métabolismes de Ropivacaine	Urine	MLS	CLHP	[169]
Citaloprame et métabolismes	Plasma sanguin	3MEPL	EC	[170]
Amphétamines	Sanguin, urine	3MEPL	FIA-SM/SM	[171]
Esters organo-phosphate	Plasma sanguin	ELLMM	CPG-SM	[172]
Médicament Sulfonyluré	Plasma sanguin	EMP	CLHP-SM/SM	[173]
Amphétamine	Urine	MLS	CLHP	[174]
Anthelminthiques de Benzimidazole	Urine, tissu, lait	MLS	CLHP, CLHP-SM	[175]

Tableau 17. Applications des extractions par membrane dans l'analyse environnementale.

Espèces	Matrices	Technique de membrane	Instrument Analytique	Réf
Acides phénoxy	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[153,176,177]
Organiques chlorés	Eaux	EMP	CPG	[178]
Herbicides sulfonylurés	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[179,180]
Amines aliphatiques	Air	MLS	CPG	[110,181]
Organiques non chargés	Eaux	EMP	CPG	[122]
Acides carboxyliques	Air	MLS	CI	[182]
Cu	Eaux naturelles	MLS	SAA	[183]
Cu, Cd, Co, Ni, Zn	Eaux naturelles	MLS	SAA	[137]
Phénoliques	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[184]
Phénoliques	Solutions nutritives	MLS	CLHP	[151]
Acides carboxyliques	Liquides du sol	MLS	CI	[185,186]
Herbicides triazines	Eaux naturelles	ELLMM	FIA	[187]
Surfactants anioniques	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[147]
Anilines	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[188]
Cu, Pb, Cd	Eaux naturelles	MLS	SAA	[101,189]
Zn, Ni, Co, Mn	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[190]
Acides carboxyliques	Air	MLS	CI	[191]
Herbicides triazines	Eaux naturelles	MLS	CLHP	[125,192-196]
Cr (spéciation)	Eaux naturelles	MLS	SAA	[144]
Composés organo-étains	Eaux naturelles	ELLMM	CPG-SM	[197]
Surfactants cationiques	Eaux naturelles	ELLMM	CLHP	[198]
Métabolismes et méthylthiophanate	Eaux naturelles	MLS, ELLMM	CLHP	[199]
Vinclozoline	Eaux naturelles	ELLMM	CLHP	[200]
Organiques semi-volatiles	Eaux	EMP	CLHP	[201]

VI.3. Analyse industrielle et alimentaire

En plus des applications bio-analytiques et environnementales de l'extraction par membrane, dont récapitulées respectivement dans les tableaux 16 et 17, il y a un certain nombre d'applications dans d'autres domaines de l'analyse chimique. Principalement, concernant des substances alimentaires et divers pétroles et carburants. Ils sont récapitulés dans le tableau 18.

Tableau 18. Diverses applications d'extraction par membrane dans l'analyse chimique

Espèces	Matrices	Techniques de membrane	Instrument analytique	Réf
Phénols	Kerosène, naphthalène	EMP	FIA	[202]
Herbicides triazines	Pétrole de cuisson	ELLMM	FIA, CLHP	[203]
Phénols	Pétrole brut	EMP	CLHP	[204]
Phénols	Gasoline, Kerosène	EMP	CLHP	[205]
Phénols	Carburants (combustibles), pétrole brut	EMP	CLHP	[206]
Vitamine E	Beurre	EMP	CLHP	[207]
Nicotine	Tabac	MLS	UV	[208]
Caffeine	Café, Thé	MLS	UV	[209]
Pesticides	Œufs	EMP	CLHP	[210]
Vanilline	Différents aliments	MLS	Ampérométrie	[211]
Surfactants anioniques	Détergants	ELLMM	FIA	[212]
Phénols	Pétrole de pyrolyse	ELLMM	CLHP	[127]

I. Introduction

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantité très faible. La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement " lourds " (le zinc), tandis que d'autres éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation éléments en traces métalliques (ETM) ou par extension (éléments traces).

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge,...etc. Ceux qui sont liés à notre étude sont le Cd, Pb, Cu, Ni, Co et Fe.

II. Aspects théoriques sur le fer

Le fer est un élément métallique de symbole Fe ; il appartient au groupe (VIII B) de la classification périodique des éléments. Le fer est parmi les dix métaux les plus abondants dans l'univers (34,6% de la croûte terrestre). Découvert et utilisé depuis la préhistoire, il apparaît vers environ 4000 ans avant J.C. Le fer est une part importante de l'hémoglobine (l'agent colorant rouge du sang qui transporte l'oxygène dans notre corps). Il peut causer des conjonctivites, des problèmes de rétines s'il est en contact et reste dans les tissus. L'inhalation des concentrations excessives d'oxyde de fer peut augmenter le risque de développement de cancer du poumon.

Le fer est le plus utilisé parmi tous les métaux, comportant 95% de tout le tonnage en métal produit dans le monde entier. Ses avantages (coût bas et haute résistance) font de lui un matériau indispensable dans plusieurs applications industrielles (automobiles, coques des navires, bâtiments,...etc.).

L'état d'oxydation du fer peut aller de -2 au +6, passant par un nombre d'oxydation commun minimum égal à 0, et un nombre commun d'oxydation maximum égal à +3. Cette propriété lui permet de former plusieurs complexes métalliques et oxydes pour différents états

d'oxydation. Les ions ferreux (Fe^{2+}) et ferrique (Fe^{3+}) sont très communs tandis que l'état +4 n'est stabilisé que dans quelques enzymes (peroxydases). Fe^{6+} est aussi connu, si rare, dans le ferrate du potassium. Le carbide de fer (Fe_3C) est connu comme la cémentite. Le fer possède 33 isotopes dont cinq stables : ^{54}Fe (5,84%), ^{56}Fe (91,75%), ^{57}Fe (2,2%), ^{58}Fe (0,28%). Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 19 [213].

III. Aspects théoriques sur le cobalt

Le cobalt est un élément métallique de symbole Co ; il appartient au groupe (VIII B) de la classification périodique des éléments. Il a été découvert par **Brandt** vers 1735. C'est un métal gris qui cristallise dans un système cubique ou hexagonal.

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement dans : l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux.

Le cobalt présente certains bienfaits pour l'homme, c'est un des composants de la vitamine B12. Il est utilisé aussi pour traiter l'anémie chez les femmes enceintes car il stimule la production des globules rouges. Cependant, des concentrations trop importantes de cobalt peuvent être nocives. La respiration de concentrations trop importantes de cobalt peut provoquer des problèmes pulmonaires, tels l'asthme ou la pneumonie.

Les états d'oxydation communs du Co incluent +2 et +3, l'état +1 est aussi observé. Dû à ces états d'oxydation, il possède un nombre abondant de composés. Les oxydes sont antiferromagnétiques à basse température (CoO ; 291 K, Co_3O_4 ; 40 K)

Les isotopes radioactifs du cobalt ne sont pas présents naturellement dans l'environnement, mais ils sont rejetés lors d'opérations dans les centrales nucléaires et lors d'accidents nucléaires. Etant donné qu'ils ont des temps de demi-vie relativement courts, ils ne sont pas particulièrement dangereux, mais leurs effets sur la santé peuvent entraîner la stérilité, la chute de cheveux, des vomissements, des saignements, des diarrhées, le coma et même la mort. Ces radiations sont parfois utilisées chez les patients souffrant d'un cancer pour détruire la tumeur.

Il possède 35 isotopes, parmi eux il y a un qui est stable, c'est le ^{59}Co . Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 19 [213].

IV. Aspects théoriques sur le nickel

Le nickel est un élément métallique de symbole Ni ; il appartient au groupe (VIII B) de la classification périodique des éléments. Il fait parti des éléments du bloc "d" appelés

couramment les éléments de transition. Il a été découvert par le chimiste **Alex Cronstedt** en 1751 [214]. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites.

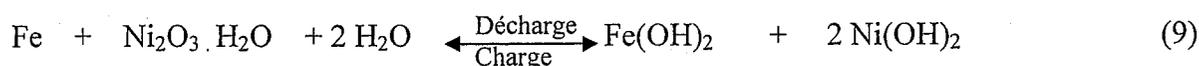
Le nickel est un métal gris-blanc qui cristallise dans le système cubique, il est précieux, dur et modérément réactif [214-216].

C'est un composé qui n'est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles. On peut le trouver dans des produits à base de métaux comme les bijoux. Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. Il est le cofacteur de quelques enzymes et intervient entre autre dans la formation de la structure membranaire. En outre, le nickel est un métal fortement allergisant, responsable de nombreuses dermatoses chez les sujets exposés [217].

Il possède 36 isotopes parmi eux il y a cinq isotopes stables : ^{58}Ni (68,07%), ^{60}Ni (26,22%), ^{61}Ni (1,14%), ^{62}Ni (3,63%), ^{64}Ni (0,93%). Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 19 [213-215]

La chimie divalente du nickel est la plus prédominante de toutes. Jusqu'à un certain degré, le nickel est ferromagnétique [218]. Le nickel est un excellent catalyseur de réduction, d'hydrogénation en milieu liquide ou gazeux (à température inférieure à 300 °C), de déshydrogénation et de déshydratation (au-dessus de 300 °C) [214].

Son seul état d'oxydation important en solution aqueuse est +2, il forme de nombreux ions complexes. Il ne présente pas de propriétés amphotères. L'oxyde NiO, comme FeO et CoO, a la structure du sel gemme, le Ni₂O₃ obtenu après oxydation de Ni(OH)₂ sert dans la pile d'Edison [216], qui fonctionne suivant la réaction 9.



et donne environ 1.3 Volt.

Tandis que les états +3 et +4 n'apparaissent que dans quelques composés. Le nickel +2 est dans un état de haut spin d^8 , qui est fortement stabilisé dans un champ octaédrique [218]. On peut contraindre l'ion Ni⁺² dans une géométrie tétraédrique en l'entourant de coordinats assez volumineux, comme dans [NiEt₄]⁺², [NiCl₄]⁻² et [Ni(PPh₃)₂Cl₂] mais ici pour le champs tétraédrique et le plan carré, la stabilité est moindre. En solution aqueuse l'ion hydraté Ni⁺² est vert et ses sels sont verts ou bleus.

Les applications du nickel sont nombreuses car le nickel est l'un des métaux de transition le plus étudié actuellement et ceci grâce à ses propriétés spécifiques (catalytiques). Il forme avec les ligands organiques des centres actifs, très utilisés en synthèse organique. Il

sert souvent dans la fabrication de creusets ou d'électrodes, destinés à venir en contact avec des solutions basiques. On l'utilise dans les revêtements protecteurs: nickelage, plaquage [214-216].

V. Aspects théoriques sur le cuivre

Il est naturellement présent dans la croûte terrestre, en quantités variables sous forme de traces mélangées à d'autres minerais en majeure partie sous forme de **pyrite** de cuivre ou **chalcopryrite** (S_2FeCu), de **cuprite** (Cu_2O), et de **malachite** ($Cu_2(OH)_2CO_3$). Il constitue environ 7×10^{-3} % de la lithosphère, dont le plus abondant est la pyrite cuivreuse (S_2FeCu). Il est le deuxième en importance parmi les métaux non ferreux à être consommé. C'est un métal rouge orangé, brillant, noble, peu oxydable et susceptible d'un très beau poli. Le cuivre est un élément métallique de symbole Cu ; il appartient au groupe (IB) de la classification périodique des éléments.

Il cristallise dans un système cubique à faces centrées et fait partie des éléments du bloc "d" appelés couramment les éléments de transition. C'est, après l'argent, le meilleur conducteur de la chaleur et d'électricité car sa résistivité électrique est très faible [219].

Il possède 34 isotopes et est constitué de 2 isotopes stables : ^{63}Cu (69,17%), ^{65}Cu (30,83 %). Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 19 [213,216,219].

Le cuivre possède 3 états d'oxydations 0, +1 et +2, et leur stabilité relative est très sensible à l'environnement [216,219]. Il peut donc donner les ions colorés paramagnétiques tels les complexes cuivriques (hydrates, amines), lorsque ces derniers ont un électron célibataire et ont une structure dsp^2 . L'ion Cu^+ est incolore et diamagnétique, il ne donne pas d'hydrates et ses complexes sont peu stables ($CuCl$). Tandis que l'ion Cu^{+2} en solution aqueuse a une couleur bleue à bleu-vert, il peut exister sous forme de cations hexagonaux ($[Cu(H_2O)_6]^{+2}$) [220].

Le cuivre est, comme le fer, un élément indispensable à de nombreux processus vitaux. Il est le coenzyme de nombreuses métalloprotéines comme l'acide ascorbique oxydase et la tyrosinase, mais son rôle principal est la stimulation de la synthèse de l'hémoglobine. L'organisme d'un nourrisson possède trois fois plus de cuivre qu'un adulte, d'où son importance pour le métabolisme [219].

Le cuivre sous ses formes métalliques, cuivreux et cuivrique trouve plusieurs applications dans différents domaines tels que : Le transport de l'électricité sous toutes ses formes, les canalisations d'eau et de gaz ainsi que pour un grand nombre de pièces industrielles devant résister à la corrosion. Le chlorure cuivreux ($CuCl$) est utilisé dans la

fabrication des lasers par une décharge de 20000 V dans un tube sous vide où il est introduit préalablement à la température de 200°C.

VI. Aspects théoriques sur le cadmium

Le cadmium est un élément métallique de symbole Cd ; il appartient au groupe (IIB) de la classification périodique des éléments. Présent dans certains minerais (notamment de zinc) sous forme d'impuretés. Ce métal était inconnu jusqu'au XIX^{ème} siècle (1817), jusqu'à ce que ses caractéristiques physico-chimiques soient mises en évidence et utilisées notamment dans les batteries. Le cadmium a été abondamment utilisé pour protéger l'acier contre la corrosion (cadmiage) ou comme stabilisant pour les plastiques et les pigments.

On peut le trouver aussi dans la croûte terrestre, dans les pesticides et les engrais, Il peut donc pénétrer dans l'environnement par le sol.

L'absorption de cadmium se fait essentiellement par la nourriture. Les fumées de tabac transportent le cadmium dans les poumons. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont libérées par an, la moitié est libérée dans les rivières lors de l'usure de la roche, une partie est libérée dans les airs lors des feux de forêts et par les volcans et le reste du cadmium relâché provient des activités humaines.

Le cadmium possède 45 isotopes dont 8 stables : ^{106}Cd (1,25%), ^{108}Cd (0,89%), ^{110}Cd (12,49%), ^{112}Cd (24,13%), ^{113}Cd (12,22%), ^{114}Cd (28,73%), ^{116}Cd (7,49%). Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 19 [213].

L'état d'oxydation le plus commun est +2, bien que des exemples rares de +1 puissent être trouvés.

VII. Aspects théoriques sur le plomb

Le plomb est un élément métallique de symbole Pb ; il appartient au groupe (VIII B) de la classification périodique des éléments. Il cristallise dans un système cubique à faces centrées. Le plomb est l'un des plus vieux éléments connus, il était déjà utilisé en Egypte ancienne en 7000 avant J.C.

C'est un métal gris-argenté qui cristallise dans un système cubique. Il possède 48 isotopes parmi eux il y a 4 qui sont stables : ^{204}Pb (1,4%), ^{206}Pb (24,1%), ^{207}Pb (22,10%), ^{208}Pb (52,4%). Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 19 [213].

Pendant la première moitié du siècle, le plomb a été utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et les peintures. Dans la seconde moitié, l'utilisation dominante était liée aux carburants automobiles, le plomb étant ajouté à l'essence comme antidétonant. Cette

utilisation est aujourd'hui prohibée (production des sels de plomb qui pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures).

Le plomb est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé (perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie, augmentation de la pression artérielle, problèmes aux reins, perturbation du système nerveux, dommages au cerveau, capacité d'apprentissage des enfants diminuées,...etc.).

Tableau 19. Propriétés physico-chimiques des métaux [39,221,222]

Métaux	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	Pb
Nombre atomique	26	27	28	29	48	82
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	[Ar] 3d ⁹ 4s ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Masse atomique (g/mole)	55.85	58.93	58.71	63.546	112.4	207.2
Point de fusion (°C)	1536	1495	1453	1083	321	327
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2750	2900	2732	2595	767	1755
Electronégativité (v)	1,8	1,8	1,8	1,9	1,7	1,8
Potentiel normal M ⁿ⁺ /M (v)	-0,44/0.77	-0,28 / 1.84	-0,25	0.522/0.345	-0,402	-0,13/-1.5
Rayon atomique (Å)	1,26	1,25	1,24	1,57	1,54	1,54
Rayon ionique (Å)	0,76/0.64	0.78 /0.63	0.69/0.6	0.96/0.72	0.97	1.32/0.84
Masse volumique à 20°C (g. cm ⁻³)	7.8	8.9	8.9	8.96	8.7	11.34
Energie de 1 ^{er} ionisation (KJ .mol ⁻¹)	761	757	735	178	866	715.4
Energie de 2 ^{ème} ionisation (KJ .mol ⁻¹)	1556.5	1666.3	1753	646	1622	1455.0
Energie de 3 ^{ème} ionisation (KJ .mol ⁻¹)	2951	3226	3387			3080.7
Energie de 4 ^{ème} ionisation (KJ .mol ⁻¹)						4082.3
Energie de 5 ^{ème} ionisation (KJ .mol ⁻¹)						6608

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Réalisation des extractions

Les expériences d'extraction ont été exécutées dans notre laboratoire (LCSCO-Tlemcen) avec les deux extractants l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) et le tributylphosphate (TBP), chacun pris séparément ou dans le cas combiné, dissous dans le n-heptane. Un volume approprié de la solution aqueuse (10 ml), contenant l'ion métallique à extraire et cinq millilitres de la solution organique contenant l'extractant ont été mélangés dans des réacteurs en verre et agités à 900 tour/min, pendant un temps adéquat pour atteindre le temps d'équilibre. Le rapport des phases organique/aqueuse est pris égal à 2. Les concentrations initiales de Cu(II) et de Ni(II) ont été fixées à 1 mmol.l^{-1} . Les variations de volume ont été supposées négligeables et toutes les expériences ont été effectuées à 20°C .

II. Réactifs et solutions

Lors de l'expérimentale, on a été amené à utiliser les réactifs et les solutions suivants : L'acétate du nickel (II), acétate du cuivre (II) et l'acétate de sodium ont été fournis par Fluka. Le n-heptane et l'acide acétique, fournis par Aldrich. Le TBP et le D2EHPA sont fournis par FLUKA.

III. Méthodes d'analyses

Les phases aqueuses avant et après extraction ont été analysées avec un spectrophotomètre d'absorption atomique de type Shimatzu AA-6200. La quantification de l'eau, dans la phase organique, a été faite par méthode de titration de Karl Fisher (Mettler DL18). Les spectres UV-Visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Visible 35 modèle BECKMAN, fonctionnant entre 200 et 900 nm.

Les spectres IR ont été mesurés sur un instrument de Perkin Elmer lambda 2, équipé d'un thermostat pour maintenir la température de la cellule d'échantillon égale à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Un pH-mètre de type Consort C 831 avec l'électrode combinée en verre, a été utilisé pour mesurer le pH de la solution aqueuse, avant et après extraction.

IV. Etude structurale du D2EHPA dans différents solvants organiques

Afin de déterminer la forme chimique structurale du D2EHPA dans les solvants organiques tels que : Le tétrachlorure de carbone (CCl_4), le toluène (C_7H_8) et le n-heptane ($\text{n-C}_7\text{H}_{16}$), nous avons procédé au calcul de la constante de dimérisation selon le protocole suivant :

Dans des erlens de 250 ml, on mélange 20 ml de chaque solvant organique avec 20 ml d'eau distillée, auquel on ajoute des quantités différentes de D2EHPA ; 0,0307 g, 0,0637 g, 0,0926 g et 0,1291 g. Ces quantités ont été choisies de telle façon qu'on n'aura pas d'émulsion. On dépose les trois erlens dans un bain thermostaté, muni d'un système d'agitation, pendant une heure à la température de 20 °C. Ensuite, on sépare les phases aqueuses de celles organiques par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter. Les quantités de D2EHPA dissoutes dans phases aqueuses sont dosées par soude à $10^{-2}M$.

V. Extraction du cuivre (II) par le D2EHPA

V.1. Cinétique d'extraction

La cinétique d'extraction nous permet de fixer le temps d'équilibre au-delà duquel le rendement d'extraction n'évolue plus. Une extraction est mise en oeuvre en mélangeant 5 ml d'une solution organique contenant 5 mmol.l^{-1} de l'extractant (D2EHPA), dilué dans le n-heptane, avec 10 ml d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre (II). L'évolution du rendement d'extraction a été suivie à différents temps.

V.2. Extraction du Cu(II) en milieu neutre

Les extractions des ions cuivriques par le D2EHPA, dilué dans le n-heptane ont été réalisées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre (II) à pH= 6. Le rapport des volumes aqueux /organique est pris égal à 2 et le mélange est agité (agitation magnétique) jusqu'au temps d'équilibre. La concentration du D2EHPA varie de $0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$ à $7,2 \text{ mmol.l}^{-1}$.

V.3. Caractérisations spectroscopiques

Le complexe du cuivre, formé dans la phase organique, a été caractérisé par les spectres UV de Cu^{2+} dans la phase aqueuse et dans la phase organique, après extraction. Aussi, par les spectres IR du D2EHPA avant extraction (libre) et après extraction (complexé).

V.4. Extraction du Cu(II) en milieu acide

L'extraction du Cu(II) a été réalisée à partir de trois solutions aqueuses d'acidités différentes ; 0.5M, 1M et 2M en acide acétique, tout en ajoutant 2 mg du Cu(II) à 10 ml de solution acide. Donc, la concentration aqueuse du Cu(II) est maintenue à 1 mmol.l^{-1} quant à la concentration du D2EHPA, dilué dans le n-heptane varie de 0.6 à 7.2 mmol.l^{-1} .

V.5. Effet de la force ionique sur l'extraction du Cu(II)

L'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction du Cu(II) par le D2EHPA, dilué dans le n-heptane, a été étudiée par modification de la phase aqueuse avec l'addition de l'acétate de sodium, Les mêmes concentrations d'extractant ont été employées (citées précédemment) tandis que la concentration de l'acétate de sodium, ajoutée à la phase aqueuse change de 0.05M, 0.1M à 0.25M.

V.6. Extraction du Cu(II) en milieu tampon acétate

L'extraction du Cu(II) à partir d'un milieu tampon acétate, par le D2EHPA dilué dans le n-heptane, a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. La solution initiale de l'acétate du Cu(II) est modifiée par l'addition d'une solution tampon (0.25M d'acide acétique et 0.05M d'acétate du sodium) afin d'obtenir un pH égal à 4.

VI. Etude diffusionnelle du cuivre (II)

VI.1. Introduction

Dans le but d'étudier l'influence de la résistance opposée au transfert de masse lors de l'extraction de l'acétate de cuivre par le D2EHPA dilué dans le n-heptane, nous avons entrepris l'étude cinétique de l'extraction suivant nos conditions opératoires. Nos résultats ont été comparés à ceux obtenus par **Son-Ki Ihm** [16], se rapportant à l'extraction du nitrate de cuivre par le D2EHPA dilué dans le kérosène.

VI.2. Etude cinétique de l'extraction du Cu(II) par le D2EHPA

Les extractions du Cu(II) ont été réalisées en faisant varier la concentration de l'extractant (D2EHPA), tout en maintenant le rapport des phases aqueuses et organiques égal à 2. Le pH de la solution aqueuse métallique, est ajusté par l'acide acétique. Pour cette étude cinétique et pour celle diffusionnelle, la concentration de l'acide varie de 4,3 mmol.l⁻¹, 7,4.mmol.l⁻¹ à 10,2 mmol.l⁻¹, alors que la concentration du D2EHPA varie de 0,6 mmol.l⁻¹, 1,5 mmol.l⁻¹, 3 mmol.l⁻¹ à 4,5 mmol.l⁻¹.

Les valeurs de concentration en H⁺, tenues dans notre étude, sont identiques à celles de **Son Ki Ihm** [16], et ce afin de pouvoir comparer nos résultats. L'étude est discutée en terme de concentration en Cu⁺² récupérée après extraction.

VI.3. Détermination de la population interfaciale de D2EHPA

Puisque l'extraction est un phénomène de surface, il est souhaitable d'étudier la dispersion de notre extractant (D2EHPA), dans la phase aqueuse métallique. Ceci a été réalisé

en se basant sur des travaux antérieurs, réalisés sur l'extraction du cuivre (II) afin d'évaluer la population interfaciale de notre extractant (D2EHPA).

VI.4. Effets de l'extractant et de l'acidité de la phase métallique sur l'évolution des termes diffusionnels

Cette étude nous a montré l'influence des concentrations en D2EHPA et en acide acétique sur l'évolution des termes diffusionnels qui influent sur la population interfaciale de notre extractant. Les expériences ont été réalisées dans nos conditions expérimentales.

VI.5. Influences du D2EHPA et de l'acidité de la phase métallique sur la vitesse d'extraction

Afin de suivre l'influence de l'extractant sur la vitesse d'extraction, nous avons varié la concentration en D2EHPA et gardé les autres paramètres opératoires constants. L'expérience a été faite pour différentes acidités de la phase aqueuse métallique.

VII. Extraction du nickel (II) par le D2EHPA

VII.1. Extraction du Ni(II) en milieu neutre

L'extraction est réalisée à partir d'une solution aqueuse d'acétate du nickel (II) à pH =6, dans un réacteur parfaitement agité jusqu'à atteindre l'équilibre. La concentration de l'extractant (D2EHPA), dilué dans le n-heptane, varie de 0.6 à 7.2 mmol.l⁻¹. Le rapport des volumes aqueux et organique est égal à 2. Les autres conditions opératoires sont semblables à celles décrites pour l'extraction du cuivre (II).

VII.2. Caractérisations spectroscopiques

Le complexe du nickel, formé dans la phase organique, a été caractérisé par les spectres UV de Ni²⁺ dans la phase aqueuse et dans la phase organique, après extraction. Aussi, par les spectres IR du D2EHPA avant extraction (libre) et après extraction (complexé).

VII.3. Extraction du Ni(II) en milieu tampon acétate

L'extraction du Ni(II) à partir d'un milieu tampon acétate, par le D2EHPA dilué dans le n-heptane, a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. La solution initiale acétate de Ni(II), est modifiée par l'addition d'une solution tampon (0,25M d'acide acétique et 0,05M d'acétate du sodium) afin d'obtenir un pH égal à 4.

VIII. Extraction du mélange synthétique du Cu(II) et du Ni(II)

Le cuivre et le nickel étant présents ensemble dans la plupart des minerais tels ceux de cuivre et de nickel, nous avons entrepris un essai sur un mélange synthétique équimolaire de ces deux métaux afin de déterminer les conditions optimales de leur séparation l'un de l'autre par le D2EHPA, puis par le mélange d'extractants D2EHPA et TBP.

VIII.1. Extraction en milieu neutre

Les tests d'extraction du mélange synthétique des deux métaux (Cu^{2+} , Ni^{2+}) à partir du milieu neutre ($\text{pH}=6$), de la solution aqueuse acétate, ont été réalisés avec diverses concentrations en D2EHPA, dilué dans le n-heptane, allant de 0,6 au 7,2 mmol.l^{-1} . La solution initiale de chaque ion métallique, est constante et égale à 1 mmol.l^{-1} . Ces concentrations d'extractant sont choisies de telle sorte que la différence entre les rendements d'extraction de chaque métal pris séparément, soit élevée (rendement d'extraction maximum pour le cuivre et le rendement d'extraction minimum, pour le nickel). Les autres conditions opératoires ont été maintenues.

IX. Effet combiné d'extractants sur l'extraction du mélange d'ions métalliques

L'apport du TBP en tant qu'un co-extractant organophosphoré, sur l'extraction du mélange du cuivre (II) et du nickel (II) par le D2EHPA, dilué dans le n-heptane, a été étudié afin de déterminer sa contribution à l'extraction sélective du Cu(II) à partir du mélange.

L'extraction du mélange des deux métaux, a été également effectuée avec diverses concentrations en extractants combinés (D2EHPA et TBP), dilués dans le n-heptane. Tandis que la concentration du TBP est constante et égale à 3,676 mmol.l^{-1} , la concentration du D2EHPA change de 0,6 à 7,2 mmol.l^{-1} .

X. Séparation du Cu(II) et du Ni(II)

Le procédé de séparation du Cu^{2+} et du Ni^{2+} , évalué par un coefficient de séparation (SF), peut être réalisé en se basant sur la différence dans les conditions d'extraction de chacun d'eux. Cette méthode est discutée en terme de coefficient d'extraction pour chaque métal à partir de leur mélange, sous les conditions identiques à celles de leur mélange, par:

$$\text{SF} = E_{\text{Cu}^{+2}} / E_{\text{Ni}^{+2}}$$

où, $E_{\text{Cu}^{+2}}$: Coefficient d'extraction du cuivre (II)

$E_{\text{Ni}^{+2}}$: Coefficient d'extraction du nickel (II).

I. Procédure d'extraction

Les expériences ont été faites dans le Département de Chimie Analytique à l'Université de Lund en Suède, à l'aide du module de membrane liquide supportée (MLS), voir la figure 6. Chaque membrane liquide, a été préparée par imprégnation, en immergeant le support membranaire dans un extractant, dilué dans un solvant approprié, durant 30 minutes. Après installation de la membrane, les canaux d'alimentation et d'épuration sont rincés avec de l'eau distillée pendant 10 minutes, à un débit de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ pour enlever l'excès de solvants organiques de la surface de la membrane. Dans toutes les expériences, la concentration de la solution d'épuration en HNO_3 était de $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{pH}=0.3$ et la solution d'alimentation a été pompée constamment à travers le canal d'alimentation. Le débit de la solution d'alimentation était fixé à $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ et le pH a été ajusté avec l'ajout de HNO_3 dilué. L'ion métallique a été rassemblé en le déplaçant avec la solution d'épuration à un débit de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. A la fin, le canal d'épuration est lavé avec 5 ml de solution d'épuration avant que la membrane soit employée pour la prochaine expérience. Toutes les expériences ont été réalisées à 20°C .

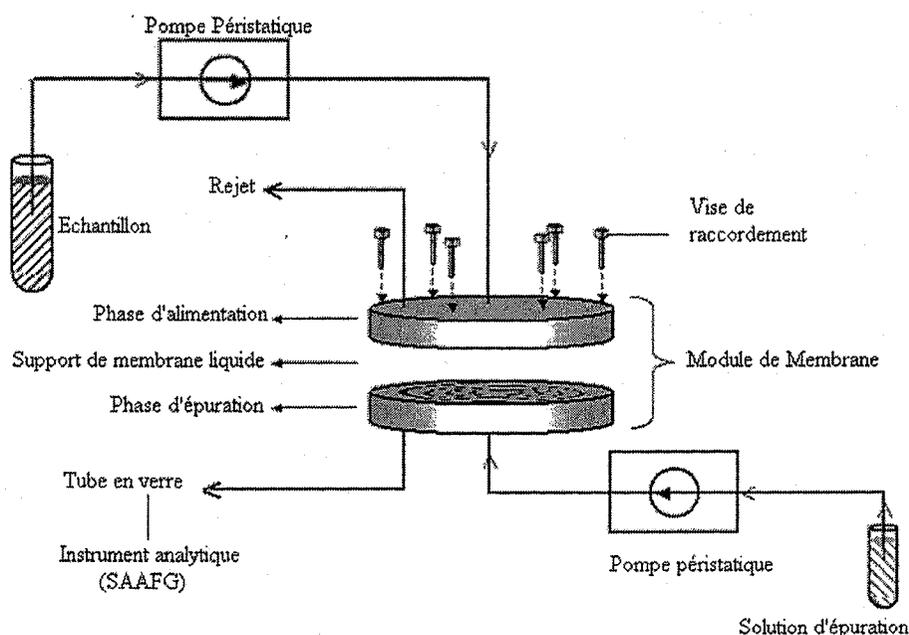


Figure 6. Installation du système de membrane liquide supportée

II. Equipements du module de membrane liquide supportée

Le module de MLS est composé de deux blocks circulaires en polytétrafluoroéthylène (PTFE, diamètre 120 millimètres et l'épaisseur 8 millimètres) où chaque block contient une rainure sous forme spirale (profondeur 0,25 millimètres, largeurs 1,5 millimètres et longueur

250 centimètres, ce qui fait un volume total de canal égal à 0,95 m l), constituant le canal d'alimentation ou d'épuration. Les deux côtés du support sont renforcés avec de l'aluminium (6 millimètres d'épaisseur). Les pièces sont assemblées par des vis afin de maintenir le dispositif stable (voir figure 6).

Le support de la membrane liquide était de type polytétrafluoroéthylène (PTFE, FGLP 09050, Millipore) avec un diamètre de 90 mm, une taille moyenne de pore égale à 0,2 μm , une porosité de 70% et une épaisseur totale de 175 μm dont environ 115 μm est le support en polyéthylène.

La membrane (63.58 cm^2 de surface, voir figure 7) a été placée entre les deux blocks dont son côté rude est mis en face du côté de la chaîne d'alimentation. Le montage a été connecté à deux pompes péristaltiques (Minipuls 2, Gilson, Villiers-le-Bel, France), utilisées pour pomper les solutions d'alimentation et d'épuration.

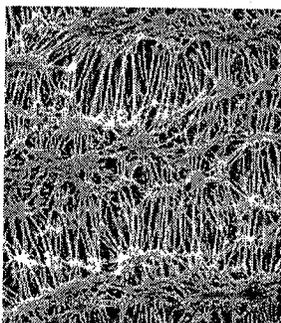


Figure 7. Membrane Fluoropore (FGLP 09050)

III. Réactifs et solutions

Les solutions étalons du mélange en ions métalliques ont été préparées dans les mêmes conditions que la solution de la boue, à partir des nitrates du Cu (II), du Ni (II), du Fe (III), du Pb (II), du Co (II) et du sulfate de Cd (II) (Merck, Darmstadt, Allemagne). En outre, l'acide nitrique (65% Suprapur), le chlorure de sodium, l'hydroxyde de sodium, le dibromométhane, le triméthylphosphite, le 4-(1,1',3,3'-tetraméthylbutyl)phénol et le formaldéhyde 35% étaient fournis par Merck. Le 4, 7, 10-trioxatridecan-1,13-diamine et le 1,12-dibromo-4,9-dioxatrisdécanyl ont été synthétisés à Caen-ENSI. L'acide phosphoreux (98%) a été fourni par Acros Organic.

L'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) a été fourni par Fluka, et utilisé sans purification ultérieure. L'oxyde de tri-octylphosphine (TOPO, 98%) a été fourni par Aldrich. Les autres composés organophosphorés tels que : l'acide 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridécanyltétraméthylène phosphonique (DATOMPA), l'acide 1,12-(4,9-dioxatrisdécanyl) diphosphonique (DOTDDA), l'acide méthylène diphosphonique (MDPA)

synthétisés sous irradiation micro-ondes (comme décrit ci dessous), au laboratoire de Caen, France.

Les solvants sont fournis comme suit: kérosène (Kebo Lab -Malmö, Suède), di-héxyléther, tétrahydrofurane (Merck) et l'eau ultrapure (Millipore, Bedford, MA, USA).

IV. Echantillonnage

L'échantillon étudié était une matrice solide complexe contenant plusieurs métaux, obtenu sous forme de boue lors du procédé de production du zinc. Ce déchet solide, dissous en acide nitrique (65%), contient 228 mg/l de Cu(II), 14,578 mg/l de Cd(II), 6,512 mg/l de Pb(II), 2,902 mg/l de Ni(II), 1,396 mg/l de Co(II) et 0,854 mg/l de Fe(III), résultant de l'électrolyse du zinc à partir de son minerai, ayant la composition minéralogique suivante : 32% de S, 6% de Fe, 1 to 2% de Pb, 0,5% de Cu, 0,5% de Cd, 0,4% de Co, 0,25% de Ni, 3% de SiO₂ et environ quatorze autres éléments dont le contenu est inférieur à 0,1%. Cette boue cuivrique a été traitée ensuite dans le même processus pour récupérer le cuivre.

La mise en solution de cette boue, utilisée dans nos expériences d'extraction, a été réalisée comme suit :

Dans un bêcher de 250 ml, on introduit 8 g de boue à laquelle on ajoute 12 ml d'acide nitrique concentré (60%) puis on chauffe le tout jusqu'à ébullition avec agitation de temps à autre. Un dégagement des vapeurs d'oxydes, formés lors de la réaction, a été observé. Après refroidissement, la solution obtenue est diluée jusqu'à 250 ml avec de l'eau distillée. Un résidu sec de 19 % a été identifié, après filtration sous vide. Ensuite, le filtrat est dilué avec l'eau distillée à un litre. Le pH initial de la solution en ions métalliques était de 1,45.

V. Appareils d'analyse

Les méthodes spectroscopiques suivantes ont été employées pour la caractérisation des extractants synthétisés :

Les analyses RMN du ¹H, ³¹P et ¹³C, ont été réalisées sur un spectromètre Bruker AC 250 multinucléaire à transformé de Fourier.

Les spectres infrarouges ont été tirés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer lambda 2 à transformé de Fourier.

Les réactions de synthèse ont été exécutées sous irradiation micro-ondes de cavité mono-mode de type Prolabo Synthewave 402

Les ions métalliques ont été quantifiés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique électrothermique SAAFG, menu d'un système GBC 932 et d'un système

automatique 3000 de Furnace Graphite (équipement scientifique de GBC, Dandenong, Australie).

La correction de bruit de fond a été faite avec une lampe de deutérium, aussi des tubes pyrolytiques de graphite ont été utilisés. Les arrangements tels que : le courant de lampe, la longueur d'onde, programmation de température et la largeur de la fente étaient ceux recommandés dans les opérations manuelles. Un pH-mètre de type Hanna a été utilisé pour la mesure du pH.

VI. Synthèses et caractérisations

VI.1. Synthèse de l'acide 1,13-diamino-4,7,10-trioxatrisdécanyltétraméthylène phosphonique (DATOMPA)

Dans un réacteur en quartz, un mélange de 3,3 g d'acide phosphorique (H_3PO_3 ; 40 mmol), 3,7 ml de l'eau distillée et 3,7 ml d'acide chlorhydrique (40 mmol), a été ajouté à 2,2 g de 4,7,10-trioxatridécane-1,13-diamine (10 mmol), placé dans un réacteur cylindrique en verre (diamètre= 3 cm). Le mélange a été agité sous irradiation (200 watts) pendant 7 minutes. Ensuite, une solution de formaldéhyde (80 mmol) a été ajoutée et la réaction a été terminée après 8 minutes. L'excès du formaldéhyde a été éliminé sous vide et une huile jaune a été obtenue. Le mélange a été concentré par évaporation à pression réduite.

VI.2. Synthèse de l'acide 1, 12-(4, 9-dioxatrisdécanyl)diphosphonique (DOTDDA)

Dans un réacteur en quartz, un mélange de 9,93 g de triméthylphosphite (80 mmol) et 13,28 g de 1,12-dibromo-4,9-dioxatrisdécanyle (40 mmol), a été placé dans un réacteur cylindrique en verre (diamètre = 3 cm). Le mélange a été agité et irradié (200 watts) pendant 5 minutes. Le mélange a été concentré par évaporation à pression réduite et par hydrolyse en milieu acide.

VI.3. Synthèse de l'acide méthylènediphosphonique (MDPA)

Dans un réacteur en quartz, un mélange de 9,93 g de triméthylphosphite (80 mmol) et 6,95 g de dibromométhane (40 mmol), a été placé dans un réacteur cylindrique en verre (diamètre = 3 cm). Le mélange a été agité et irradié (150 watts) pendant 5 minutes. Le mélange a été concentré par évaporation à pression réduite et par hydrolyse en milieu acide.

VI.4. Synthèse de l'acide di[p-1,1',3,3'-tétraméthylbutyl]phényl]phosphorique (DOPPA)

Le composé hydroxy tel : 4-(1, 1', 3, 3'-tétraméthylbutyl)phénol a été ajouté au pentoxyde phosphorique solide (2g; 0.014 mole), et le mélange hydroxy (rapport molaire : composé hydroxy/pentoxide ; R = 3) a été agité et chauffé à 40°C sous azote sec. Le mélange a été irradié dans le même réacteur cylindrique, en verre (décrit précédemment), connecté à un refroidisseur, rempli d'octane (0-5°C), tout en maintenant les autres conditions opératoires (puissance ; 450 W, température ; 84°C et temps ; 2 min).

VII. Étude des conditions d'extraction

L'influence du système de pompage de la solution d'épuration a été étudiée afin d'optimiser les conditions d'extraction par MLS. Les expériences d'extraction ont été effectuées avec une solution étalon contenant : Cu(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Fe(III) et Pb(II), préparée dans les mêmes concentrations que celles de la solution de notre déchet (voir ci-dessous). Le pH de la solution étalon est de 2 (ajusté par l'acide nitrique de 1M). La membrane utilisée dans le dispositif de MLS, pour l'extraction de ces divers métaux, a été imprégnée par l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA), dilué dans le kérosène (40% v/v).

Dans la première étape, la phase d'alimentation (échantillon) a été pompée en premier lieu, durant 30 minutes avec un débit de 1 ml.min⁻¹ et la solution d'épuration était stagnante. Le rejet a été récupéré et la solution d'épuration (solution d'acide nitrique, pH= 0,3) a été pompée après l'extraction avec le même débit pendant 5 minutes. Par conséquent, 5 ml d'ion métallique ont été rassemblés.

Dans la deuxième étape, les solutions d'alimentation et d'épuration ont été pompées continuellement pendant 30 minutes, avec le même débit de 1 ml.min⁻¹. Ainsi, 30 ml de la solution d'épuration contenant les ions métalliques ont été rassemblés. Dans toutes les expériences, la solution d'épuration, riche en ions métalliques a été analysée par SAAFG.

VIII. Influence du pH de la phase d'alimentation sur l'extraction

L'étude de l'effet du pH de la phase d'alimentation, sur l'extraction des ions métalliques, a été effectuée à partir de la solution réelle (déchet), en utilisant un mélange d'extractants (D2EHPA et TOPO). La membrane liquide a été imprégnée par le D2EHPA/kérosène 40% v/v et TOPO/D2EHPA 5% w/w. L'échantillon (pH ajusté avec du NaOH) a été pompé continuellement à travers la chaîne d'alimentation du dispositif de MLS

pour 30 minutes et la solution d'épuration (pH = 0,3) a été pompée après l'extraction durant 5 minutes à $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

IX. Influence de la force ionique de la phase d'alimentation sur l'extraction

L'effet de la force ionique sur l'extraction par MLS a été également étudié. Donc, du chlorure de sodium 0,5M a été ajouté à la phase d'alimentation. L'extraction des métaux à partir de la solution réelle a été effectuée en utilisant une solution d'alimentation de pH égal à 2 et un mélange d'extractants (D2EHPA et TOPO). La membrane liquide a été imprégnée par D2EHPA/kérosène 40% v/v et TOPO/D2EHPA 5% w/w. L'échantillon (pH ajusté avec du NaOH) a été pompé continuellement à travers la chaîne d'alimentation pour 30 minutes et la phase d'épuration (pH = 0,3) a été pompée après l'extraction pendant 5 minutes à $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

X. Effet de la résistance de transfert de masse lors de la diffusion

La résistance au transfert de masse opposée à la diffusion lors de l'extraction des ions métalliques (solution réelle), par la membrane liquide supportée a été étudiée. La membrane liquide est imprégnée par le mélange d'extractants (D2EHPA et TOPO), dilué dans le kérosène. Dans cette étude, on a pris en considération le calcul du coefficient de transfert de masse global à différents pH, et ce dans la gamme de 1 à 3 et de 5 à 6, en utilisant un même débit pour les deux phases (alimentation et épuration) égale à $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

XI. Sélectivité de nouveaux extractants organophosphorés dans l'extraction des ions métalliques

Les composés organophosphorés, synthétisés sous irradiation micro-onde, ont été examinés dans l'extraction et la séparation du Cu(II) et du Co(II) à partir d'autres ions métalliques. Ces nouveaux acides organophosphorés sont des extractants et les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus avec le D2EHPA.

Les extractions ont été exécutées avec différentes membranes liquides. Chaque membrane liquide contenait 40% de l'extractant, dilué dans un solvant adéquat ; DATOMPA et DOTDDA dans le dihexyléther, MDPA dans le tétrahydrofuranne (THF) et DOPPA dans le kérosène. Le pH de la source d'alimentation, était fixé à 3 (pris sous les conditions des coefficients de diffusion ; voir ci-dessous) et la période d'extraction à 30 minutes. La phase d'épuration était l'acide nitrique ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Dans chaque cas, l'ion métallique rassemblé a été analysé par SAAFG.

I. Procédure d'extraction

Les expériences ont été faites dans notre laboratoire (LCSCO- Tlemcen) à l'aide d'un montage de membrane liquide supportée (figure 8). La membrane liquide, a été préparée par imprégnation, en immergeant le support membranaire dans le mélange d'extractant (D2EHPA et TOPO), dilué dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2), durant 30 minutes. Les conditions d'imprégnation sont telles : $\text{D2EHPA} / \text{CH}_2\text{Cl}_2 = 40\% \text{ v/v}$ et $\text{TOPO} / \text{D2EHPA} = 5\% \text{ w/w}$ (masse du D2EHPA était 4 g). Après installation de la membrane, les deux cotés de la membrane (alimentation et d'épuration) sont rincés avec de l'eau distillée pendant 10 minutes pour enlever l'excès de solvant organique de la surface de la membrane. Dans toutes les expériences, la solution d'épuration était de 2 mol.l^{-1} de HNO_3 , $\text{pH}=0,3$ et la solution d'alimentation était la solution métallique. A la fin, le compartiment d'épuration est lavé avec 50 ml de la solution d'épuration avant que la membrane ne soit employée pour la prochaine expérience. Toutes les expériences ont été réalisées à 20°C et l'agitation des deux compartiments a été fixée à 900 tour/min.

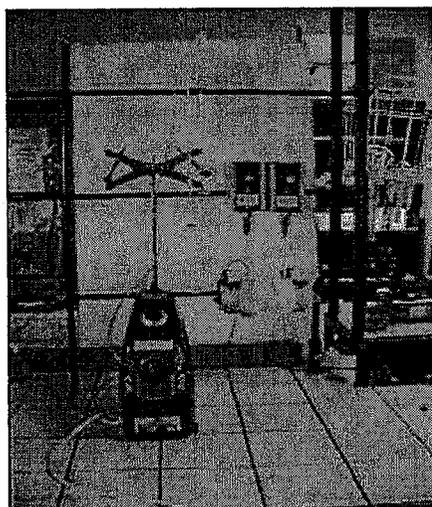


Figure 8. Montage de membrane liquide supportée (MLS), muni d'une pompe péristaltique

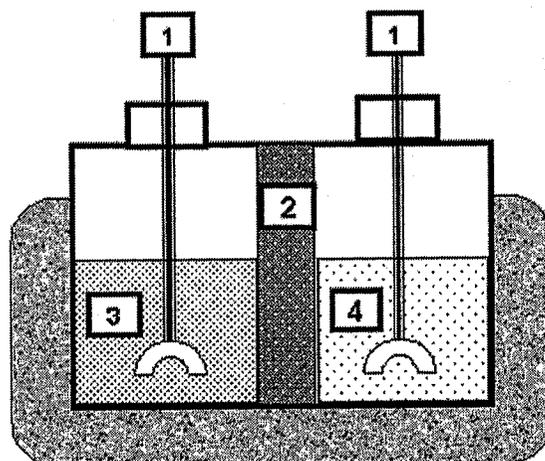


Figure 9. Montage de membrane liquide supportée (MLS)

II. Equipements de montage de membrane liquide supportée

Le montage utilisé, a été fabriqué au sein de notre laboratoire. Il est composé de deux blocks cylindriques en matériau inerte (Téflon), dit compartiments (figure 9, symboles 3 et 4). Le diamètre intérieur de chaque compartiment est de 30 millimètres et la longueur est de 70 millimètres, ce qui fait un volume total par compartiment égal à 63 ml. Un support de membrane liquide (figure 4, symbole 2) est placé entre ces compartiments. En outre,

l'agitation des deux compartiments a été assurée par deux agitateurs mécaniques de type Minor-France (voir figure 9, symbole 1). Ce montage peut être raccordé aux pompes péristaltiques aux fins d'enrichissement des phases d'alimentation et d'épuration (figure 8).

Le support de la membrane liquide est similaire à celui utilisé dans le cas d'extraction avec le module de membrane liquide supportée. Le support microporeux est en polyvinylidènefluoré (PVDF, voir figure 10), produit par Millipore (GVHP 04700, taille moyenne de pore=0.22 μm , diamètre= 47 mm, porosité = 75%, épaisseur =125 μm , surface totale = 69,36 cm^2 , et celle effective =28,26 cm^2)

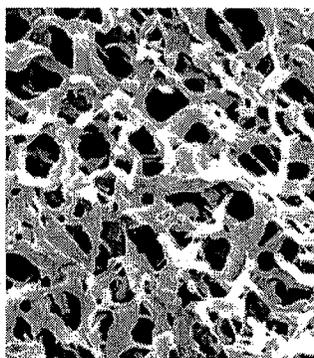


Figure 10. Membrane Durapore (04700)

III. Réactifs et solutions

Au cours de notre étude expérimentale, les produits suivants ont été utilisés : l'acide nitrique (HNO_3 ; 60%), fourni par Chiminova Internacional.S.A, le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et la soude (NaOH) fourni par Prolabo. Les extractants D2EHPA et TOPO, sont ceux utilisés précédemment (voir Partie B1)

IV. Échantillonnage

Le compartiment d'alimentation renferme la solution métallique : Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , Ni(II) , Co(II) et Fe(III)). Celle-ci a été préparée dans les mêmes conditions que celle retenue dans l'extraction avec le module de MLS. Les mêmes concentrations en ions métalliques ont été retrouvées que précédemment décrites.

V. Appareils d'analyse

Le dosage des ions métalliques a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme (SAAF) de type Perkin-Elmer A Analyst 300, au sein du notre laboratoire (Université ABB de Tlemcen). L'excitation atomique a été faite en utilisant la combinaison air-acétylène.

Un pH-mètre de type Consort C 831 avec l'électrode combinée en verre, a été utilisé pour la mesure du pH.

VI. Etude des conditions d'extraction

VI.1. Optimisation du pH de la phase d'alimentation

La détermination du pH de la solution d'alimentation (solution métallique) est nécessaire pour étudier l'extraction. Le pH de la solution métallique est pris entre 0 et 5 par ajustement avec NaOH, tout en maintenant le pH de la phase d'épuration constant et égal à 0,3. L'extraction a été réalisée à partir de 50 ml de solution métallique comme phase d'alimentation et l'épuration a été assurée par une solution d'acide nitrique 2M de volume égal à 50 ml. La membrane liquide a été placée entre les deux phases.

L'étude a été suivie pour deux modes d'extraction différents ; mode continu et mode discontinu, en calculant le flux de masse des ions métalliques dans la phase d'alimentation.

VI.1.1. Extraction en mode continu

Ici, dans les mêmes conditions opératoires, les deux phases (solution métallique et solution acide) sont placées dans leurs compartiments adéquats, et mises sous agitation mécanique en même temps durant 3 heures. Une fois l'agitation achevée, les phases d'alimentation et d'épuration, récupérées après extraction, sont dosées.

VI.1.2. Extraction en mode discontinu

Dans ce cas là, l'extraction a été réalisée en deux étapes :

- La première étape consiste à remplir le compartiment d'alimentation avec 50 ml de solution métallique et le mettre sous agitation pendant 3 heures.
- Dans la deuxième étape, la solution métallique est vidée de son compartiment quant au compartiment d'épuration, est rempli par 50 ml de la solution d'acide nitrique qui sera soumise par la suite à une agitation durant 3 heures.

Dans les deux étapes, les deux solutions sont dosées afin de quantifier les métaux présents.

VI.2. Cinétique d'extraction

Le temps d'équilibre de l'extraction des ions métaux par le mélange d'extractants (D2EHPA et TOPO), dilué dans le dichlorométhane par la membrane liquide supportée, a été déterminé dans le cas des deux modes (continu et discontinu). Au préalable, une solution

métallique préparée à $\text{pH} = 2$ (ajusté par NaOH), a été dosée afin de déterminer les concentrations initiales des ions métalliques. Cette solution métallique servira comme une phase d'alimentation dans la suite de l'étude. Les autres conditions opératoires ont été maintenues.

VI.2.1. Mode continu

Le compartiment d'alimentation a été rempli par la solution d'ions métalliques (50 ml) tandis que la solution d'acide nitrique (50 ml à 2M, $\text{pH} = 0,3$) a été placée dans le compartiment d'épuration. Le pH de la solution métallique, a été fixé à 2. Les deux solutions ont été soumises en même temps à une agitation mécanique.

Des prélèvements de 1 ml de la phase acide ont été effectués à différents temps ; 15, 30, 60, 90, 120, 150 et 180 min. Les échantillons ainsi prélevés ont été dosés en vue de quantifier les métaux présents.

VI.2.2. Mode discontinu

En premier lieu, 50 ml de la solution métallique à $\text{pH} = 2$, introduite dans le compartiment d'alimentation, a été agitée pendant 3 heures. Après l'écoulement de ce temps, on enlève la solution métallique de son compartiment et on injecte 50 ml de la solution d'acide nitrique 2M à $\text{pH} = 0,3$ dans le compartiment d'épuration. Par conséquent, cette dernière a été agitée, et des prélèvements de 1 ml à différents temps ont été effectués : 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180 min. Les échantillons ainsi prélevés ont été dosés pour quantifier les métaux présents.

VII. Extraction des métaux

Les expériences d'extraction des ions métalliques ont été réalisées à partir de la solution métallique (déchet industriel) en utilisant toujours le mélange d'extractants (D2EHPA/TOPO), dilué dans le dichlorométhane. L'étude a été faite pour les deux modes d'extraction (continu et discontinu). Le pH de la solution métallique était fixé à 2 (ajusté par NaOH) et celui de la solution d'épuration à 0,3 (solution d'acide nitrique 2M). Dans le cas d'extraction en mode continu, le temps d'agitation était de 180 minutes. Tandis que dans le cas d'extraction en mode discontinu, le temps d'agitation dans le compartiment d'alimentation était de 180 minutes alors que celui du compartiment d'épuration était de 30 minutes. Les autres conditions opératoires ont été maintenues constantes. Des prélèvements de 1 ml de la solution d'alimentation et de la solution d'épuration, après extraction ont lieu afin de déterminer les concentrations finales de différents ions métalliques.

VIII. Influence de la perméabilité de la membrane sur l'extraction

L'étude de la perméabilité de la membrane lors de l'extraction des différents ions présents dans notre déchet, a été faite par le même mélange d'extractants (D2EHPA/TOPO), dilué dans le dichlorométhane, et dans les mêmes conditions expérimentales. L'étude a été suivie pour les deux modes d'extraction (continu et discontinu). Les temps d'extraction ont été pris égales à ceux obtenus dans le cas d'extraction des métaux dans les deux modes (voir Chap VII, Partie B2). Le pH de la solution métallique était fixé à 2 (ajusté par NaOH) et celui de la solution d'épuration à 0,3 (solution d'acide nitrique 2M).

IX. Etude du nombre de cycles d'extraction

La détermination de nombre de cycles (plateaux) nécessaire pour l'achèvement de l'extraction de différents ions métalliques, présent dans notre déchet industriel, a été réalisé dans les mêmes conditions opératoires que précédemment (voir Chap VII, B2). L'extraction a été faite en mode discontinu avec le même mélange d'extractants (D2EHPA/TOPO). Après chaque expérience, le pH de la phase d'alimentation, a été ajusté à 2.

X. Etude de la durée de vie du support membranaire

La stabilité de la membrane mise en jeu, a été évaluée en terme de sa durée de vie, lors de l'extraction. L'étude a été suivie en fonction du rendement d'extraction du cuivre (II) puisqu'il est présent majoritairement dans notre déchet. L'extraction a été faite en mode discontinu dont le temps d'agitation 180 minutes pour la phase d'alimentation et 30 minutes pour la phase d'épuration. L'extractant imprégné dans le support membranaire était D2EHPA/CH₂Cl₂ = 40% v/v. Les autres conditions expérimentales ont été maintenues constantes.

PARTIE
RESULTATS & DISCUSSION

I. Etude de dimérisation du D2EHPA dans différents solvants organiques

Les courbes de dosage pH-métrique du D2EHPA, dissout dans les différents solvants organiques tels que : Tétrachlorure de méthane (CCl_4), toluène (C_7H_8) et n-heptane (C_7H_{16}) sont respectivement reportées dans les figures 11, 12 et 13.

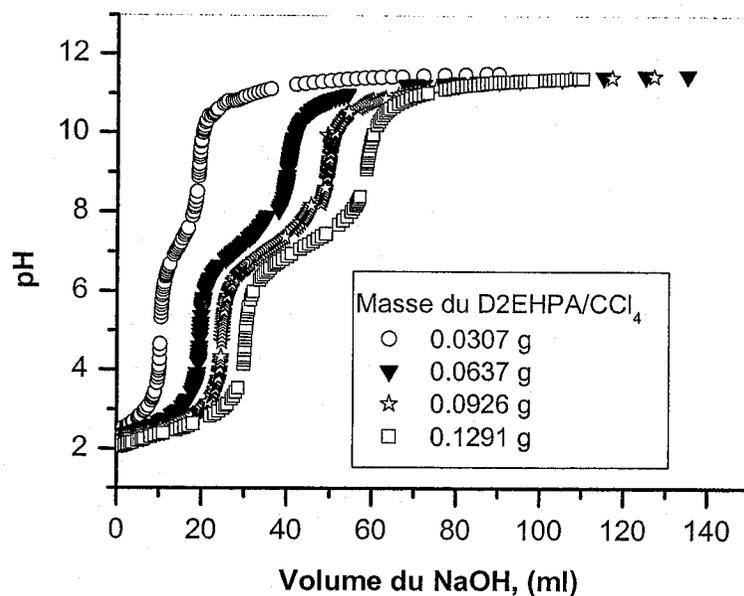


Figure 11. Courbes de dosage pH-métrique du D2EHPA dans le CCl_4 .

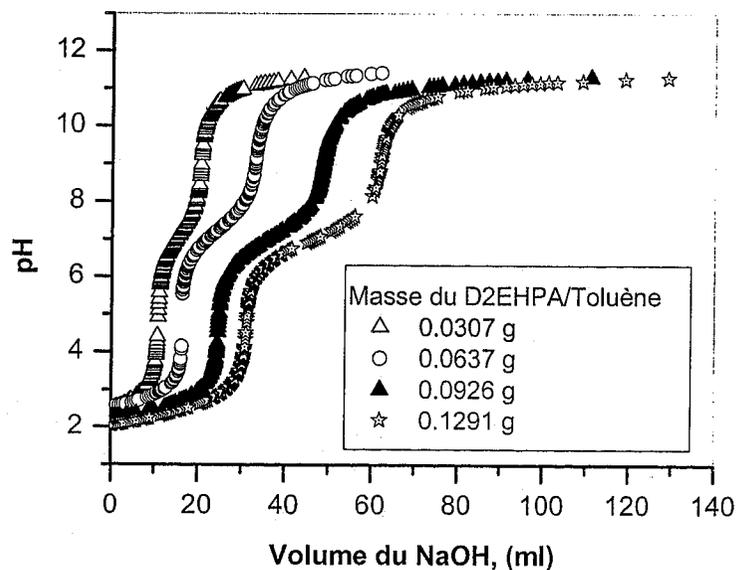


Figure 12. Courbes de dosage pH-métrique du D2EHPA dans le toluène.

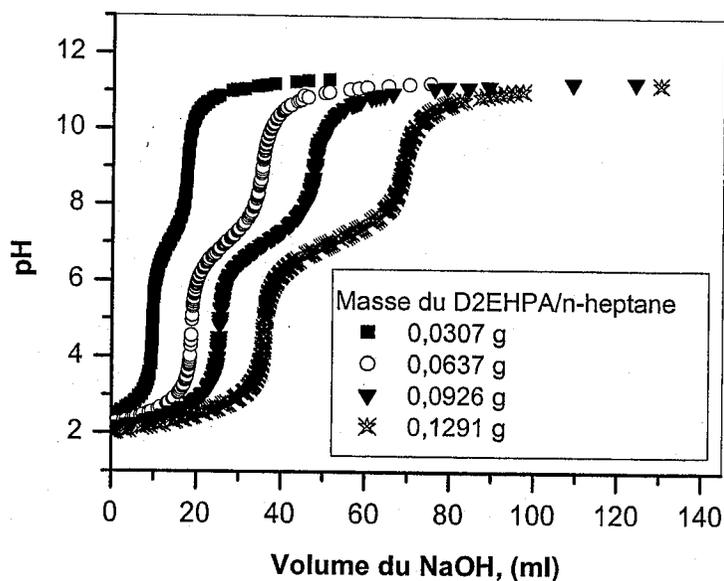


Figure 13. Courbes de dosage pH-métrique du D2EHPA dans le n-heptane.

Les équilibres chimiques mis en évidence sont :

* La réaction de partage du D2EHPA” entre l’eau et le solvant organique :



A l’équilibre on a : $\mu_{aq}(D2EHPA) = \mu_{org}(D2EHPA)$ (20)

D’où la constante d’équilibre “Kp”, s’écrit comme suit :

$$K_p = \frac{[D2EHPA]_{aq}}{[D2EHPA]_{org}} \quad (21)$$

- La dissociation d’acide dans l’eau est donnée par la réaction 11.



Cette réaction n’est pas une étape déterminante à cause de la tendance des acides phosphoriques à ne pas se dissocier facilement dans l’eau.

- La dimérisation du D2EHPA dans la solution organique est donnée par l’équilibre 12.



La constante de dimérisation “Kd” est définie par l’équation 22.

$$K_d = \frac{[(D2EHPA)_2]_{org}}{[(D2EHPA)]_{org}^2} \quad (22)$$

D'après la loi d'action de masse, on peut écrire :

$$[D2EHPA]_{orgT} = [D2EHPA]_{orgL} + 2[(D2EHPA)_2]_{org} \quad (23)$$

D'après les équations (22) et (23) on a :

$$[D2EHPA]_{orgT} = [D2EHPA]_{orgL} + 2K_d [D2EHPA]_{org}^2 \quad (24)$$

$$[D2EHPA]_{orgT} = \left(\frac{[D2EHPA]_{aq}}{K_p} \right) + 2K_d \left(\frac{[D2EHPA]_{aq}}{K_p} \right)^2 \quad (25)$$

Avec :

$[D2EHPA]_{aq}$: La concentration du D2EHPA dans la phase aqueuse.

$[D2EHPA]_{orgL}$: La concentration du D2EHPA libre dans la phase organique.

$[D2EHPA]_{orgT}$: La concentration totale du D2EHPA dans la phase organique.

$[(D2EHPA)_2]_{org}$: La concentration du D2EHPA sous forme dimère, dans la phase organique.

$[D2EHPA(-H^+)]_{aq}$: La concentration d'anion du D2EHPA dans la phase aqueuse.

$\mu_{aq}(D2EHPA)$ et $\mu_{org}(D2EHPA)$ sont respectivement les potentiels chimiques du D2EHPA dans la phase aqueuse et organique.

Les concentrations du D2EHPA dans la phase aqueuse sont déduites à partir des courbes de titrage (figures 11,12 et 13), aux points d'équivalences.

La relation permettant de calculer la constante de dimérisation de l'acide di(2-éthylhexylphosphorique est donnée par la méthode décrite par Dyrssen [223], qui a observé la formation de liaisons hydrogène stables.

Les constantes K_d , K_p sont déduites par l'équation (26) développée par Dyrssen [223].

$$P = \frac{K_p}{\Phi} + \frac{2K_d K_p^2 [D2EHPA]_{aq}}{\Phi^2} \quad (26)$$

Pour de faibles concentrations en acide phosphorique, dans la phase aqueuse Dyrssen et Coll., ont proposé une autre relation (équation 27) permettant de calculer la constante de dimérisation :

$$\text{Log}P = \Phi^{-1} \text{Log}K_p \quad (27)$$

avec :

$$\Phi = 1 + K_a [H^+]^{-1} \quad (28)$$

Φ : exprime le rapport en phase aqueuse entre les quantités libres de D2EHPA initiale et le D2EHPA restant.

$$K_p = \left(\frac{[D2EHPA]_{orgL}}{[D2EHPA]_{aq}} \right) \quad (29)$$

$$P = \left(\frac{[D2EHPA]_{aq}}{[D2EHPA]_{orgT}} \right) \quad (30)$$

Puisque la dissolution du D2EHPA, dans la phase aqueuse est très petite, on peut négliger la concentration en H^+ devant 1 et :

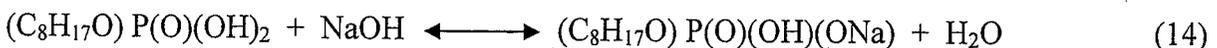
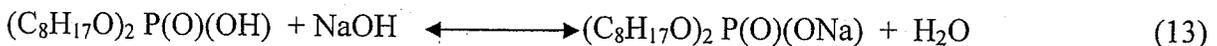
$$P = K_p \quad (31)$$

$$\text{d'où : } [D2EHPA]_{orgL} = \frac{[D2EHPA]_{aq}^2}{[D2EHPA]_{orgT}} \quad (32)$$

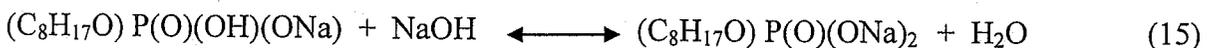
P : représente la fraction du D2EHPA, répartie entre les deux phases, organique et aqueuse.

Les courbes de dosage présentent deux points d'équivalences correspondant au mélange D2EHPA et M2EHPA (acides di et mono-phosphorique).

- Le 1^{er} point correspond à la fin de la réaction (13) et (14) dont la neutralisation de la première acidité du D2EHPA et l'acidité du M2EHPA (volume de la base égal à V_1).



- Le 2^{ème} point correspond à la fin de la réaction (15) dont la neutralisation de la deuxième acidité du D2EHPA (volume de la base égal à V_2).



Les nombres de moles du M2EHPA et du D2EHPA, présents dans la phase aqueuse, sont déterminés par les équations suivantes (33 et 34):

$$n_{D2EHPA} = \frac{N(2V_1 - V_2)}{1000} \quad (33)$$

$$n_{M2EHPA} = \frac{N(V_2 - V_1)}{1000} \quad (34)$$

où : N est la normalité de NaOH

Tableau 20 : Récapitulatif des résultats de dimérisation du D2EHPA dans différents solvants.

Solvant	CCl ₄	Toluène	n-heptane
Masse du D2EHPA, g (x 10 ³)	92.6	95.8	90
Masse initiale du D2EHPA pur, g (x 10 ³)	55.56	57.48	54
Nombre de mole initiale du D2EHPA, mol (x 10 ⁵)	17.23	17.82	16.7
Volume de neutralisation V ₁ (ml)	24.66	25	25
Volume de neutralisation V ₂ (ml)	48	49.5	49.4
Nombre de moles du D2EHPA pur _{aq} , mol (x 10 ⁵)	1.32	0.5	0.6
[D2EHPA] _{aq} M (x 10 ²)	0.066	0.025	0.03
Nombre de mole du (D2EHPA) _{OrgT} mol (x 10 ⁵)	15.91	17.32	16.67
[D2EHPA] _{OrgT} M (x 10 ²)	0.795	0.866	0.833
[D2EHPA] _{OrgL} M (x 10 ⁵)	5.48	0.721	1.08
[(D2EHPA) ₂] _{Org dimère} M (x 10 ³)	7.90	8.65	8.319
Constante de dimerisation K _d (M ⁻¹)	2.63 x 10 ⁶	1.66 x 10 ⁸	7.13 x 10 ⁷
Constante de partage K _p	0.083	0.028	0.036

Le tableau 20 montre que les constantes de partage de notre extractant (D2EHPA), obtenues dans les différents solvants, sont dans l'ordre suivant : Toluène > n-Heptane > CCl₄.

Le toluène est un bon solvant pour le D2EHPA, dont il va agir sous forme de dimère dans l'extraction. Le nombre de dimérisation inclus dans l'extraction sera en fonction de la valence du métal en question suivant le mécanisme d'extraction des ions métalliques par le D2EHPA, décrit précédemment.

Toutefois, dans notre étude on a choisi le n-heptane, car il ne présentait pas d'émulsion lors de l'extraction. En plus, il est toléré sur le plan environnemental.

II. Extraction du cuivre (II) par Le D2EHPA

II.1. Cinétique d'extraction

L'évolution du rendement d'extraction du cuivre (II) en fonction de la concentration en extractant (D2EHPA) a montré qu'au delà de 30 minutes d'extraction, l'efficacité d'extraction devient constante (figure 14). Donc, ce temps est révélé suffisant pour atteindre l'équilibre d'extraction.

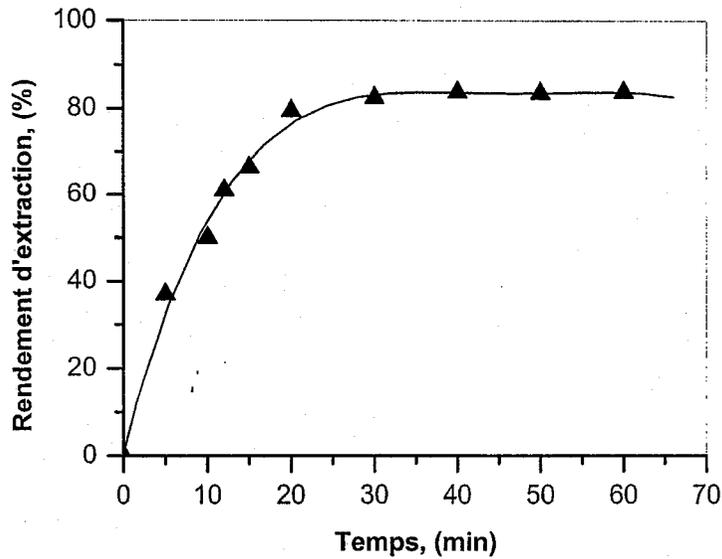


Figure 14. Variation du rendement d'extraction de Cu(II) en fonction du temps.

III. Extraction du Cu(II) en milieu neutre

L'augmentation de la concentration en D2EHPA a fait augmenter l'extraction du Cu(II). Un rendement d'extraction important (96%) a été obtenu à 6 mmol.l^{-1} en D2EHPA (figure 15). A partir de cette dernière l'extraction chute. Ceci est dû au re-largage du métal de la phase organique vers la phase aqueuse à cause de l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse, contenant initialement le métal à extraire.

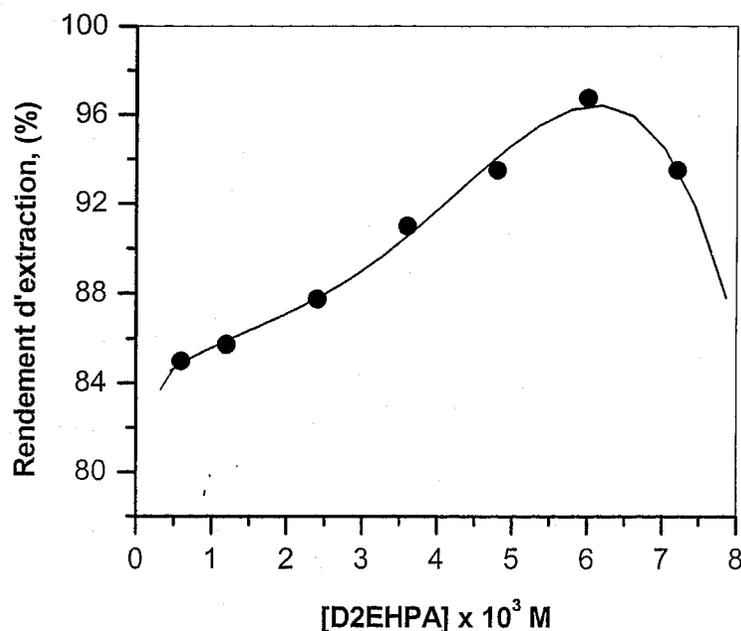


Figure 15. Evolution du rendement d'extraction du Cu(II) en fonction de la concentration du D2EHPA, temps d'équilibre = 30 min.

D'après le mécanisme d'extraction de l'ion métallique par le D2EHPA, décrit précédemment, la constante d'équilibre d'extraction correspondante peut être décrite comme suit (équation 35) :

$$K_x = \frac{[MR_n \cdot xHR][H^+]^n [M^{+n}]^{-1} [\overline{H_2R_2}]^{\frac{n+x}{2}}}{\quad} \quad (35)$$

Donc, le coefficient de distribution du métal (E) est donné par l'équation 36.

$$E = K_x [H^+]^{-n} [\overline{H_2R_2}]^{\frac{n+x}{2}} \alpha_M \quad (36)$$

$\alpha_{(M)}$ est le coefficient qui tient compte des réactions secondaires dues à l'hydrolyse et la formation de complexes métalliques dans la phase aqueuse [224].

Comme il est montré dans l'équation 36, le coefficient de distribution dépend du pH de la phase aqueuse métallique et de la concentration en extractant. Les graphes logarithmiques du coefficient de distribution en fonction de chaque variable de l'équation 36, en maintenant les autres constants, donnent une estimation préliminaire des valeurs stœchiométriques x et n.

Les graphes Log E en fonction de Log[D2EHPA] et Log E en fonction du pH d'équilibre, ont été tracés pour le Cu(II). Les deux pentes des deux droites ont donné la même valeur, et qui est proche de 1 (figure 16 et 17). Ces graphes ont été déterminés jusqu'à ce que le maximum d'extraction soit atteint.

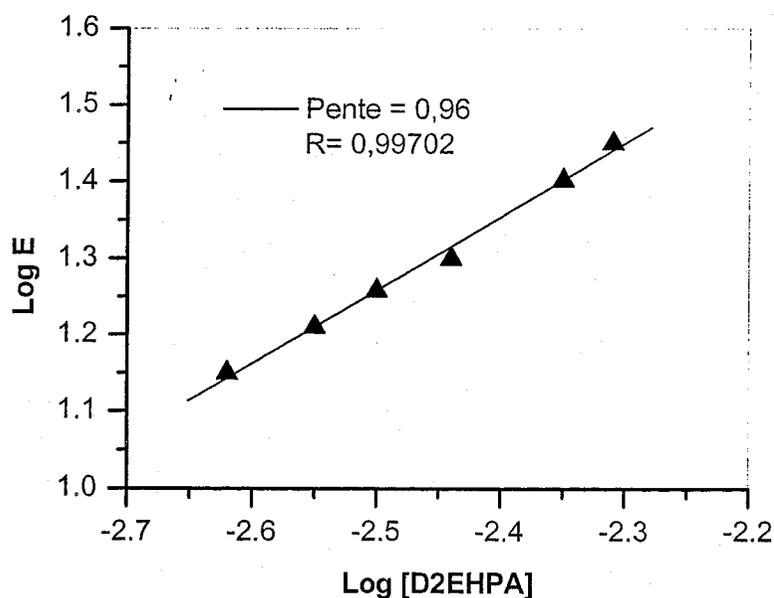


Figure 16. Evolution du coefficient de distribution du cuivre (II) en fonction de l'extractant, temps d'équilibre = 30 min.

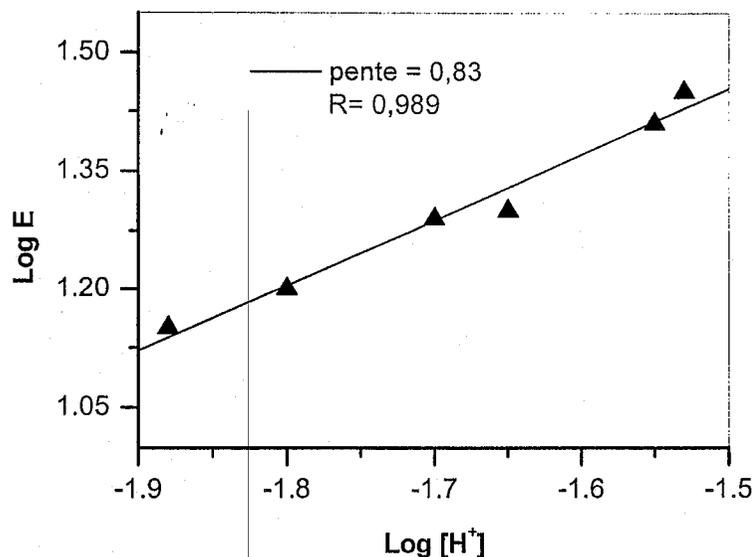


Figure 17. Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution du Cu (II), temps d'équilibre = 30 min.

Au vu des valeurs stœchiométriques n et x , l'équilibre d'extraction de Cu^{2+} en milieu acétate par le D2EHPA, dilué dans le *n*-heptane obéit à la réaction d'extraction (réaction 16) dont la forme suggérée du complexe métallique, formé dans la phase organique est donnée par le schéma 4.

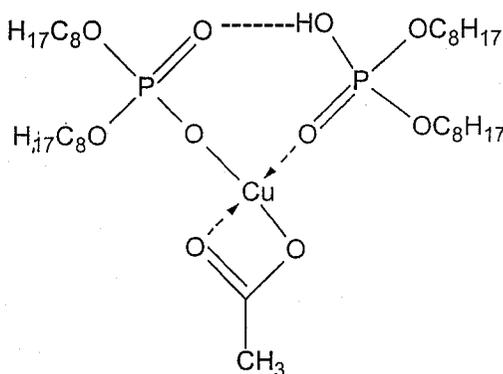
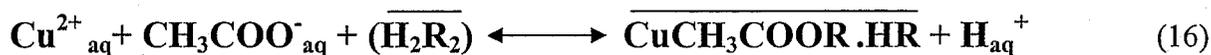


Schéma 4. Complexe de Cu(II)

Il faut toutefois signaler que le produit d'hydrolyse du cuivre (II) est l'espèce dimère $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ [225]. Une série d'espèces monomoléculaires : $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$, peuvent également être formées, mais ne se forment en proportions non négligeables que dans les solutions très diluées entre pH 7 et 12.

Les calculs théoriques, réalisés par le logiciel Cheaqs v. L20.1 (A Program for Calculating Chemical Equilibria in Aquatic Systems (2004), RIVM, Bilthoven, The Netherlands) pour les concentrations du cuivre libre et complexé, présentes dans la phase aqueuse avant extraction (pH = 6.0) donnent respectivement 76.92% et 17.27% pour le Cu^{2+} et le $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$. Après extraction (pH=1.42), la quantité du cuivre libre passe à 100% et la forme du cuivre complexé; $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ disparaît.

Ces résultats théoriques sont en accord avec nos résultats expérimentaux. Donc, le cuivre (II) est extrait à partir du milieu acétate comme $\text{CuCH}_3\text{COOR} \cdot \text{HR}$ où l'anion acétate intervient dans la formation du complexe métallique.

En fait, les espèces du cuivre (II) extraites (complexes) sont en accord avec celles, proposées dans d'autres milieux (chloré, nitré et sulfaté) avec le D2EHPA [226,227].

Dans le but de vérifier l'influence de l'acide acétique formé au cours de l'extraction dans la phase aqueuse, on réalise l'extraction du Cu(II) dans les conditions optimales ($[\text{D2EHPA}] = 6 \text{ mmol.l}^{-1}$, $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2$ et temps d'extraction = 30 min). La solution aqueuse récupérée après extraction, a été dosée par pH-métrie avec de la soude 0.05N. Les résultats sont donnés par la figure 18.

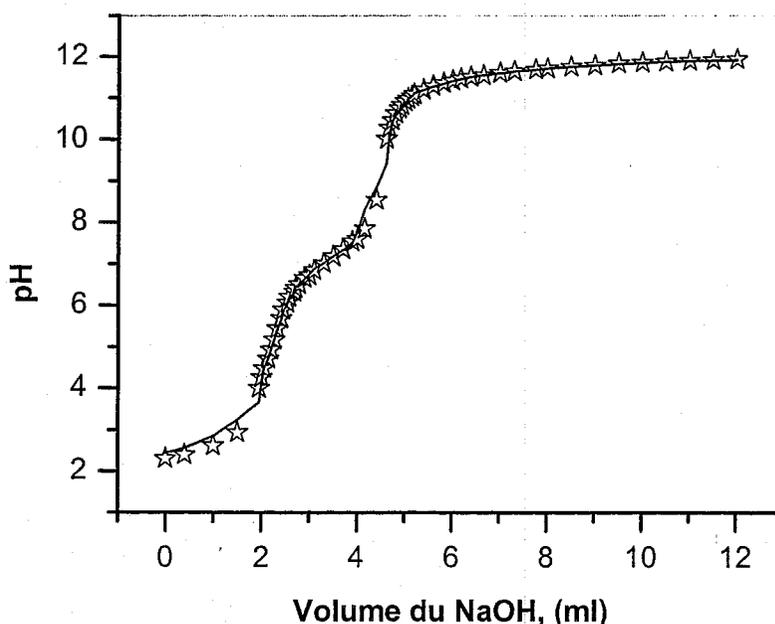


Figure 18. Dosage pH-métrique de la phase aqueuse, après extraction de Cu(II).

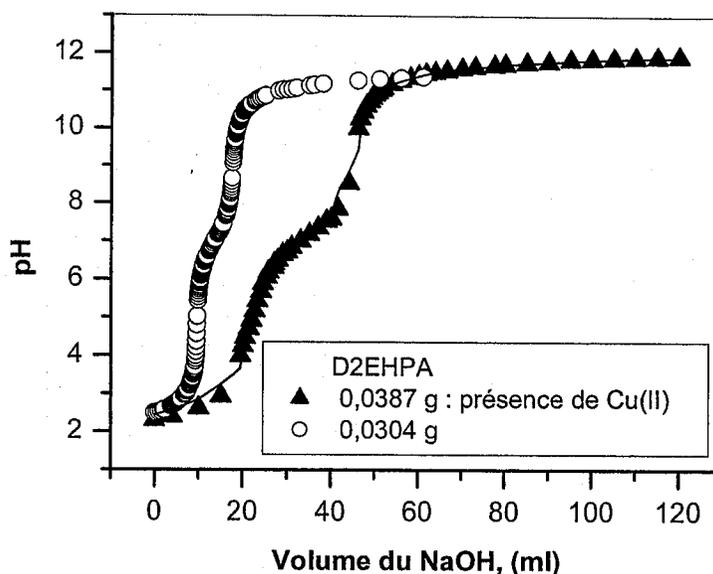


Figure 19. Dosage pH-métrique de la phase aqueuse après et avant extraction de Cu(II).

On obtient deux virages, le 1^{er} correspond à la neutralisation de la 1^{ère} acidité du M2EHPA et de l'acide acétique formé en faible quantité ($pK_{a1} = 2.06$). Le deuxième virage correspond à la neutralisation de la 2^{ème} acidité du M2EHPA ($pK_{a2} = 7.2$), tandis que pour le M2EHPA titré sans présence de cuivre, on a: $pK'a_1 = 2.68$ et $pK'a_2 = 7.08$ (figure 19).

D'après les valeurs de pK_{a1} et $pK'a_1$ (faible différence entre eux), la présence de l'acide acétique est confirmée.

IV. Caractérisations spectroscopiques

Les spectres UV de l'acétate du cuivre (II), présent initialement dans la phase aqueuse (avant l'extraction), donnent un pic à 214 nm. Tandis que ceux du Cu(II), retenu dans la phase organique après extraction, donnent un pic à 273 nm caractérisant la structure tétraédrique du Cu(II), voir le schéma 4.

L'infrarouge du D2EHPA montre la présence d'une bande intense P=O à 1213 cm^{-1} . Les bandes à 2775 cm^{-1} et 2375 cm^{-1} , sont attribuées à la présence des liaisons hydrogène dues à la dimérisation de l'extractant.

Le spectre infrarouge de la solution organique, contenant le Cu(II) après extraction, indique que la bande intense de P=O à 1213 cm^{-1} diminue à 1199 cm^{-1} d'où la bande à 1117 cm^{-1} qui caractérise P O-Cu.

V. Extraction du Cu(II) en milieu acide

La figure 20 montre que l'efficacité d'extraction du Cu(II) diminue tout en augmentant

la concentration de l'acide acétique dans la phase aqueuse. L'augmentation de la quantité d'anions d'acétates, dans la phase aqueuse, va s'opposer à la diffusion des ions du cuivre. Le rendement d'extraction optimal de 95% a été obtenu dans les conditions suivantes : 6 mmol.l⁻¹ en D2EHPA et 0,5M d'acide acétique présent dans la phase aqueuse métallique.

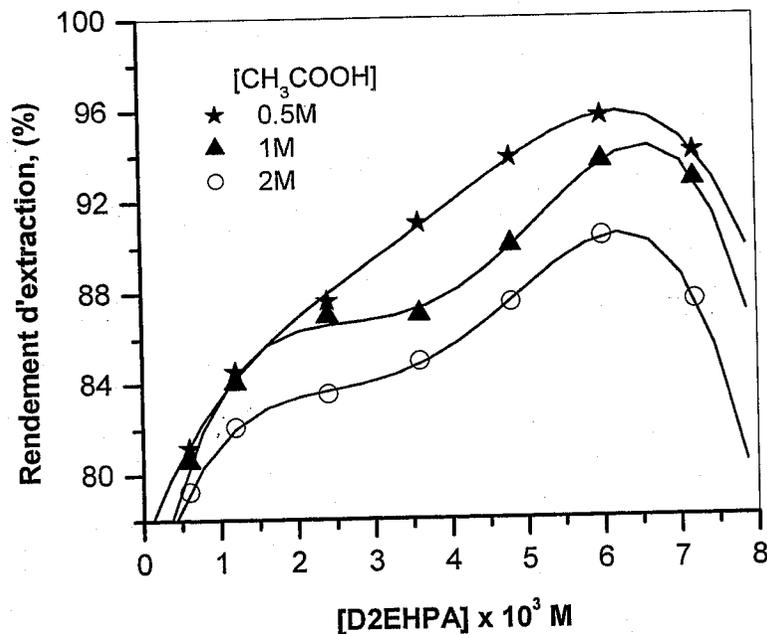
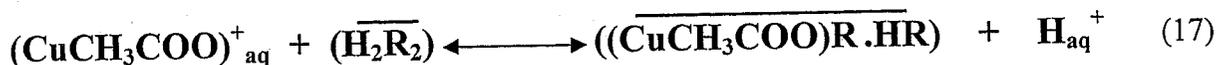


Figure 20. Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction du Cu(II), temps d'équilibre = 30 min.

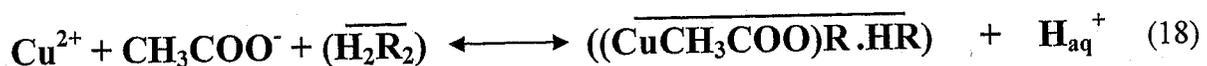
L'influence du milieu acide sur le coefficient de distribution du métal (E), a été étudiée. Les résultats obtenus (figure 21) ont montré que, pour n'importe quelle concentration en D2EHPA, E diminue avec l'augmentation de la concentration en acide acétique dans la phase aqueuse.

Les mécanismes d'extraction du Cu(II) à partir de différentes solutions acides, par le D2EHPA, dilué dans le n-heptane sont :

1. [CH₃COOH] = 0.5M



ou



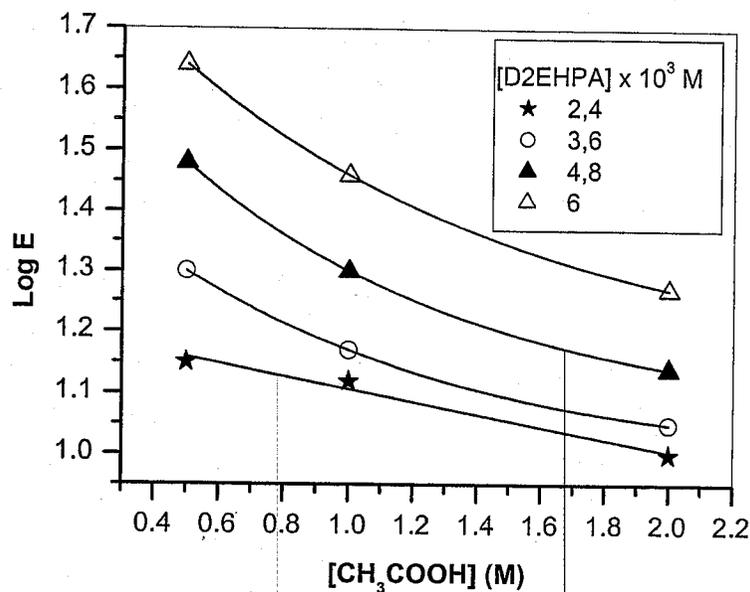


Figure 21. Influence de l'acide acétique sur l'extraction du Cu(II), temps d'équilibre = 30 min.

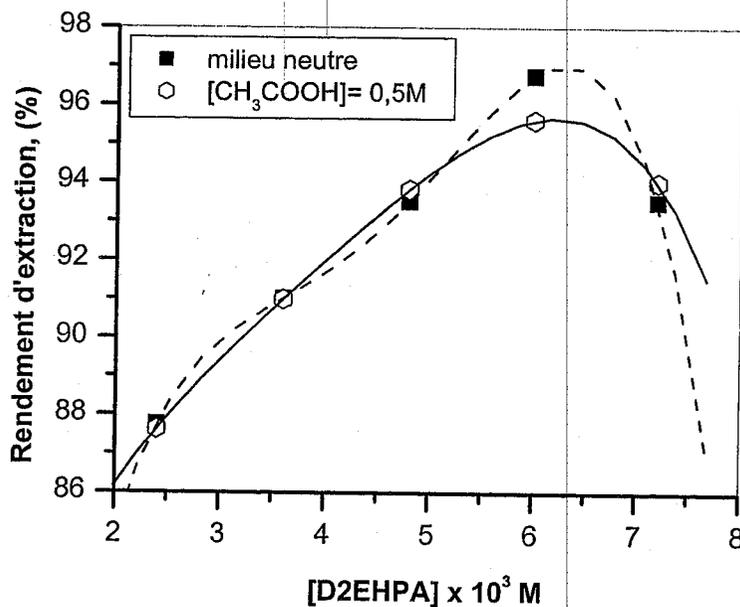


Figure 22. : Evolution du rendement d'extraction du Cu(II) par le D2EHPA dans les cas du milieu neutre et acide, temps d'extraction = 30 min.

Les courbes de valorisation du rendement d'extraction du Cu(II) par le D2EHPA, obtenues dans le cas d'extraction à partir d'un milieu neutre et en présence de 0,5M en acide acétique (figure 22), sont presque identiques. Donc, les milieux neutre et acide influent peu sur l'efficacité d'extraction du Cu(II).

Dans ce cas, le composé métallique formé, dans la phase organique est de type $\text{CuCH}_3\text{COOR.HR}$, identique à celui trouvé dans le milieu neutre. La dissociation de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ par hydrolyse est susceptible de produire comme réaction secondaire le $[\text{CuCH}_3\text{COO}]^+_{\text{aq}}$ en milieu neutre et en milieu faiblement acide en acide acétique. Le même résultat a été obtenu par Cheaqs v. L20.1. D'où le complexe métallique a été confirmé antérieurement dans le milieu nitrate [228].

Quand le milieu devient plus acide, le cation $[\text{CuCH}_3\text{COO}]^+_{\text{aq}}$ se dissocie en $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$. Ceci a été confirmé par les résultats obtenus à 1M et 2M en acide acétique. Le complexe métallique ainsi formé dans les deux cas est de type CuR_2 . En fait, les calculs théoriques par le logiciel CHEAQS, ont montré que le cuivre libre dans la solution aqueuse augmente de 76,92 % à 85,92 %.

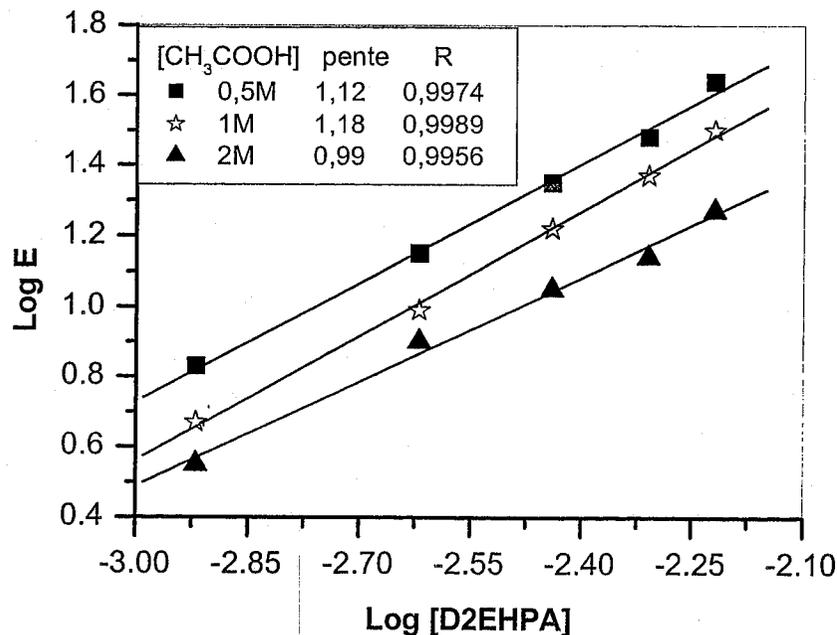


Figure 23. Effet de la concentration en extractant sur le coefficient de distribution du Cu (II), temps d'équilibre = 30 min.

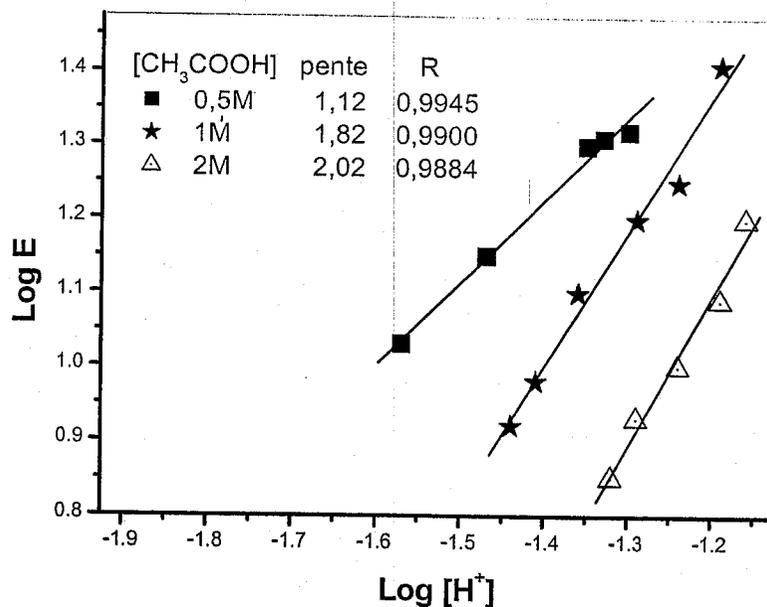
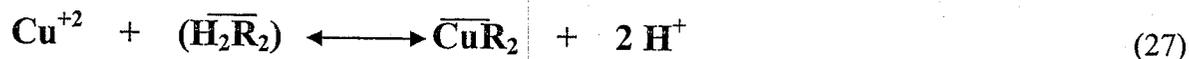


Figure 24. Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution du Cu (II), temps d'équilibre = 30 min.

Les courbes Log E en fonction de Log [D2EHPA] et Log E en fonction du pH d'équilibre, sont représentées respectivement dans les figures 23 et 24. De même, le mécanisme d'extraction du cuivre (II), à partir d'un milieu fortement acide, peut être donné par la réaction 27.



VI. Effet de la force ionique sur l'extraction du Cu(II)

La force ionique est déterminée par la formule de **D. Hückel** (équation 37). Les résultats sont récapitulés dans les courbes suivantes (figures 25, 26 et 27).

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (37)$$

La figure 25 montre que le rendement d'extraction du Cu(II) diminue avec l'augmentation de la concentration en sel d'acétate de sodium. Ceci est attribué à l'effet d'ion commun qui abaisse la solubilité du sel de cuivre. Le rendement d'extraction du Cu(II) est plus élevé (94%) dans le cas d'addition 0,05M du sel dans la solution métallique.

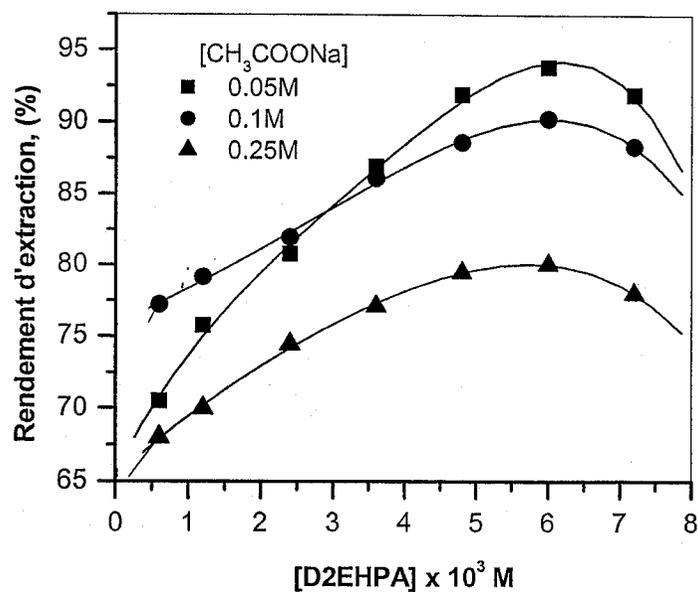


Figure 25. Influence du milieu salé sur le rendement d'extraction du Cu(II), $pH_i = 6,0$ et temps d'équilibre = 30 min.

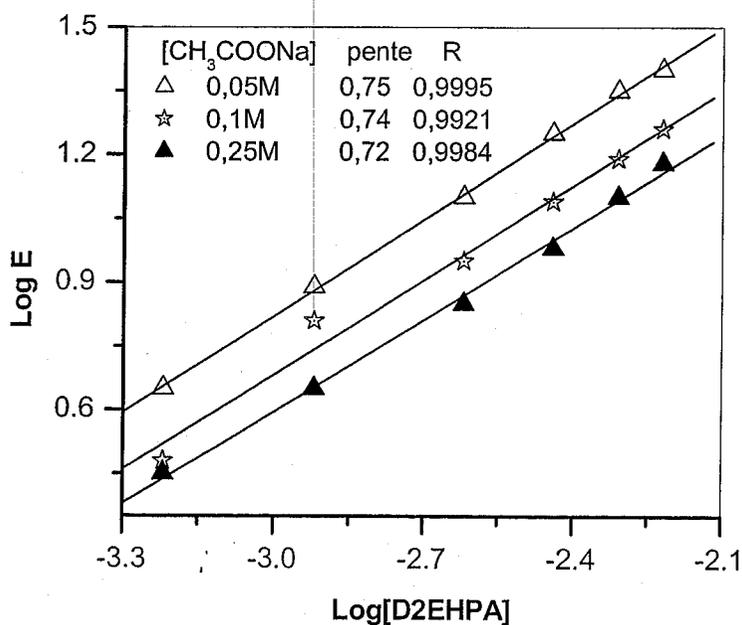


Figure 26. Influence de la concentration en sel sur le coefficient de distribution du Cu(II), temps d'équilibre = 30min.

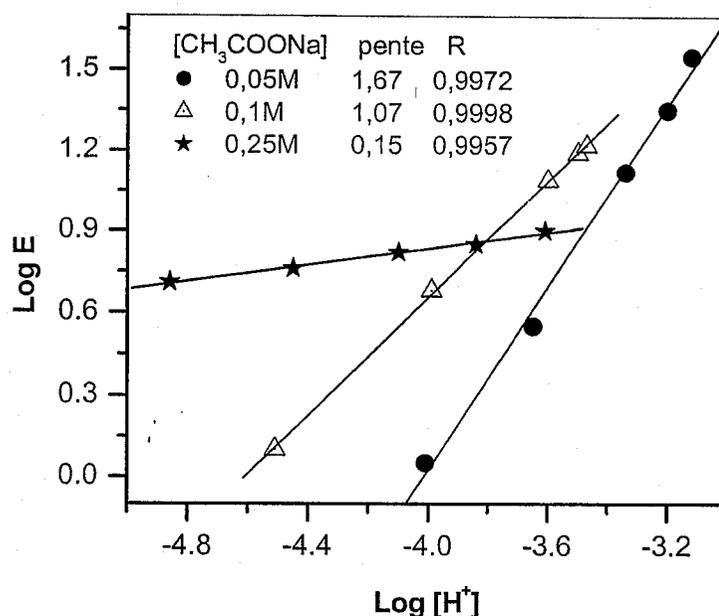
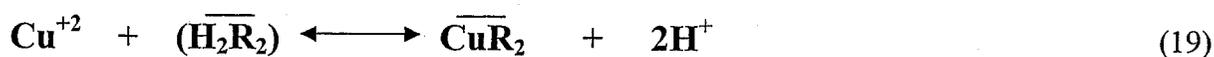


Figure 27. Evolution du pH d'équilibre en fonction du coefficient de distribution du Cu(II), temps d'équilibre = 30 min.

Les coefficients stœchiométriques obtenus à partir des courbes LogE en fonction de [D2EHPA] et LogE en fonction de pH, représentées respectivement sur les figures 26 et 27, conduisent à établir le mécanisme probable de la réaction d'extraction du cuivre (II) en présence de 0,05 M de sel. L'équilibre d'extraction peut être décrit par la réaction 19.



Le complexe métallique formé est identique à celui trouvé dans le cas du milieu acide, 1M et 2M.

A 0,1M et 0,25M en acétate de sodium, présentes dans la phase aqueuse, l'extraction du cuivre (II) entre en concurrence avec le sodium. L'extractant va extraire Na⁺ au lieu du Cu²⁺ [229]. Le complexe métallique formé dans la phase organique, est de type NaR.HR, et le mécanisme de réaction d'extraction peut être donné par la réaction 20.



Ce complexe formé, à une concentration élevée d'acétate de sodium, est en accord avec celui donné par le logiciel Cheaqs V. L20.1. D'après ce dernier l'augmentation de la concentration en sel de CH₃COONa a montré que le sodium libre passe de 97,54% à 91,31% (rapport = 0,93) et le cuivre libre diminue de 14,16% à 1,94% (rapport = 0,13). La quantité de

sodium libre est plus élevée que celle du cuivre libre ($\text{Na}^+ / \text{Cu}^{2+} = 7,13$). Donc, le sodium sera extrait en premier lieu.

Afin de quantifier l'influence de la force ionique sur le coefficient de distribution, nous avons tracé aussi la courbe E en fonction de μ_2 / μ_1 .

avec :

μ_2 : la force ionique sans CH_3COONa .

μ_1 : la force ionique avec CH_3COONa .

D'après la figure (28) qui représente l'influence de la concentration de CH_3COONa sur le coefficient de distribution (E), on remarque une diminution du coefficient de distribution.

Ce phénomène est dû probablement à l'ion organique acétate (CH_3COO^-) qui a un caractère moins électronégatif que le D2EHPA.

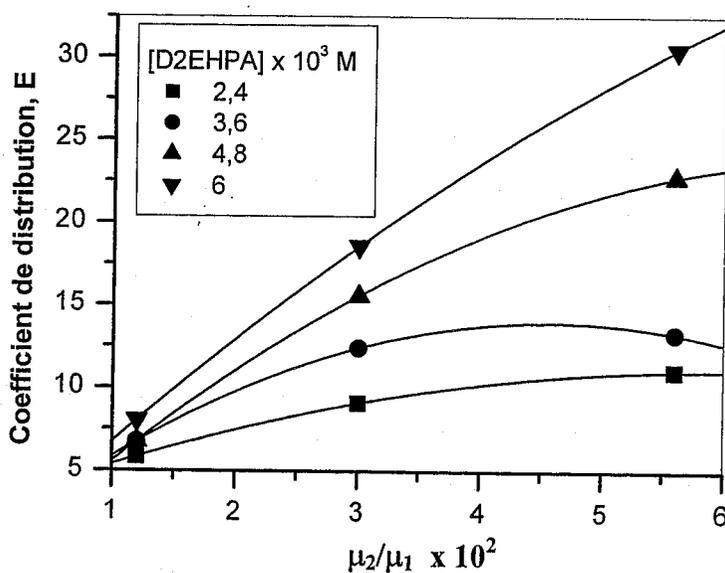


Figure 28. Influence de la force ionique sur le coefficient d'extraction du cuivre (II) par le D2EHPA, $[\text{Cu}^{+2}] = 10^{-3} \text{ M}$ et $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 2$.

VII. Extraction du Cu(II) en milieu tampon acétate

L'extraction du Cu(II) diminue avec l'augmentation de la concentration en extractant (voir la figure 29). Le rendement d'extraction optimal est de 85% à $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ en D2EHPA, dilué dans le n-heptane.

Les coefficients stœchiométriques du mécanisme d'extraction du Cu(II) à partir du milieu tampon acétate (pH= 4) par le D2EHPA, sont déterminés à partir des droites représentées sur les figures 30 et 31.

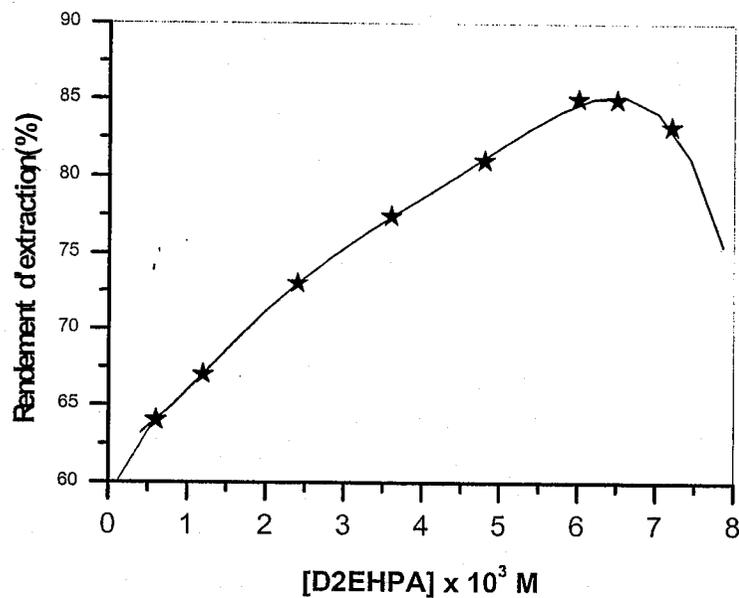


Figure 29. Influence du milieu tampon sur le rendement d'extraction du Cu(II), temps d'équilibre = 30 min.

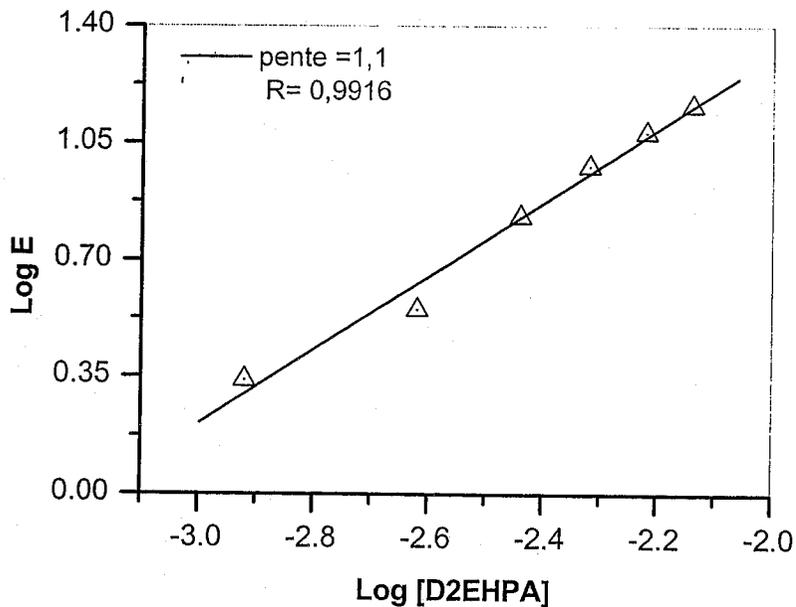


Figure 30. Effet du milieu tampon sur le coefficient de distribution du Cu(II), temps d'équilibre = 30 min.

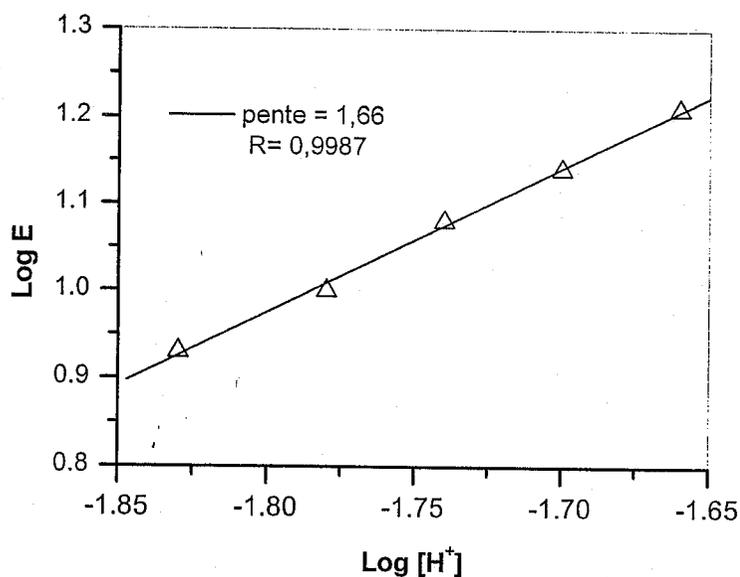
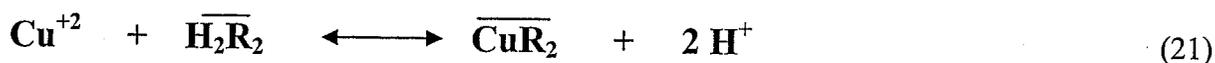


Figure 31. Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution du Cu(II), temps d'équilibre = 30 min.

Le mécanisme de la réaction d'extraction du cuivre (II) à partir du milieu tampon acétate par le D2EHPA, dilué dans le n-heptane, peut être donné par la réaction 21.



Le complexe du cuivre (II) formé, est semblable à celui trouvé dans le cas où l'extraction du Cu(II) serait réalisée à partir de milieu acide ; 1M et 2M en acide acétique, et en présence d'acétate de sodium à 0,05M.

VIII. Récapitulatif des extractions du Cu(II) dans les différents milieux

De la figure 32, l'extraction du Cu(II) par le D2EHPA, dilué dans le n-heptane, nous a permis d'instaurer un ordre d'extrahibilité du Cu(II) à partir de différents milieux. Ceci a été donné à une concentration de D2EHPA égale à 6 mmol.l⁻¹. Au-delà de cette concentration, on ne parlera pas de taux d'extraction car on assiste au phénomène de relargage du métal, dû à l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse métallique.

L'ordre décroissant d'extraction du Cu(II), est donné comme suit : 96% (milieu neutre), 95% (milieu acide ; 0,5M), 94% (milieu salé ; 0,05M), 85% (milieu tampon ; pH= 4).

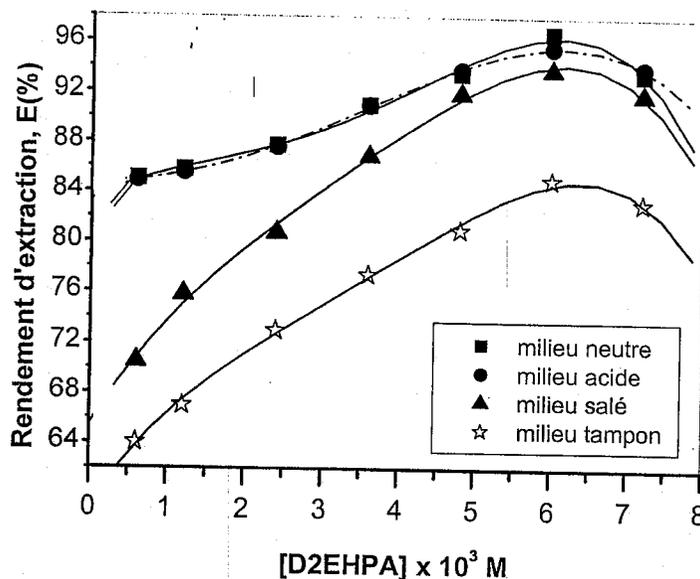


Figure 32. Valorisation du rendement d'extraction du Cu(II) en fonction de la concentration en D2EHPA, dans différents milieux.

Les différents complexes métalliques, formés dans la phase organique en présence de différents milieux, sont donnés par le tableau 21.

Tableau 21. Complexes identifiés, dans la phase organique lors de l'extraction du Cu(II)

Milieux	Complexes
Neutre	$\text{CuCH}_3\text{COOR} \cdot \text{HR}$
Acide (0,5M)	//
Acide (1M et 2M)	CuR_2
Salé (0,05M)	//
Tampon (pH= 4)	//
Salé (0,1M et 0,25M)	$\text{Na R} \cdot \text{HR}$

IX. Etude diffusionnelle du cuivre (II)

IX.1. Etude cinétique

La figure 33 montre les courbes typiques d'extraction, obtenues à diverses conditions expérimentales. Le taux d'extraction de la solution aqueuse d'acétate du cuivre (II) par le D2EHPA, dilué dans le n-heptane, s'avère diminuer pendant l'étape initiale d'environ 15 minutes. Après, il devient presque constant. Ceci peut être attribué à une augmentation de taux de transfert de masse à cause de la turbulence à l'interface. En outre, ce phénomène

implique aussi que les résistances de transfert de masse étaient importantes dans le système actuel [16].

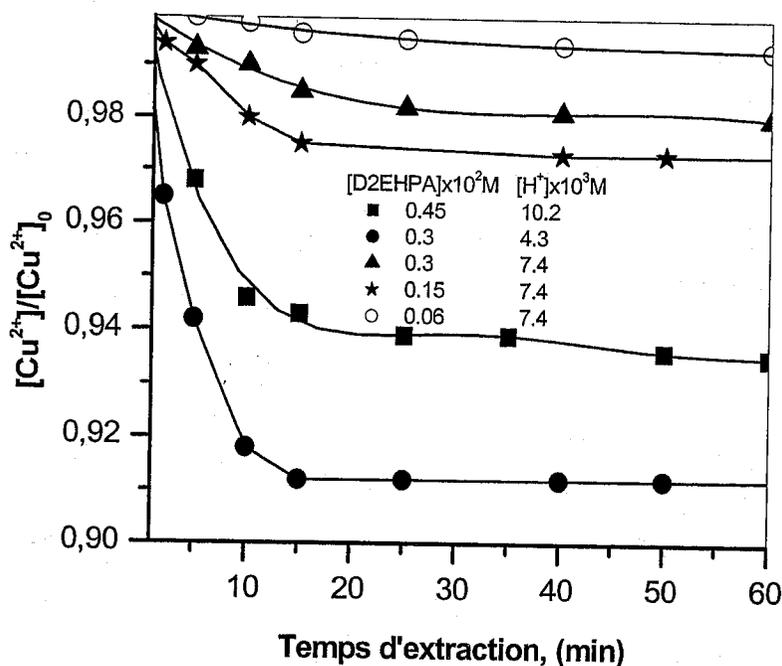


Figure 33 : Courbes typiques d'extraction du cuivre (II) en fonction du temps pour diverses concentrations en H^+ et en D2EHPA, rapport des phases $V_{Aq}/V_{Org} = 2$.

A 3 mmol.l^{-1} en D2EHPA, les cinétiques ont été réalisées pour des concentrations en H^+ égales à $4,3 \text{ mmol.l}^{-1}$ et $7,4 \text{ mmol.l}^{-1}$. Les résultats ont prouvé que l'effet de la concentration du proton était significatif parce que l'intervalle entre les deux courbes obtenues était important, et dans le cas où $[H^+] = 4,3 \text{ mmol.l}^{-1}$, l'équilibre de la réaction d'extraction était plus rapide (figure 33).

Pour une concentration en proton fixe et égale à $7,4 \text{ mmol.l}^{-1}$, trois courbes ont été obtenues en variant la concentration en extractant ; $0,6 \text{ mmol.l}^{-1}$, $1,5 \text{ mmol.l}^{-1}$ et 3 mmol.l^{-1} . Ces courbes sont très proches entre elles. Cependant, l'équilibre d'extraction est moins rapide. On conclut ainsi pour les constantes de vitesse d'extraction: $k_{H^+} \gg k_{Cu^{+2}}$

Notre système "Cu⁺² (acétate)-D2EHPA" est donc similaire à celui de "Cu⁺² (nitrate)-D2EHPA", décrit dans la littérature) [16].

Donc, nous sommes amenés à déterminer les termes diffusionnels et d'étudier leurs évolutions en fonction de la concentration en acide (acide acétique) et en extractant (D2EHPA).

IX.2. Détermination de la population interfaciale de D2EHPA

L'extraction du cuivre (II) par le D2EHPA, s'est montrée qu'elle se produit à l'interface aqueuse et organique. Donc, il est d'intérêt d'étudier la dispersion de l'extractant à l'interface huileuse. A l'interface, nous avons l'adsorption du monomère de D2EHPA, définie par les réactions 22 et 23.



L'équation de la pression interfaciale (π) donnée par **Gibbs**, est de la forme suivante (équation 38) :

$$\Pi = RTT_0 \text{Ln}(1 + K_a (K_d)^{1/2} [\text{D2EHPA}]^{1/2}) \quad (38)$$

L'activité de D2EHPA à l'interface huileuse est grande et son adsorption à l'interface débute à une concentration relativement basse : $(K_a (K_d)^{1/2} [\text{D2EHPA}]^{1/2}) \gg 1$, l'équation 38 devient :

$$\Pi = 2,303RTT_0 \text{Log}(K_a (K_d)^{1/2}) + 1,152RTT_0 \text{Log}[(\text{D2EHPA})_2] \quad (39)$$

Les constantes $K_a (K_d)^{1/2}$ et T_0 (population interfaciale) ont été déterminées graphiquement (figure 34). Cette figure a été tracée par simulation aux données antérieures [16].

d'où : $T_0 = 6.976 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ $K_a (K_d)^{1/2} = 52.46$

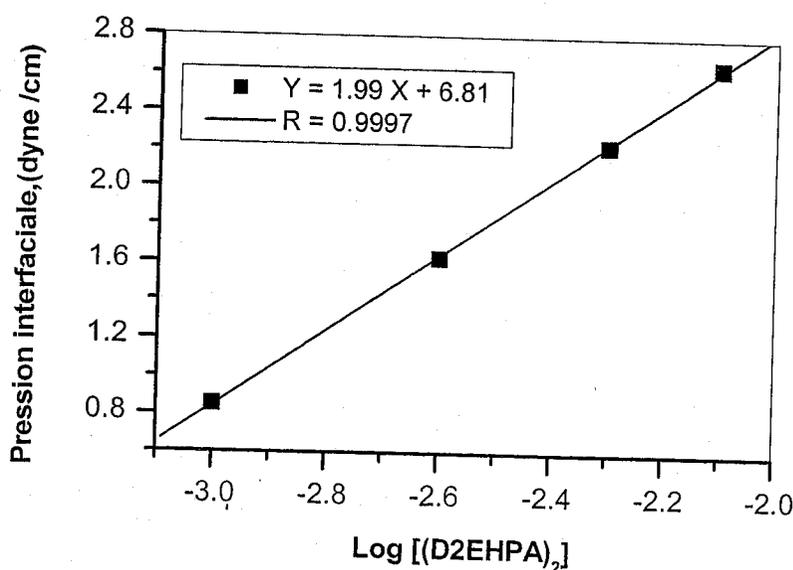
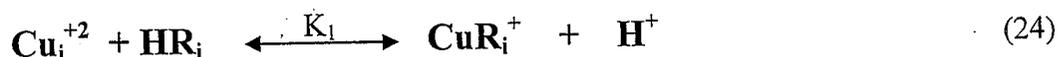


Figure 34. Evolution de la pression interfaciale en fonction de la concentration du D2EHPA.

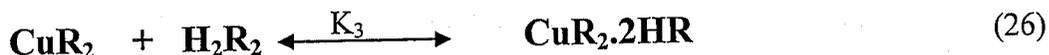
IX.3. Schéma Réactionnel

L'extraction de cuivre (II) se produit par une réaction interfaciale en deux étapes.

1^{er} étape: Elle a lieu entre l'ion cuivrique et les molécules de D2EHPA adsorbées à l'interface.



2^{ème} étape: Elle a lieu entre le 1^{er} complexe intermédiaire formé à l'interface et l'extractant dans la phase globale. Cette étape contrôle la vitesse globale d'extraction.



La réaction 26, montre que nous avons deux formes de complexes à l'équilibre CuR_2 et $\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}$. L'influence de la concentration en D2EHPA, a comme effet de déplacer l'équilibre dans un sens ou dans l'autre. Ainsi, on peut obtenir majoritairement l'un des deux complexes ou un mélange des deux dans des proportions voisines. Le complexe CuR_2 a été obtenu lors des extractions réalisées à partir des milieux : Acide (1M et 2M), Salé (0.05M) et tampon acétate (pH= 4).

Rappelons que, la réaction globale d'extraction du Cu(II) par le D2EHPA, citée précédemment, est de la forme suivante :



Les flux de masse (J) pour chaque espèce à travers le film diffusionnel proche de l'interface, sont donnés par les équations suivantes :

$$J_{\text{Cu}^{2+}} = k_{\text{Cu}^{2+}} ([\text{Cu}^{2+}] - [\text{Cu}^{2+}]^*) \quad (40)$$

$$J_{\text{H}_2\text{R}_2} = k_{\text{H}_2\text{R}_2} ([\overline{\text{H}_2\text{R}_2}] - [\overline{\text{H}_2\text{R}_2}]^*) \quad (41)$$

$$J_{\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}} = -k_{\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}} ([\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}] - [\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}]^*) \quad (42)$$

$$J_{\text{H}^+} = -k_{\text{H}^+} ([\text{H}^+] - [\text{H}^+]^*) \quad (43)$$

Or

$$J_{\text{Cu}^{2+}} = J_{\text{H}_2\text{R}_2} / 2 = J_{\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}} = J_{\text{H}^+} / 2 \quad (44)$$

En utilisant un excès de D2EHPA, la résistance de transfert de masse de D2EHPA devant celle de Cu^{2+} devient négligeable. Comme la résistance de transfert de masse de H^+ dans la phase aqueuse est négligeable ($k_{\text{H}^+} \gg k_{\text{Cu}^{2+}}$), la résistance de transfert de masse du Cu^{2+} et du complexe métallique jouent un rôle important dans la vitesse d'extraction du cuivre (r). Celle-ci est donnée par l'équation 45.

$$r = V_{aq}/S \left(\frac{d[\text{Cu}^{2+}]}{dt} \right) = k_{\text{Cu}^{2+}} ([\text{Cu}^{2+}] - [\text{Cu}^{2+}]^*) = -k_{\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}} ([\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}] - [\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}]^*) \quad (45)$$

avec :

S : Surface de l'interface

Les constantes d'équilibre des réactions 24 et 66 sont données respectivement par les équations 46 et 47.

$$K_1 = \frac{[\text{CuR}_i^+][\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HR}_i]} \quad (46)$$

$$K_3 = \frac{[\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}]^*}{[\text{CuR}_2][\text{H}_2\text{R}_2]} \quad (47)$$

En intégrant l'équation (45), l'équation de vitesse devient:

$$\text{Ln} \left(\frac{(1 + \beta[\text{H}^+]^2) [\text{Cu}^{2+}]}{K_e[\text{H}_2\text{R}_2]^2 [\text{Cu}^{2+}]_0} - \frac{\beta[\text{H}^+]^2}{K_e[\text{H}_2\text{R}_2]^2} \right) = \frac{V_{aq}}{S} k_0 t \quad (48)$$

avec :

k_0 : Constante de vitesse de la réaction d'extraction du Cu(II).

β : Rapport des phases (V_{aq}/V_{og}).

K_e : Constante d'équilibre de la réaction d'extraction du Cu(II).

où

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_{\text{Cu}^{2+}} (1 + \beta[\text{H}^+]^2 / K_e[\text{H}_2\text{R}_2]^2)} + \frac{1}{k_{\text{CuR}_2 \cdot 2\text{HR}} (\beta + K_e[\text{H}_2\text{R}_2]^2 / [\text{H}^+]^2)} + \frac{1}{k_2 K_1 T_0 ([\text{H}_2\text{R}_2]^{1/2} / [\text{H}^+] + \beta[\text{H}^+] / K_e[\text{H}_2\text{R}_2]^{3/2})} \quad (49)$$

Chacun de ces trois termes représente respectivement la résistance de transfert de masse au sein de film diffusionnel dans la phase aqueuse ($R_{\text{aq,Cu}^{2+}}$), la résistance de transfert

de masse au sein de film diffusionnel dans la phase organique ($R_{org,CuR2.2HR}$) et la résistance interfaciale de la réaction chimique (R_I).

En utilisant la méthode de régression multiple, on obtient :

$$k_{Cu+2} = 4.08 \times 10^{-3} \text{ cm/s} \quad \text{et} \quad k_{CuR2.2HR} = 3.23 \times 10^{-4} \text{ cm/s.}$$

$$k_2 K_1 = 89 \times 10^{-3} \text{ l}^{1/2} / \text{mol}^{1/2} \cdot \text{s}$$

Pour : $T_0 = 6.976 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$

$$K_e \text{ (constante d'équilibre)} = 1.93 \times 10^{-3}$$

Les constantes de diffusion du cuivre (II) et du complexe métallique sont en accord avec celles trouvées par d'autres travaux, effectués sur l'extraction du cuivre (II)-nitrate par le D2EHPA, dilué dans le kérosène [16].

IX.4. Effets de l'extractant et de l'acidité de la phase métallique sur l'évolution des termes diffusionnels

Lors de l'extraction du Cu(II) par le D2EHPA, dilué dans le n-heptane, la résistance opposée au transfert de masse, au sein du film diffusionnel dans la phase aqueuse, augmente avec la concentration en D2EHPA et elle diminue en augmentant la concentration en acide acétique (voir figure 35). Ceci est sur la base de la recommandation que, le pH de la phase aqueuse soit aussi inférieur dont le gradient en proton soit favorable pour assurer l'extraction du Cu(II).

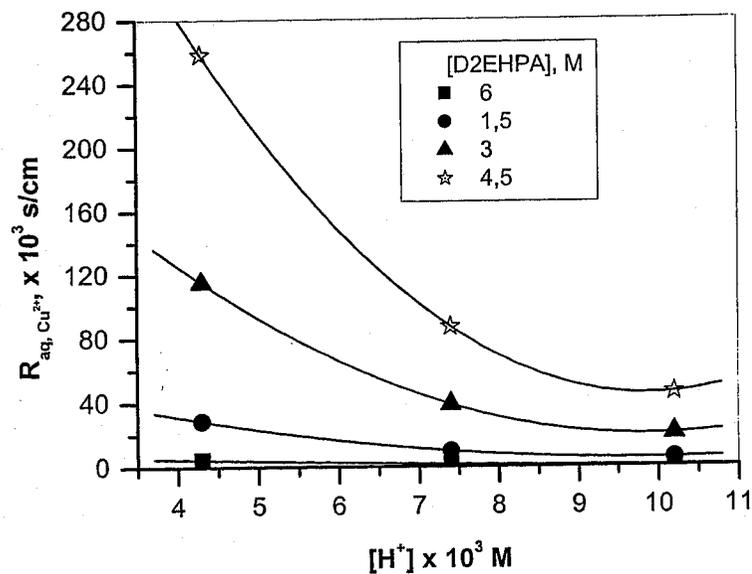


Figure 35. Evolution de la résistance de transfert de masse au sein du film diffusionnel, dans la phase aqueuse, en fonction de la concentration en acide acétique.

La figure 36 montre que, la résistance opposé au transfert de masse au sein du film diffusionnel dans la phase organique, diminue avec l'augmentation de la concentration en D2EHPA et augmente avec l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse. Ceci implique qu'un excès de D2EHPA est commode pour l'extraction du Cu(II).

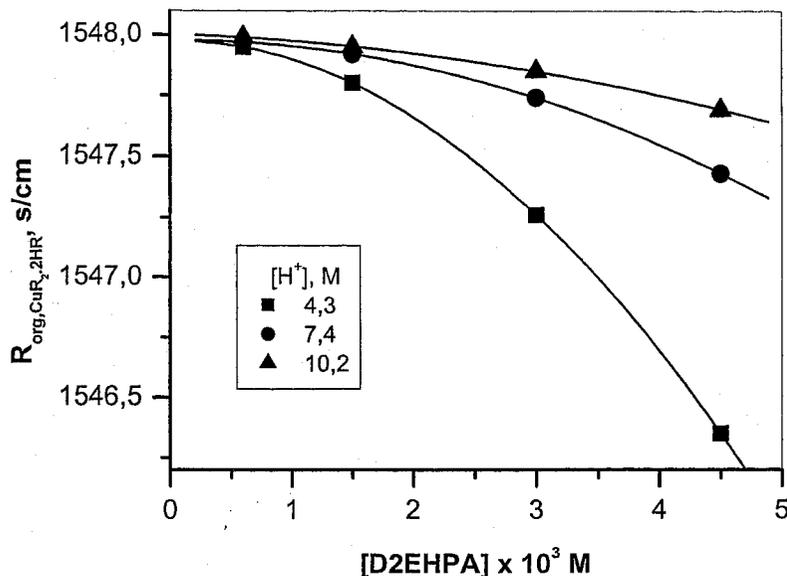


Figure 36. Evolution de la résistance de transfert de masse au sein du film diffusionnel, dans la phase organique, en fonction de la concentration en extractant.

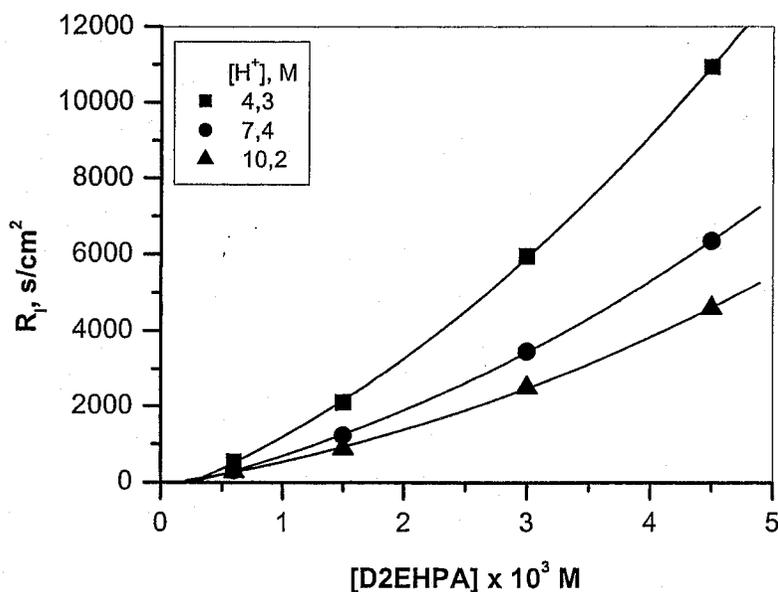


Figure 37. Evolution de la résistance interfaciale de la réaction chimique en fonction de la concentration en extractant.

La figure 37 montre que, la résistance interfaciale de la réaction chimique augmente avec l'augmentation de la concentration en D2EHPA et diminue avec l'augmentation de la concentration en acide acétique. Afin d'augmenter la vitesse d'extraction de cuivre (II) par le D2EHPA, dilué dans le n-heptane, il faut augmenter l'acidité de la phase aqueuse et la concentration de D2EHPA en phase organique.

IX.5. Influences du D2EHPA et de l'acidité de la phase métallique sur la vitesse d'extraction

L'évolution de l'extraction du Cu(II) en fonction de la concentration d'extractant, présent dans la phase organique et du taux d'acidité de la phase aqueuse (figure 38), a montré qu'en augmentant la concentration en D2EHPA, la constante apparente de vitesse d'extraction du cuivre (II) diminue à cause du gradient en proton qui s'établit entre les phases aqueuse et organique (phénomène du relargage du métal). Ceci est surmonté en augmentant la concentration d'acide dans la phase aqueuse, afin de changer le gradient en proton. Ce qui donne à l'extraction, la force motrice de nouveau.

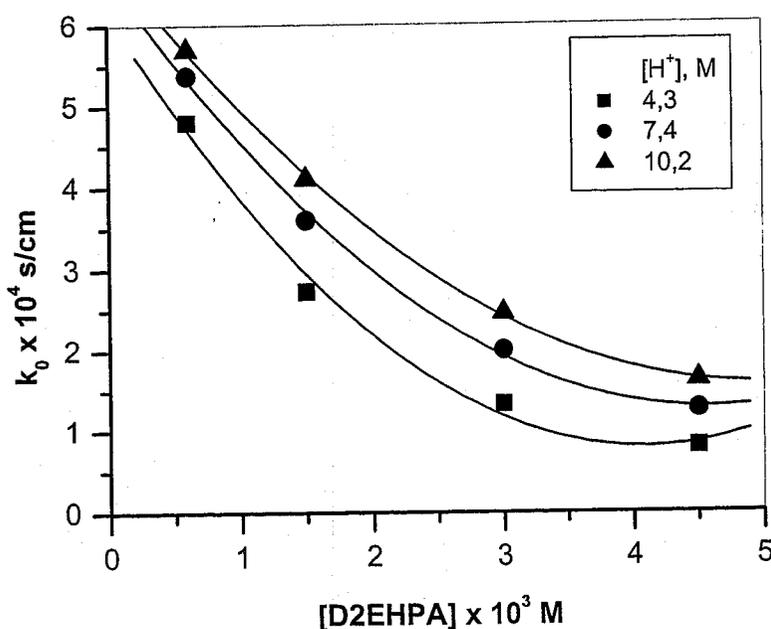


Figure 38. Effet de D2EHPA sur la constante apparente de vitesse d'extraction du Cu(II).

Dans notre étude, le transfert de masse (flux de masse) entre deux phases liquides est schématisé sur la figure 39, où est présenté le transfert d'une espèce A entre deux phases.

Les profils réels de concentration sont en trait plein, les profils modélisés en trait tireté. L'échange a lieu de la phase 1 vers la phase 2, \bar{C}_1 et \bar{C}_2 sont les concentrations moyennes du soluté respectivement dans la phase 1 et 2. $C_{1,1}$ et $C_{1,2}$ les concentrations à l'interface. Dans les deux couches limites d'épaisseurs respectives Δl_1 et Δl_2 , le soluté A est transféré sous l'influence des différences de concentrations $C_1 - \bar{C}_{1,1}$ et $C_{1,2} - C_2$.

Ce modèle est dû à Lewis et Whitman [230].

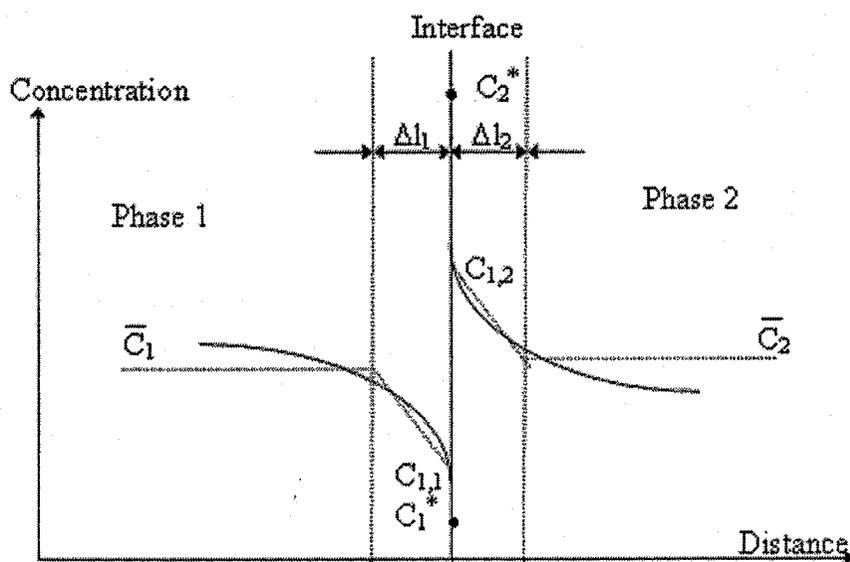


Figure 39. Modèle de la couche limite de diffusion.

X. Extraction du nickel (II) par le D2EHPA

X.1. Extraction du Ni(II) en milieu neutre

L'extraction du Ni(II) s'est avérée augmenter avec l'augmentation de la concentration de D2EHPA. Un rendement d'extraction important de 83% (figure 40) a été observé, et ce à 6 mmol.l⁻¹ en D2EHPA. A partir de cette concentration en D2EHPA, le rendement d'extraction diminue. Ceci est dû au métal libéré de la phase organique vers la phase aqueuse, en raison de l'augmentation de l'acidité dans la phase aqueuse.

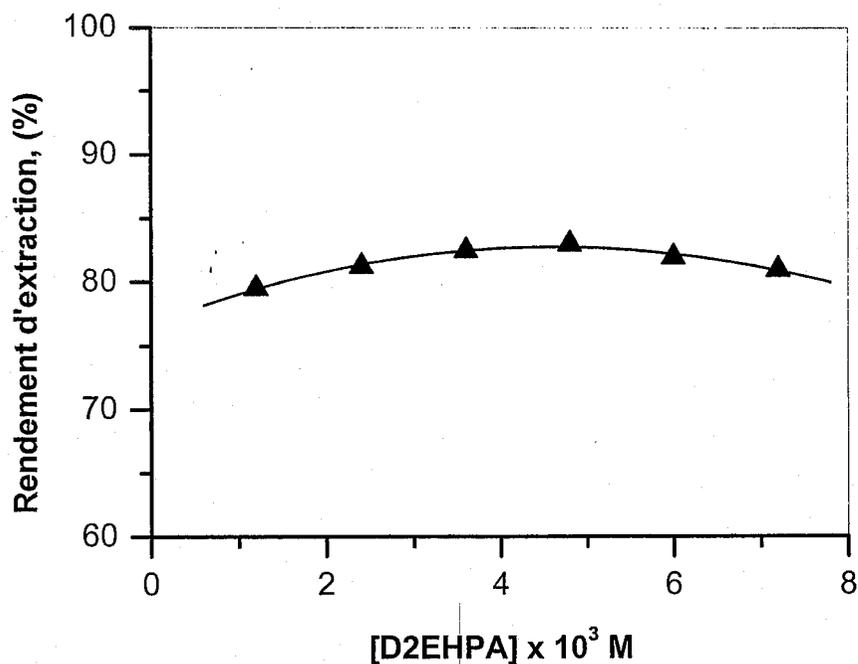


Figure 40. Evolution du rendement d'extraction de Ni(II) en fonction de la concentration de D2EHPA, $\text{pH}_i = 6$ et temps d'équilibre = 30 min.

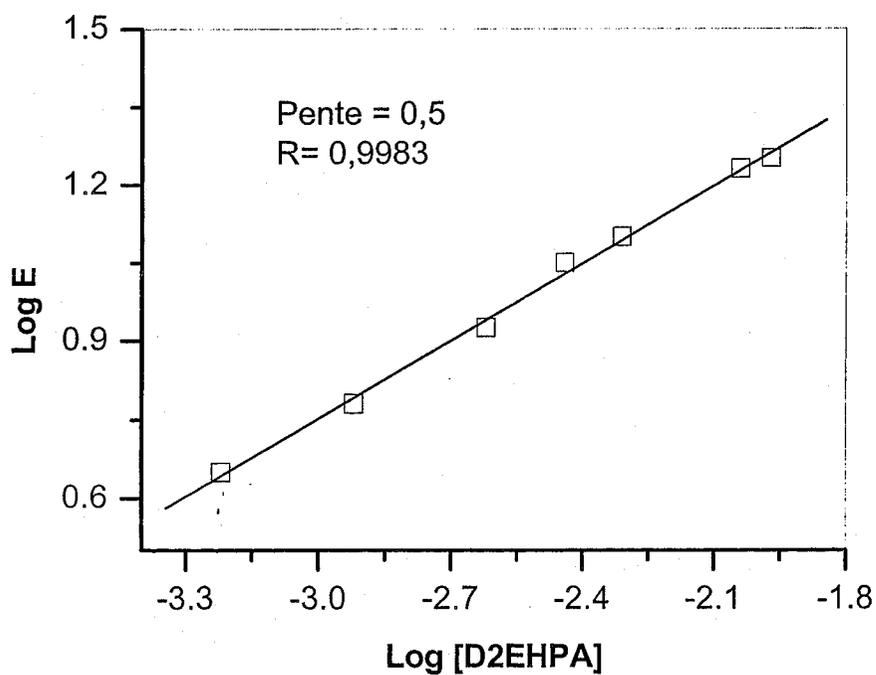


Figure 41. Evolution du coefficient de distribution du Ni(II) en fonction de la concentration de D2EHPA, $\text{pH}_i = 6$ et temps d'équilibre = 30 min.

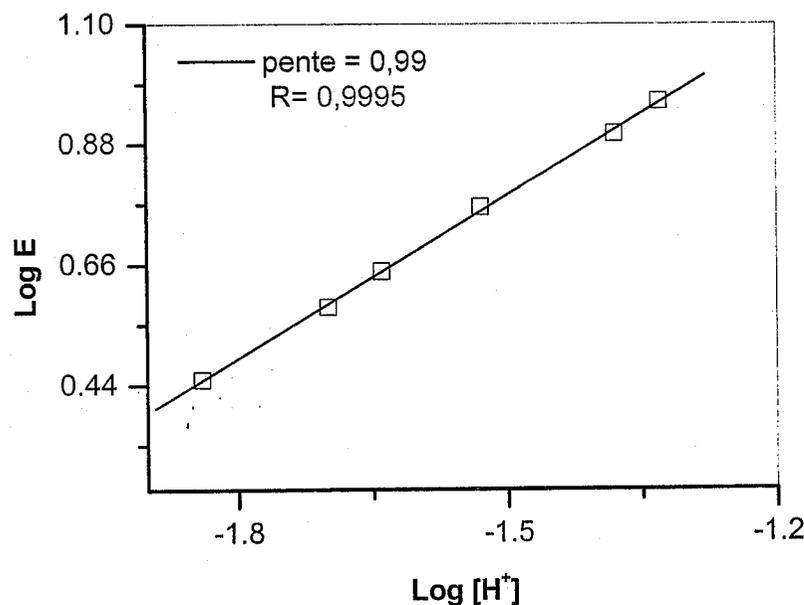


Figure 42. Effet du pH d'équilibre sur le coefficient de distribution du Ni(II),
pH_i = 6 et temps d'équilibre = 30 min.

Des graphiques ; Log E en fonction de pH et de Log E en fonction de [D2EHPA], ont été tracés pour le Ni(II). Les pentes des lignes droites ont donné respectivement une valeur proche de 1 (figure 42) et une valeur égale à 0,5 (voir figure 41). Ces graphiques sont déterminés jusqu'à ce que l'extraction maximale soit atteinte.

Ces valeurs déterminées graphiquement vont servir à l'établissement du mécanisme d'extraction du Ni(II) à partir du milieu neutre par le D2EHPA, dilué dans le n-heptane. L'équilibre d'extraction est donné par la réaction 28 et la structure du complexe de nickel, formé dans la phase organique, par le schéma 5.

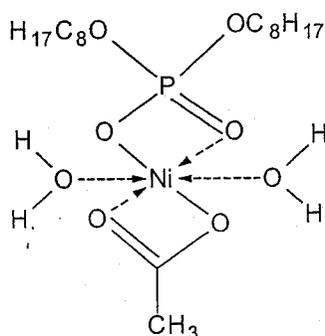
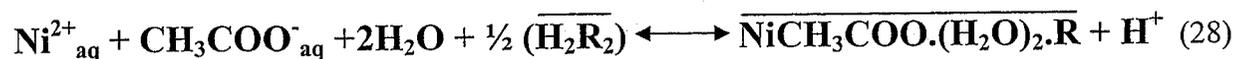


Schéma 5. Structure du complexe de Ni(II)

Le dimère H_2R_2 est lié à deux molécules d'eau à cause de la solubilité de l'eau dans le D2EHPA ($0,051 \text{ mol.l}^{-1}$ à 20°C).

Les calculs donnés par le logiciel Cheaqs V. L20.1, montrent que la quantité de Ni^{2+} libre, présente en solution avant l'extraction ($\text{pH} = 6,0$), est de 96,04%. Tandis que celle de Ni^{2+} complexé sous forme de $[Ni(CH_3COO)]^+$ est de 3,89%. Après extraction ($\text{pH}=1.15$), le nickel libre restant en solution est de 100%, 0% a été assigné au nickel complexé.

Ces résultats sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux. Ainsi, le nickel (II) est extrait à partir du milieu neutre comme $NiCH_3COO.(H_2O)_2.R$ où l'anion acétate intervient dans la formation du composé métallique.

En fait, les espèces du nickel extraites sont en accord avec celles proposées dans d'autres milieux avec le même extractant.

X.2. Caractérisations spectroscopiques

La couleur verte de la phase organique après extraction a permis de confirmer que la structure du complexe du nickel est octaédrique (voir schéma 5). Aussi, le spectre UV de la phase organique après extraction donne un pic d'absorption à 395 nm, qui caractérise la structure octaédrique de ce métal [231].

Quelque soit le milieu organique, l'ion nickel (II) se trouve toujours relié à des molécules d'eau. En effet, **Sato** et ses collaborateurs [232] ont montré que la liaison $Ni-OH_2$ se révèle très forte même aux hautes températures ($> 100^\circ\text{C}$). Les liaisons avec les molécules d'eau complètent les liaisons bidentées du chélatant pour former l'octaèdre.

Le spectre UV de la phase aqueuse après extraction donne un pic d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$, identique à celui obtenu avant extraction. Ceci montre que le changement de milieu avant et après extraction ne déplace pas le λ_{max} .

La spectrophotométrie infrarouge confirme bien la présence des bandes caractéristiques du D2EHPA. Rappelons brièvement que le spectre IR du D2EHPA, dilué dans le n-heptane montre essentiellement une bande d'adsorption $P=O$ à 1213 cm^{-1} . D'autres à 2775 cm^{-1} et 2375 cm^{-1} sont dues à la présence des ponts hydrogène du dimère.

Le spectre infrarouge du complexe métallique comparé au spectre du D2EHPA, indique que lorsque le métal se lie à $P=O$, alors :

- La bande d'adsorption de $P=O$ se déplace vers les faibles fréquences (1198 cm^{-1}).
- L'intensité des bandes caractérisant la dimérisation diminue.

L'apparition d'une nouvelle bande à 525 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison covalente $P-O-Ni$.

X.3. Extraction du Ni(II) en milieu tampon acétate

L'extraction du Ni(II) s'est montrée diminuer avec l'augmentation de la concentration d'extractant (figure 43). Le rendement d'extraction optimal obtenu est de 94% à 6×10^{-3} M en D2EHPA, dilué dans le n-heptane. Les coefficients stœchiométriques du mécanisme d'extraction du Ni(II), à partir du milieu tampon acétate, ont été déterminés à partir des droites représentées sur les figures 44 et 45.

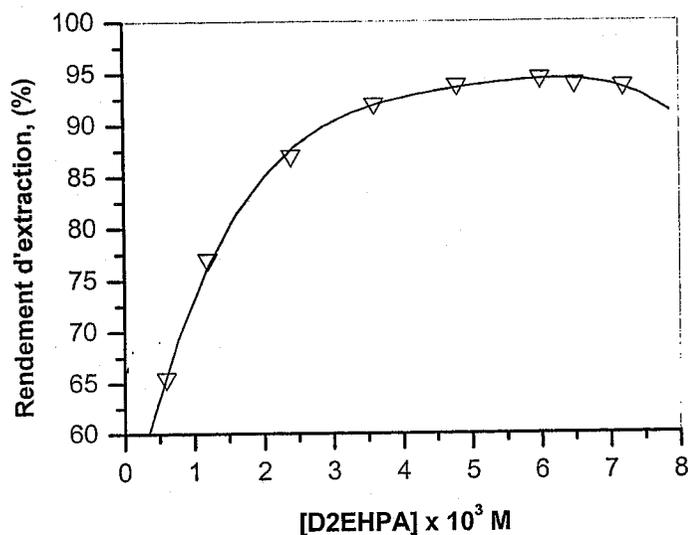


Figure 43. Influence du milieu tampon acétate sur le rendement d'extraction du Ni(II), $\text{pH}_i = 4$ et le temps d'équilibre = 30 min.

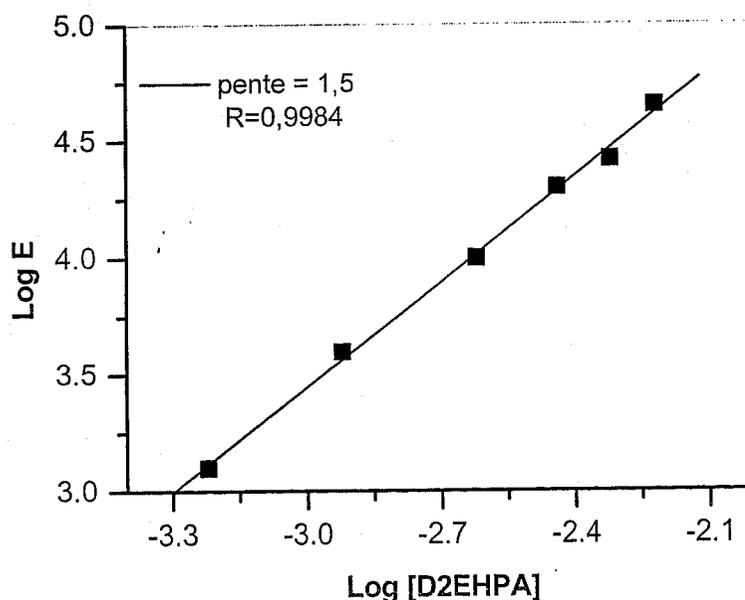


Figure 44. Influence du milieu tampon acétate sur le coefficient de distribution du Ni(II), $\text{pH}_i = 4$ et le temps d'équilibre = 30 min.

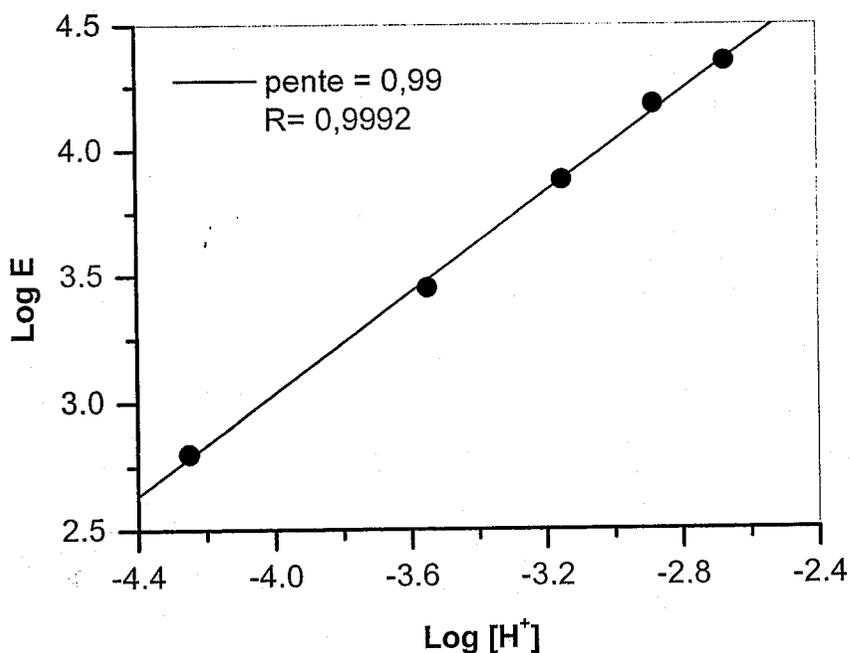


Figure 45. Evolution du pH d'équilibre en fonction du coefficient de distribution du Ni(II), $pH_i = 4$ et le temps d'équilibre = 30 min.

Le mécanisme d'extraction du nickel (II) à partir du milieu tampon acétate par le D2EHPA, dilué dans le n-heptane, peut être donné par la réaction 29. Aussi, la structure du complexe métallique formé, dans la phase organique, est donnée par le schéma 6.



Les résultats obtenus sont en accord avec les travaux précédents [9], et avec les prévisions, données par le logiciel Cheaqs V. L20.1.

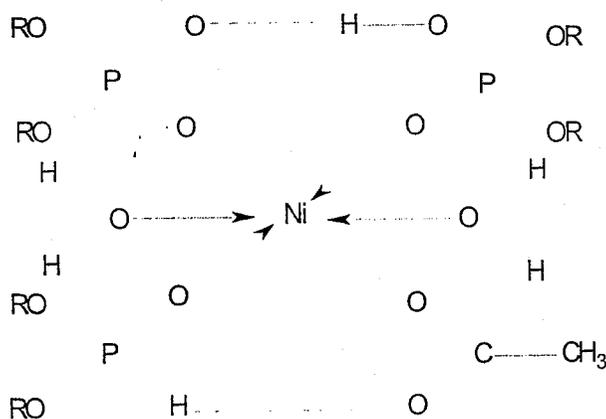


Schéma 6. Complexe $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})\text{R} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{HR}$

XI. Extraction du mélange synthétique du Cu(II) et du Ni(II)

XI.1. Extraction en milieu neutre

Pour l'extraction du mélange (Cu^{2+} et Ni^{2+}) avec le D2EHPA, dilué dans le n-heptane, la figure 46 montre que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration en extractant, contrairement à l'extraction du cuivre (II) et du nickel (II), chacun pris séparément.

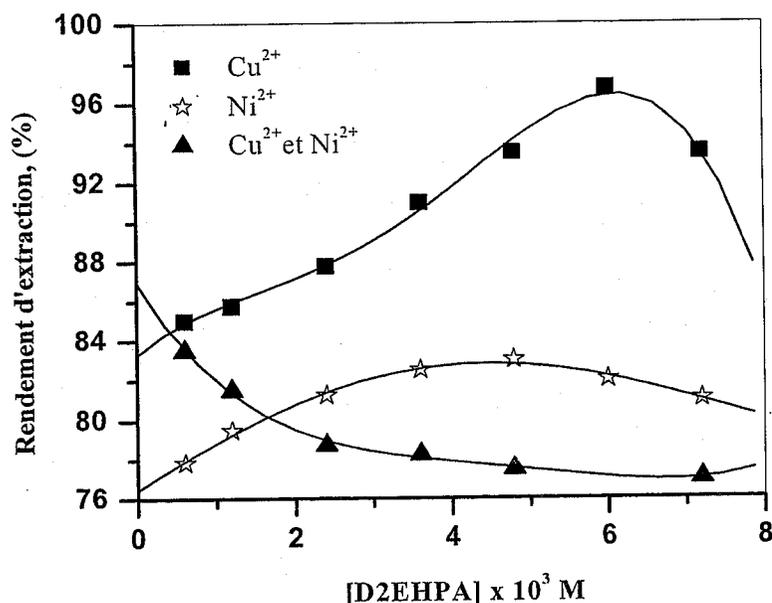


Figure 46. Influence de la concentration du D2EHPA sur le rendement d'extraction de Cu(II), Ni(II) et leur mélange, temps d'équilibre = 30 min et $\text{pH}_i = 6$.

A la concentration en D2EHPA égale à $4,8 \text{ mmol.l}^{-1}$, on obtient dans les mêmes conditions expérimentales, les mêmes pH à l'équilibre pour les deux ions métalliques (tableau 22). Les rendements d'extraction en ions Cu^{+2} et Ni^{+2} par le D2EHPA dilué dans le n-heptane qui en découlent, montrent une bonne extrahilité du cuivre(II) (93 %) par rapport à celui du nickel (II) (83%) (figure 46).

Tableau 22. Effet de la concentration d'extractant sur le pH d'équilibre

[D2EHPA], mmol.l^{-1}	pH(Cu)	pH(Ni)	$\Delta\text{pH}^* = \text{pH}(\text{Cu}) - \text{pH}(\text{Ni})$
0,6	3,88	1,84	2,04
1,2	3,1	1,7	1,4
2,4	1,88	1,64	0,24
4,8	1,53	1,53	0

où $\Delta\text{pH}^* = \text{pH}(\text{Cu}) - \text{pH}(\text{Ni})$

Pour l'extraction du mélange (Cu^{+2} , Ni^{+2}), le rendement diminue avec l'augmentation de la concentration en extractant (figure 46).

Le pH d'équilibre diminue avec l'augmentation de la concentration de D2EHPA, lors de l'extraction du mélange (voir le tableau 22). Dans la gamme de 0,6 à 4,8 mmol.l^{-1} en D2EHPA, dilué dans le n-heptane, les valeurs de pH changent comme suit: Cu(II) (intervalle de $\text{pH} = 2,35$) > Ni(II) (intervalle de $\text{pH} = 0,31$).

La valeur ΔpH^* indique que l'efficacité de séparation du cuivre (II) dans le mélange diminue quand la concentration de l'extractant augmente. Donc l'ordre d'extrahibilité est : Extrahibilité du Cu(II) > Extrahibilité du Ni(II) . Ce résultat est identique à celui obtenu par Yukio Nagaosa et Coll, dans le milieu sulfaté [233].

XI.2. Effet combiné d'extractants sur l'extraction du mélange d'ions métalliques

L'effet de mélange de deux extractants, l'un cationique (D2EHPA) et l'autre neutre (TBP), produit l'un des deux effets: Effet de synergie ou effet d'antagonisme.

L'expérience a montré que l'efficacité d'extraction du mélange des deux métaux (Cu^{2+} et Ni^{2+}) par le mélange d'extractants, dilué dans le n-heptane, augmente jusqu'à un rapport ; TBP(3,676 mmol.l^{-1}) sur D2EHPA (2,4 mmol.l^{-1}) égal à 1,53 (voir figure 47).

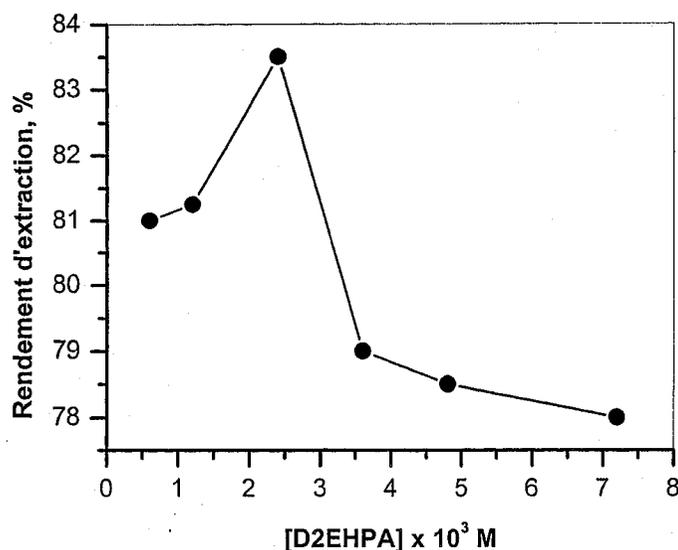


Figure 47. Evolution du rendement d'extraction de mélange (cuivre et nickel) en fonction de la concentration de D2EHPA, dans le mélange d'Extractants ([TBP] est fixe).

Le rapport ; TBP (3,676 mmol.l^{-1}) sur D2EHPA (4,8 mmol.l^{-1}) égal 0,76, correspond aux conditions optimales où l'extrahibilité du cuivre (II) est meilleure par rapport à celle du nickel (II) (voir tableau 22 et figure 46).

L'effet de synergie sur l'extraction du Cu(II) à partir du mélange métallique, a été observé lorsque le pourcentage en TBP dans le mélange d'extractants est inférieur à 0,76%. Dans ce cas, on a une augmentation de l'extrahibilité due au caractère solvant du TBP. Tandis que, lorsque le pourcentage en TBP est supérieur à 0,76%, on a une diminution de l'extrahibilité due au caractère polaire du TBP et de la réaction chimique entre D2EHPA et TBP qui a pour conséquence d'abaisser la concentration de D2EHPA libre.

XII. Séparation du Cu(II) et du Ni(II)

Les graphes Log E en fonction de pH d'équilibre pour les deux ions métalliques (Cu^{2+} et Ni^{2+}), ont donné des pentes égales à 1 pour le Cu(II) et le Ni(II). On peut les séparer dans une extraction à un seul plateau en déterminant le pH_s (pH d'extraction à un seul plateau), avec $\text{Log}E = +2$ pour le cuivre et $\text{Log}E = -2$ pour le nickel. Le minimum de séparation de ces deux courbes devrait être égal à $4/n$. Comme $n=1$ (nombre de protons échangés lors de l'extraction du cuivre ou du nickel), alors on a $4/n = 4$; d'où on trouve $\text{pH}_s = 5,71$ (figure 48). A ce pH, la concentration en D2EHPA doit être inférieure à $0,5 \text{ mmol.l}^{-1}$.

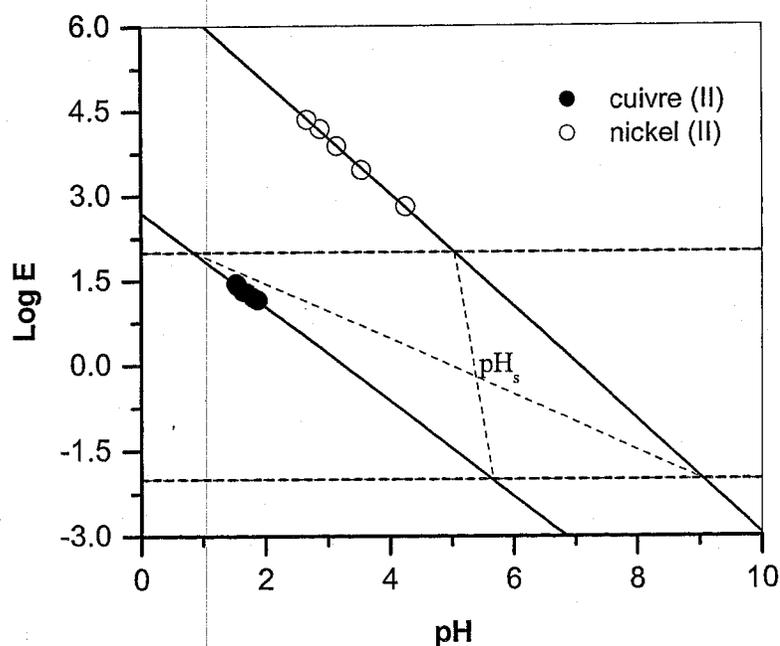


Figure 48. pH de séparation du cuivre (II) et du nickel (II) à un seul plateau.
 $[\text{Ni}^{2+}]_0 = [\text{Cu}^{2+}]_0 = 1 \text{ mmol.l}^{-1}$, $[\text{D2EHPA}] = 4,8 \text{ mmol.l}^{-1}$, temps d'équilibre = 30 min.

Remarque : Cette méthode est valable quand les métaux ont le même degré d'oxydation.

I. Synthèses et caractérisations

I.1. Synthèse de l'acide 1,13-diamino-4,7,10-trioxatrisdécanyltétraméthylène phosphonique (DATOMPA)

Le composé synthétisé a la structure montrée par la Figure 49, et présente des caractéristiques données par le tableau 23.

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3) : 7,6 ppm.

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3) : 1,16 ppm (m, 4H, $\text{CH}_2(2)$); 2,61 ppm (m, 8H, $\text{CH}_2(5)$) ; 3,01 à 3,07 ppm (m, 4H, $\text{CH}_2(3)$) ; 3,75 ppm (m, 4H, $\text{CH}_2(1)$) ; 3,84 ppm (d, 8H, N- CH_2 -P).

I.2. Synthèse de l'acide 1, 12-(4, 9-dioxatrisdécanyl)diphosphonique (DOTDDA)

Le composé synthétisé (structure donnée dans la figure 49) montre les propriétés données par le tableau 23.

IR : $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) = 3525(F), 1164(TF) (P=O), 1094(F) (P-C)

RMN ^1H (D_2O): δ/TMS (ppm) = 1,61 (m, 2H, H_1); 2,78 (m, 2H, H_2), 3,39(t, 2H, H_3);

RMN ^{31}P (D_2O): $\delta/\text{H}_3\text{PO}_4$ (ppm) = 8,26 (s).

I.3. Synthèse de l'acide méthylènediphosphonique (MDPA)

Le composé synthétisé, structure donnée dans la figure 49, a les propriétés données dans le tableau 23.

IR: $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) = 2760(m), 1175(F)(P=O), 1051(F)(P-C)

RMN ^1H (D_2O): δ/TMS (ppm) = 3,89 (d; 2h; $J^{\text{HP}} = 25,6$)

RMN ^{31}P (D_2O): $\delta/\text{H}_3\text{PO}_4$ (ppm) = 2,13 (s).

I. 4. Synthèse de l'acide di[p-1,1',3,3'-tétraméthylbutyl]phényl]phosphorique (DOPPA)

Le composé synthétisé, structure donnée dans la figure 49, a les propriétés données dans le tableau 23.

IR : $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) = 820 (S), 950 (vS, L), 1000 (S, L), 1080 (w, L), 1155 (S), 1210(vS, L), 1350 (m), 1370 (w), 1440 (S, L), 1580 (m), 1860 (w, L), 2300 (w, L), 2850, 2880, 2940 (vS).

RMN ^1H : δ/TMS (ppm) = 0,71 (s, 18H, CH_3), 1,33 (s, 12H, CH_3), 1,68 (s, 4H, CH_2), 6,76 (d, 4H, CH_{meta} , $J^3\text{H-H} = 8,64$ Hz), 7,2 (d, 4H, CH_{ortho} , $J^3\text{H-H} = 8,65$ Hz).

RMN ^{31}P : $\delta/\text{H}_3\text{PO}_4$ (ppm) = -9,4

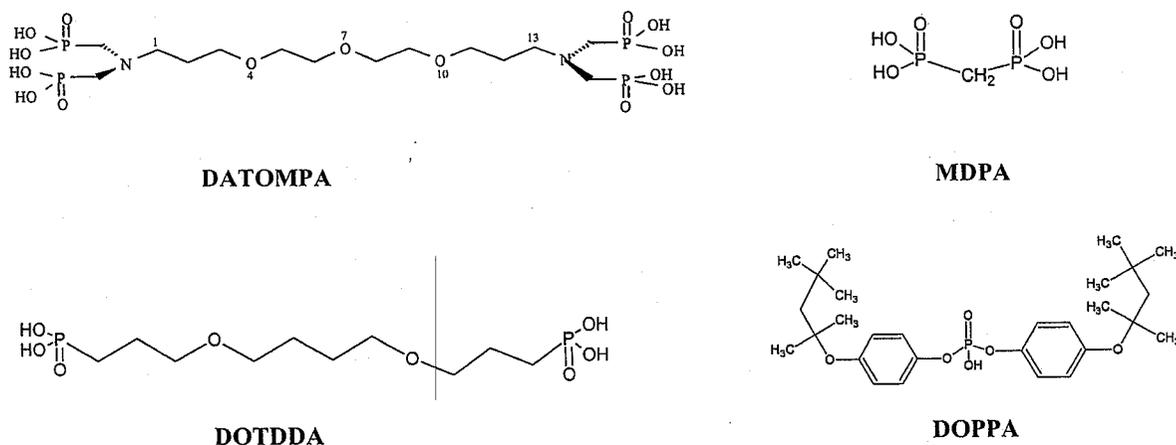


Figure 49. Structures des différents extractants organophosphorés, synthétisés sous irradiation micro-ondes.

Tableau 23. Principales caractéristiques des composés synthétisés sous irradiation micro-ondes [8].

Composé	Formule	Masse molaire (g/mol)	Aspect	Rendement (%)	Solubilité
DATOMPA	C ₁₄ H ₃₆ N ₂ O ₁₅ P ₄	596	huile jaune	81	dihéxylether
DOTDDA	C ₁₀ H ₂₄ O ₈ P ₂	334	huile jaune	85	dihéxylether
MDPA	CH ₆ O ₆ P ₂	176	huileux	95	tétrahydrofuranne
DOPPA	C ₂₈ H ₄₃ O ₄ P	475	huileux	80	kérosène

II. Étude des conditions d'extraction

Pour l'étude des conditions d'extraction, l'efficacité d'extraction (E, %) a été prise comme réponse. Celle-ci est décrite par l'équation 50.

$$E(\%) = \frac{n_A}{n_I} \times 100 \quad (50)$$

D'abord, l'influence du pompage de la phase d'alimentation sur l'efficacité d'extraction a été étudiée. Les résultats (figure 50) ont été obtenus tout en maintenant la phase d'épuration stagnante et dans le cas où les deux phases ont été pompées en continu (en même temps).

On peut observer, d'après la figure 50 que le mode d'écoulement de la phase d'épuration (pompage discontinu ou continu) n'a pas influencer l'efficacité d'extraction du Fe(III) et du Co(II). Cependant, pour les autres métaux ; Cu(II), Pb(II), Cd(II) et Ni(II), ont montré une haute extraction dans le cas du pompage des phases (alimentation et épuration) en discontinu. Donc, le mode d'extraction en discontinu est bien commode à l'extraction des

ions métalliques, dans nos conditions opératoires. Ces résultats sont en bon accord avec ceux décrits dans la littérature [234].

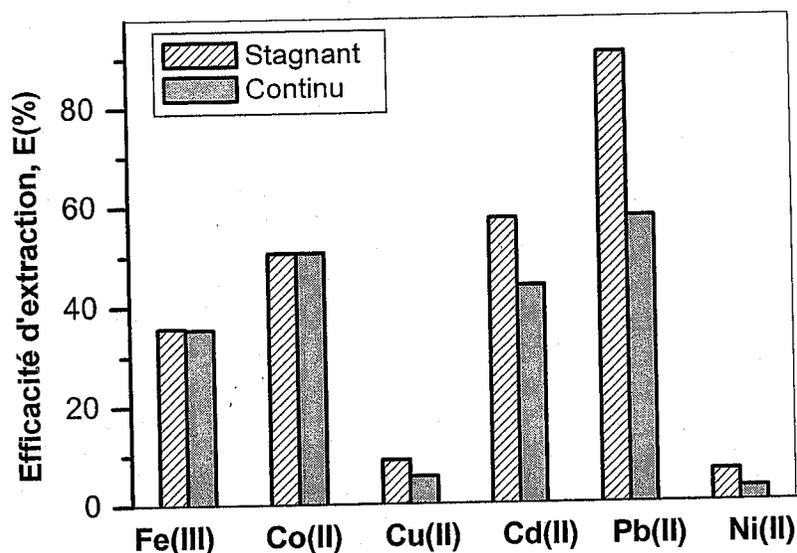


Figure 50. Effet du système d'écoulement des phases sur l'efficacité d'extraction de divers ions métalliques, temps d'extraction = 30 min.

III. Influence du pH de la phase d'alimentation sur l'extraction

Afin d'évaluer l'influence du pH de la phase d'alimentation sur l'extraction des ions métalliques, ce paramètre a été étudié dans l'intervalle de 1 à 6.

D'après la figure 51, les résultats ont prouvé que l'efficacité d'extraction pour tous les métaux, est meilleure quand le pH de la solution métallique (déchet solide) varie de 1 à 3. Le meilleur résultat a été obtenu à pH 2 (i.e. $\%E_{Cu} = 57\%$). Ces résultats sont en bon accord avec ceux décrits par les travaux précédents [99, 235]. On peut noter qu'au pH supérieur à 5, l'efficacité d'extraction diminue à cause de l'augmentation du pourcentage des hydroxocomplexes et de la solubilité partielle du D2EHPA [236]. Cet effet a également comme conséquence l'imperméabilité de l'espèce complexe Cu-DEHPA, formée à ces valeurs du pH.

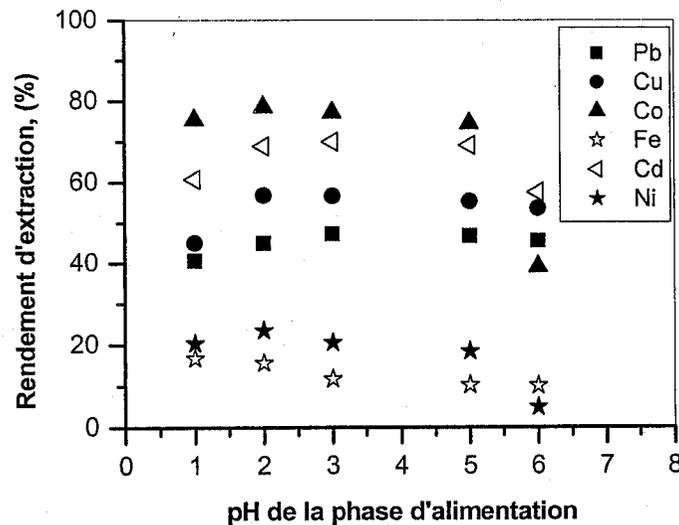


Figure 51. Influence du pH de la phase d'alimentation sur l'efficacité d'extraction, temps d'extraction = 30 min et extraction en mode discontinu.

IV. Influence de la force ionique de la phase d'alimentation sur l'extraction

De la figure 52, l'efficacité d'extraction des ions ; Cu(II), Co(II), Cd(II) et Ni(II) diminue quand le sel est ajouté à la solution métallique. Ceci est dû à la mauvaise dissolution de D2EHPA dans les solutions aqueuses salées à cause de leurs propriétés acido-basiques [13,237]. Le D2EHPA est connu comme un extractant assez efficace dans le transport de ces ions métalliques, aussi pour son affinité élevée aux cations Ca^+ et/ou K^+ [101]. Dans ce cas, seulement le TOPO participe à l'extraction, vue ses propriétés (neutre) [237]. Cependant, pour le Pb(II) et le Fe(III), l'efficacité d'extraction s'est montrée augmenter quand le NaCl a été ajouté.

V. Effet de la résistance de transfert de masse lors de la diffusion

Le coefficient global moyen de transfert de masse (K), basé sur la phase d'alimentation pour un système d'extraction avec le coefficient de distribution élevé du métal, est indiqué par l'équation 51 [238]:

$$K = \frac{Q_F}{\pi L d_F} \ln \frac{C_A^{ent}}{C_A^{sor}} \quad (51)$$

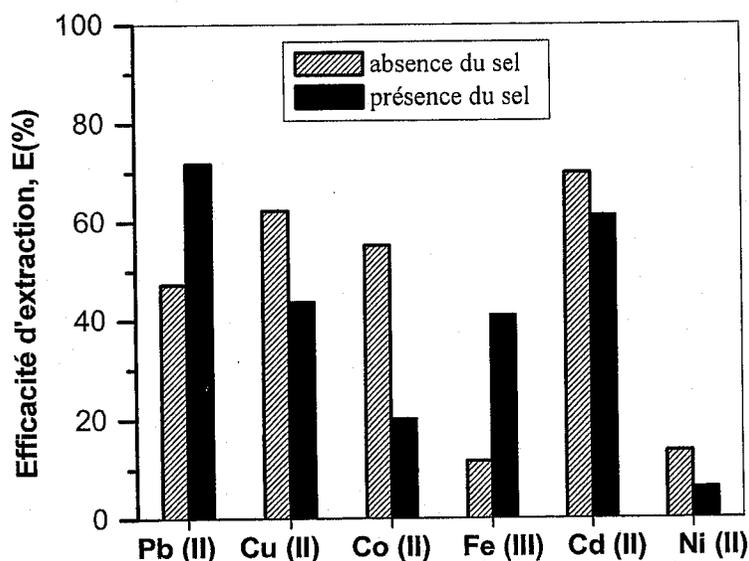


Figure 52. Effet de concentration en chlorure de sodium sur l'extraction de divers métaux, temps d'extraction = 30 min et extraction en mode discontinu.

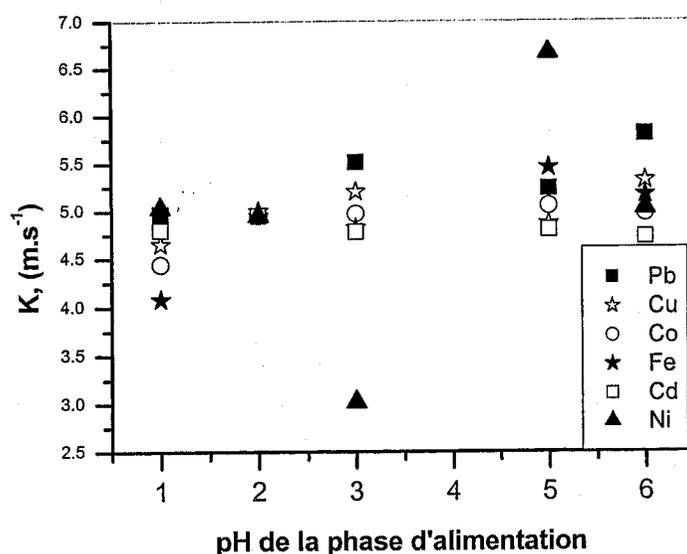


Figure 53. Dépendance du coefficient global moyen de transfert de masse par rapport au pH de la phase d'alimentation, temps d'extraction = 30 min et extraction en mode discontinu

A pH=2, les coefficients globaux moyens de transfert de masse de tous les ions métalliques sont égaux (figure 53). Donc, on distingue qu'il n'y a aucune interférence dans le flux de masse des ions métalliques [239]. D'ailleurs, la résistance globale de transfert de masse est régie par la résistance de transfert de masse, dans la phase d'alimentation, Donc $K \approx k_F$ [238], avec k_F qui est la résistance de transfert de masse dans la phase d'alimentation.

VI. Sélectivité de nouveaux extractants organophosphorés dans l'extraction des ions métalliques

L'étude de l'extraction de ces ions métalliques par les extractants organophosphorés, synthétisés sous irradiation micro-ondes, a donné les résultats regroupés dans le tableau 24.

Les calculs expérimentaux à partir de la loi de **Fick**, donnée par l'équation 52, ont montré que les coefficients de diffusion (D) de tous les métaux sont égaux à pH = 3, et ce en présence de tous les extractants mis en jeu. La valeur de $D_{M(II), M(III)}$ était de $15,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

$$D = -\Delta x \left(\frac{\Delta n}{\Delta t} \right) \frac{M}{S \Delta C} 10^6 \quad (52)$$

avec $\Delta C = C_A^{\text{ent}} - C_A^{\text{sor}}$

En outre, la perméabilité de la membrane envers ces ions métalliques, calculée à partir de l'équation 53 en présence de différents extractants, est donnée dans le tableau 24, en même temps que l'efficacité d'extraction.

$$P = \left(\frac{V}{At} \right) n \frac{C_A^{\text{ent}}}{C_A^{\text{sor}}} \quad (53)$$

Dans la figure 54, l'efficacité d'extraction (%) a été calculée en utilisant l'équation 54.

$$E(\%) = \frac{1}{6} (E_{Fe} + E_{Co} + E_{Cu} + E_{Pb} + E_{Ni} + E_{Cd}) \quad (54)$$

avec : E_i représente l'efficacité d'extraction pour chaque métal.

Le tableau 24 indique que, le D2EHPA a montré de bonnes conditions d'extractions pour le Pb(II) (91%) dans le mélange, mais l'efficacité d'extraction pour le Cu(II) (9%) est trop basse.

Les meilleurs rendements d'extractions pour Cu(II) (57%), Cd (II) (73%), Co (II) (82%) et Ni(II) (80%), ont été obtenus avec le mélange d'extractants D2EHPA/TOPO, avec une grande perméabilité de la membrane envers le cuivre (II). En plus, de l'effet synergique du TOPO combiné au D2EHPA, le kérosène utilisé comme solvant possède également un effet de synergie [240]. Le DOPPA et le DOTDDA, ont montré leur efficacité spécifique dans la séparation du Cu(II) et du Co(II) (100%) par rapport Fe(III), Cd(II), Pb(II) et Ni(II) dans le mélange (non extraits). Cependant, dans le cas du DOTDDA, l'extraction du cuivre et du

cobalt est très faible. Ceci est probablement dû à la formation du complexe métallique DOTDDA-Cu(II) stable, dans la membrane.

Tableau 24. Effet des extractants organophosphorés sur l'extraction et la perméabilité de divers ions métalliques. Conditions d'extraction : Temps d'extraction = 30 min, pH de la phase d'alimentation = 3 et extraction en mode discontinu.

Extractants	E (%) & P (cm.s ⁻¹) x 10 ⁶	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)	Ni(II)	Co(II)	Fe(III)
D2EHPA	E	9	57	91	6	51	38
	P	0,78	7	20	0,53	6	3,7
D2EHPA/TOPO	E	57	73	43	80	82	12
	P	20	16	5	17	13	18
DOPPA	E	34	0	0	0	16	0
	P	12	11	5	0	14	14
DATOMPA	E	15	0	13	0	0,8	72
	P	10	7	8	18	12	3
MDPA	E	13	83	69	63	33	24
	P	9	11	7	17	15	12
DOTDDA	E	2	0	0	0	4	0
	P	10	6	7	15	13	9

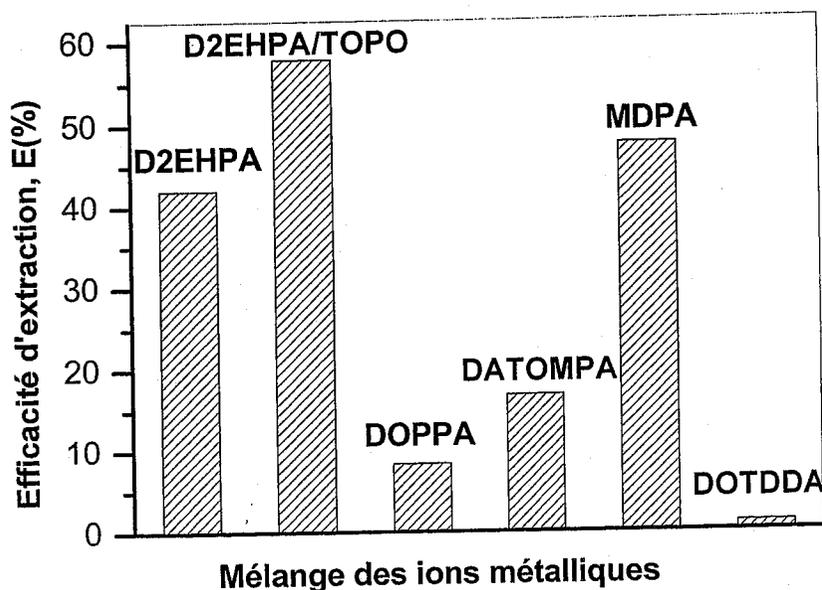


Figure 54. Valorisation de divers extractants organophosphorés dans l'extraction des ions métalliques. Conditions d'extraction : Temps d'extraction = 30 min, pH de la phase d'alimentation = 3 et extraction en mode discontinu.

Quand le DOPPA a été employé dans la membrane liquide, dilué dans le kérosène, Ni (II) n'a pas été extrait. Ceci est probablement dû à l'effet antagoniste qui se produit entre le kérosène et le DOPPA. En plus, le kérosène a un effet extractif. Dans ce cas, la perméabilité de la membrane envers Ni(II) est absente.

DATOMPA, dilué dans le dihexylether s'est avéré être un bon extractant pour l'extraction sélective de Fe(III), Cu(II) et Pb(II). Alors que le Cd(II), Co(II) et Ni (II) n'étaient pas extraits quand cet extractant a été utilisé.

Le MDPA dans le tétrahydrofuranne (THF) donne une bonne efficacité d'extraction pour le Cd(II) (83%), Pb(II) (69%), et Ni(II) (63%), en raison de la polarité du solvant.

Pour tous les métaux en solution (Figure 54), les extractants synthétisés donnent les rendements d'extraction dans l'ordre suivant : D2EHPA/TOPO/Kérosène > MDPA/THF > D2EHPA/ Kérosène > DATOMPA/Dihéxylether > DOPPA/ Kérosène > DOTDDA/ Dihéxylether.

On devrait indiquer que le MDPA (extractant synthétisé), a donné de meilleurs résultats par rapport au D2EHPA commercial (sans TOPO), qui a été intensément employé. En conclusion, le DOPPA/Kérosène a donné aussi une meilleure extraction sélective du Cu(II) et du Co(II) à partir du mélange métallique.

I. Etude des conditions d'extraction

I.1. Optimisation du pH de la phase d'alimentation

Les transferts de masse des ions métalliques à travers la membrane peuvent être décrits en considérant seulement les paramètres diffusionnels à cause de la réaction rapide qui se produit entre l'extractant et les ions métalliques, à l'interface [239]. Les flux de masses (J) des ions métalliques à travers la membrane, à partir de la phase d'alimentation vers la phase d'épuration, ont été déterminés en appliquant l'équation 55.

$$J = \Delta[\text{Métal}]_{\text{ép}} \frac{V}{At} \quad (55)$$

Le calcul des flux de masse des ions métalliques, nous a permis de trancher quant à valeur du pH initiale à imposer dans la phase d'alimentation, et ce pour un pH fixe et égal à 0,3, dans la phase d'épuration. Ceci a été réalisé sur les deux modes d'extraction : continu et discontinu.

I.1.1. Mode continu

L'extraction des ions métalliques en mode continu (introduction des deux phases en même temps), a montré des flux de masse qui croient avec l'augmentation du pH de la phase d'alimentation (solution de déchet solide), jusqu'au pH=2 (figure 55), au-delà duquel ils deviennent constants. Avec l'augmentation du pH dans la phase d'alimentation à une valeur supérieure à 0,3 (pH fixé à l'épuration), les flux de masse des ions métalliques augmentent du fait de l'augmentation de la force motrice [239]. A pH < 2 de la phase d'alimentation, le processus de perméabilité peut être gouverné principalement par de bas coefficients de distribution des métaux à l'interface de la phase d'alimentation. Ceci produit un faible gradient de concentration à travers la section de la membrane contrairement aux prévisions du transport par les membranes liquides supportées [241].

I.1.2. Mode discontinu

Le même phénomène a été observé que dans le cas d'extraction en mode discontinu (figure 56). Ce qui implique que le pH de la phase d'alimentation devra être supérieur à celui de la phase d'épuration [241].

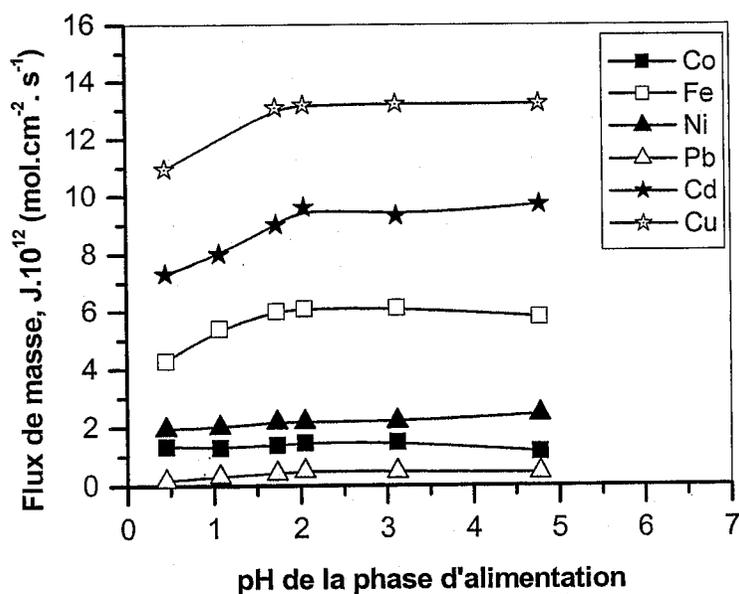


Figure 55. Evolution des flux de masse des ions métalliques en fonction du pH de la phase d'alimentation. Conditions d'extraction : mode continu et temps d'extraction = 180 min.

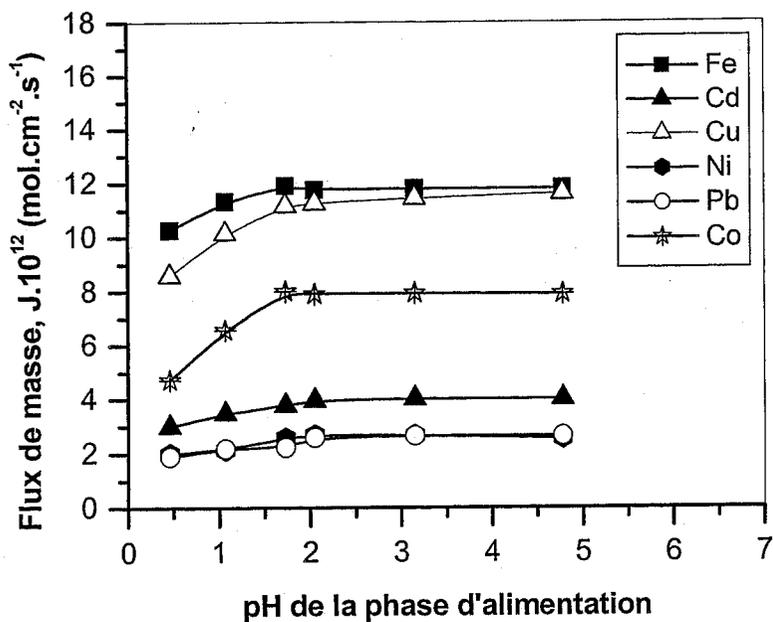


Figure 56. Evolution des flux de masse des ions métalliques en fonction du pH de la phase d'alimentation. Conditions d'extraction : mode discontinu et temps d'extraction = 180 min

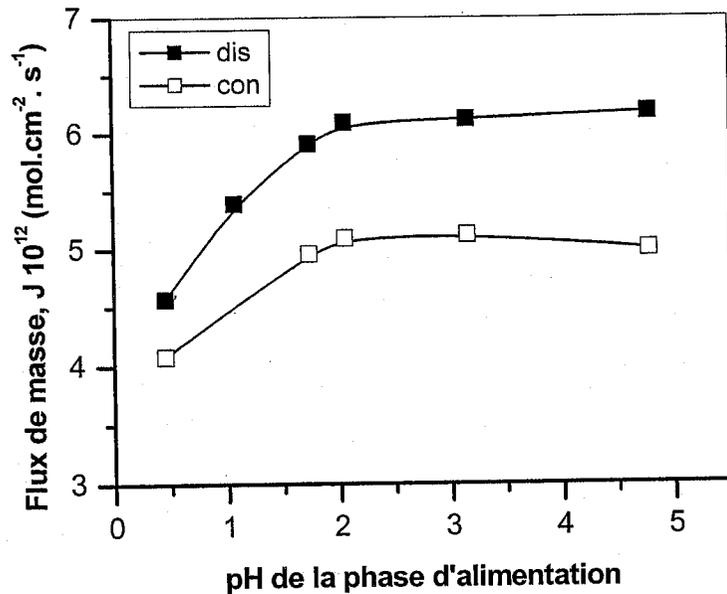


Figure 57: Evolution des flux de masse des ions métalliques confondus en fonction du pH de la phase d'alimentation. Temps d'extraction = 180 min

La valorisation des résultats des flux de masse pour tous les métaux confondus en fonction de la variation du pH de l'échantillon (figure 57), a montré que l'extraction en mode discontinu est meilleure que celle dans le cas de mode continu. Toutefois au pH égal à 2 le meilleur flux de masse est obtenu quel que soit le système étudié. Ces résultats sont compatibles avec ceux trouvés dans le cas d'extraction avec le module de MLS (voir Chap B1)

La densité de charge de chaque cation a été calculée à partir du rapport entre la charge électrique et le volume de l'ion métallique, par l'équation 56.

$$d = \frac{3.Q}{4\pi r^3} \quad (56)$$

Si les mesures de flux de masse à travers la membrane sont tracées en fonction de la densité de charge des ions métalliques (figure 58), une relation linéaire est observée entre les métaux ; Cu(II), Ni(II), Co(II) et Pb(II). Dans ce mode d'extraction on a remarqué une interférence du Fe(III) et du Cd(II) avec les autres ions, lors de l'extraction en mode continu. Cette interférence augmente lors de l'extraction en mode discontinu (figure 59) où les ions Cu(II), Cd(II) et Ni(II) diffusent d'une manière différente par rapport aux autres.

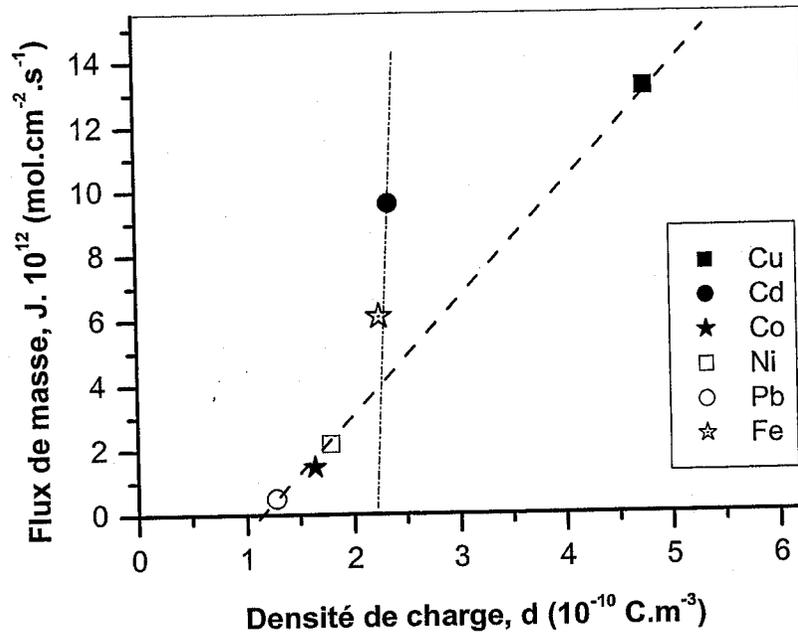


Figure 58. Flux de masse des ions métalliques en fonction de la densité de charge.
Conditions d'extraction : Mode continu, pH de la phase d'alimentation = 2
et temps d'extraction = 180 min

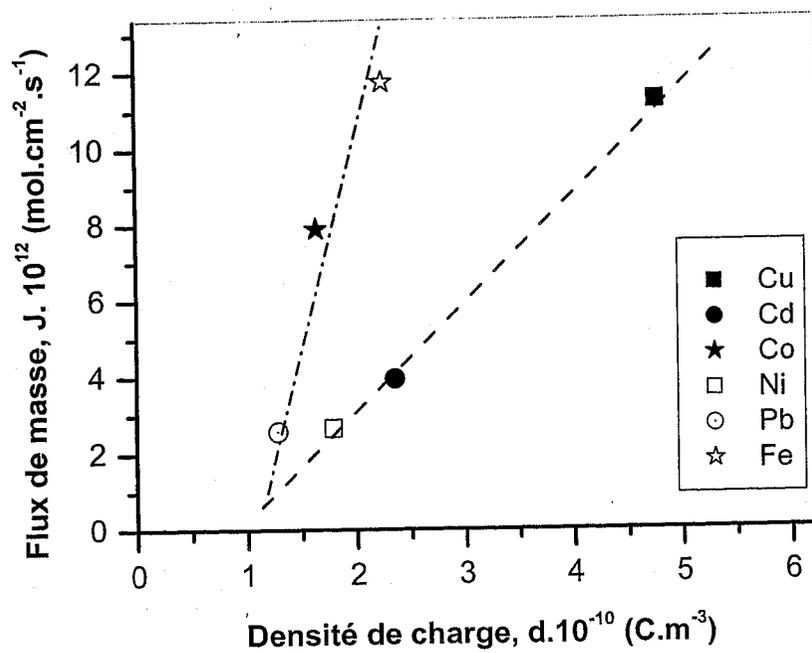


Figure 59. Flux de masse des ions métalliques en fonction de la densité de charge.
Conditions d'extraction : Mode discontinu, pH de la phase d'alimentation = 2
et temps d'extraction = 180 min

I.2. Cinétique d'extraction

Ces expériences nous ont permis de déterminer le temps d'équilibre, requis pour l'extraction des différents ions, en question dans les deux modes, par le montage de membrane liquide supportée.

I.2.1. Mode continu

Les expériences ont montré que le rendement d'extraction de chaque métal, présent dans notre échantillon, évolue avec le temps d'extraction jusqu'à 180 minutes (figure 60). Au-delà du quel, l'efficacité d'extraction devient constante.

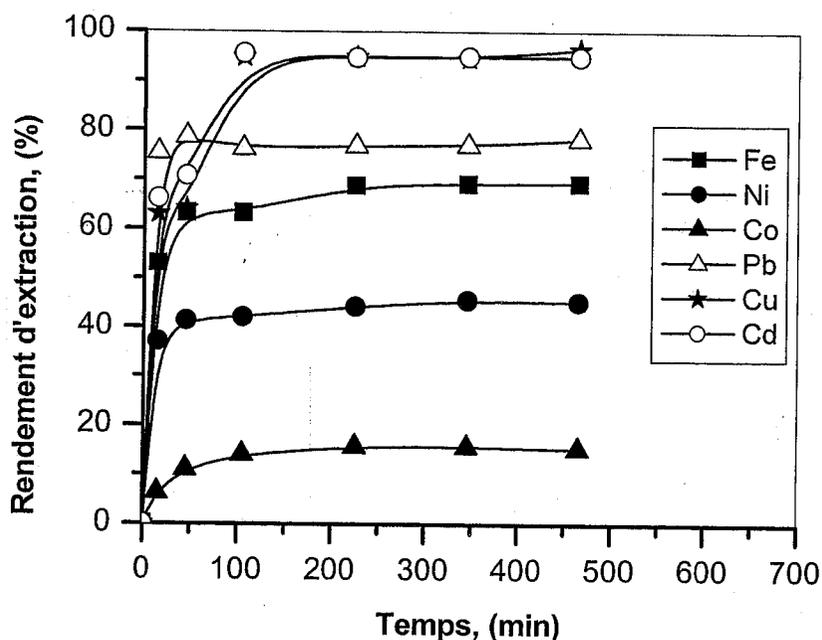


Figure 60. Evolution du rendement d'extraction des ions métalliques en fonction du temps. Conditions d'extraction : Mode continu et pH de la phase d'alimentation = 2.

I.2.2. Mode discontinu

Dans le cas d'extraction en mode discontinu, le rendement d'extraction de chaque métal, croît avec l'augmentation du temps d'extraction mais au-delà de 30 minutes (figure 61), il devient constant.

Rappelons que la phase d'alimentation a été agitée pendant 180 minutes et la phase d'épuration, a été agitée pour le même temps mais après son introduction dans son compartiment adéquat.

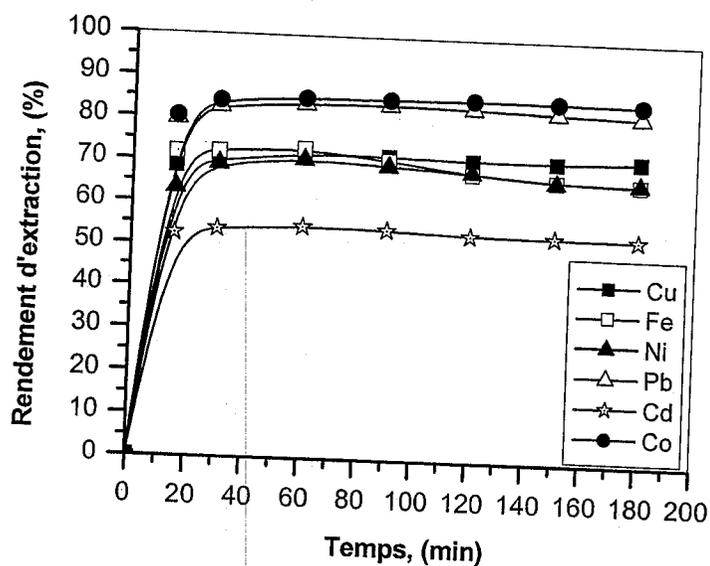


Figure 61. Evolution du rendement d'extraction des ions métalliques en fonction du temps. Conditions d'extraction : Mode discontinu et pH de la phase d'alimentation = 2.

En conclusion, le mode discontinu est meilleur pour l'extraction de ces ions métalliques d'où les temps requis pour la phase d'alimentation et la phase d'épuration, sont respectivement 180 min et 30 min.

II. Extraction des métaux

Les expériences d'extraction des ions métalliques par le mélange d'extractants (D2EHPA/TOPO), dilué dans le dichlorométhane, ont été réalisées en mode discontinu et continu, et ce afin de comparer les rendements d'extraction, obtenus pour les ions en question.

La valorisation de l'extraction des ions métalliques : Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Fe(III) et Cd(II) a été faite en fonction des résultats donnés par les figures 62 au 67 dont les rendements d'extraction sont donnés par le tableau 25.

Tableau 25. Récapitulatif des résultats de rendements d'extraction d'ions métalliques

Mode	Continu	Discontinu
	Rendement d'extraction (%)	Rendement d'extraction (%)
Cu(II)	92	72
Pb(II)	80	82
Fe(III)	62	73
Cd(II)	53	54
Ni(II)	42	70
Co(II)	40	85

D'après le tableau 25, le cuivre (II) est bien extrait dans le mode continu que dans le mode discontinu. Alors que le mode discontinu présente de meilleurs rendements pour Ni(II), Co(II)

et Fe(III). Les ions de Pb(II) et de Cd(II) peuvent être extraits en utilisant les deux modes d'extractions.

Ces résultats ont été confirmés lors de l'étude de l'évolution des flux de masse en fonction du pH de la phase d'alimentation. La figure 68 approuve que le cuivre (II) soit bien extrait en mode continu. En outre, les autres ions sont bien extraits en mode discontinu (figure 69). En général, le mode d'extraction en discontinu l'emporte sur celui du continu si on tient en compte de la présence de ces ions mélangés (figure 70).

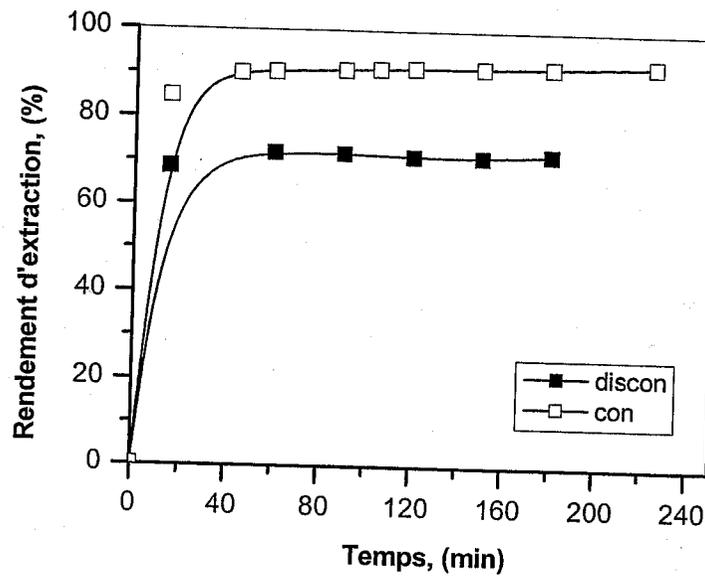


Figure 62. Evolution du rendement d'extraction du cuivre (II) en fonction du temps, pH de la phase d'alimentation = 2.

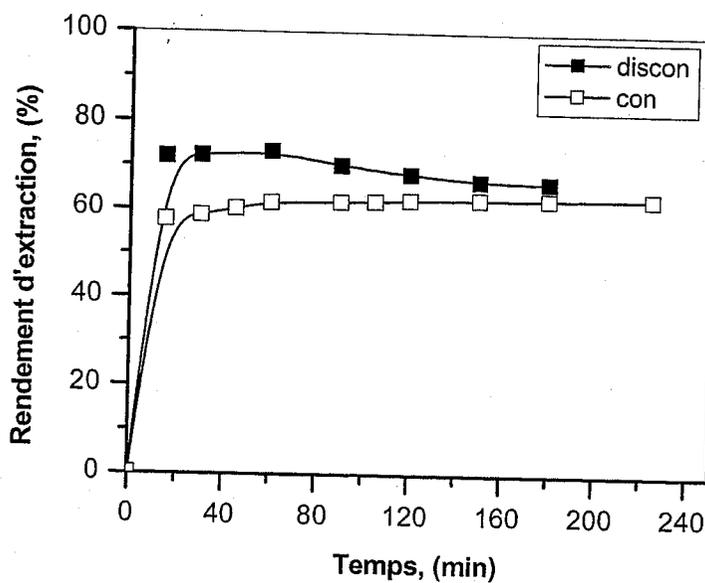


Figure 63. Evolution du rendement d'extraction du fer (III) en fonction du temps, pH de la phase d'alimentation = 2.

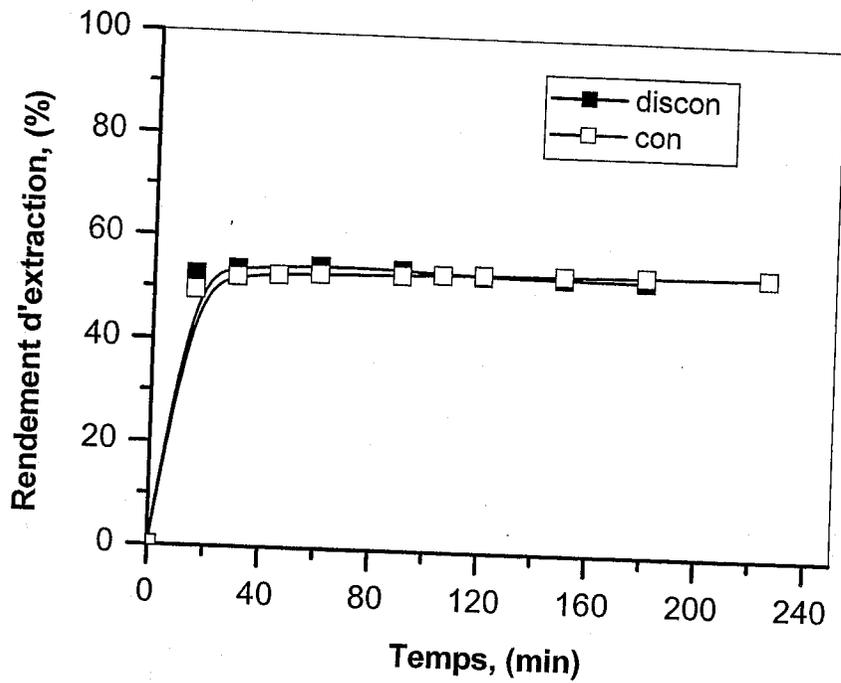


Figure 64. Evolution du rendement d'extraction du cadmium (II) en fonction du temps; pH de la phase d'alimentation = 2.

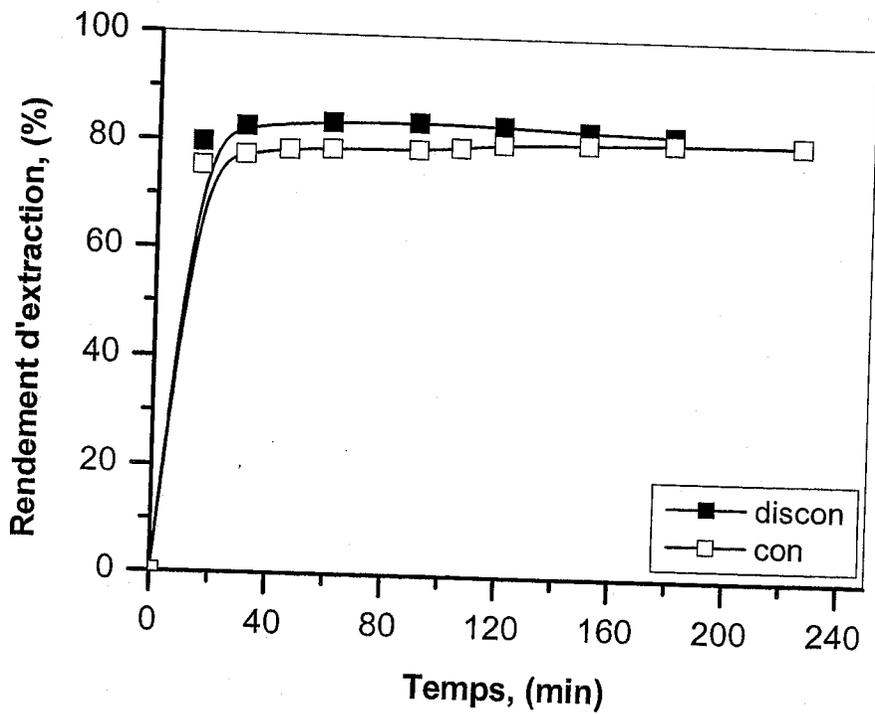


Figure 65. Evolution du rendement d'extraction du plomb (II) en fonction du temps. pH de la phase d'alimentation = 2.

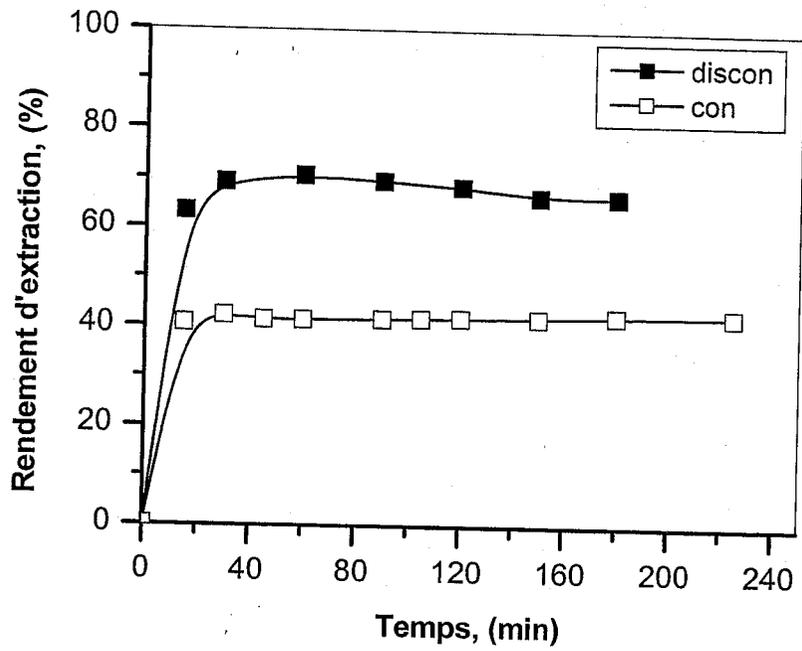


Figure 66. Evolution du rendement d'extraction du nickel (II) en fonction du temps, pH de la phase d'alimentation = 2.

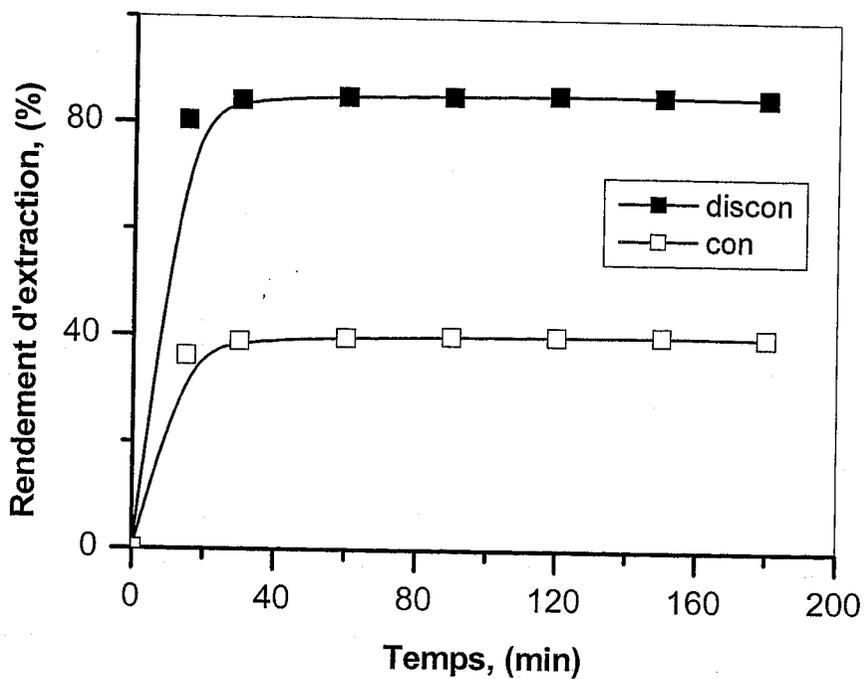


Figure 67. Evolution du rendement d'extraction du cobalt (II) en fonction du temps, pH de la phase d'alimentation = 2.

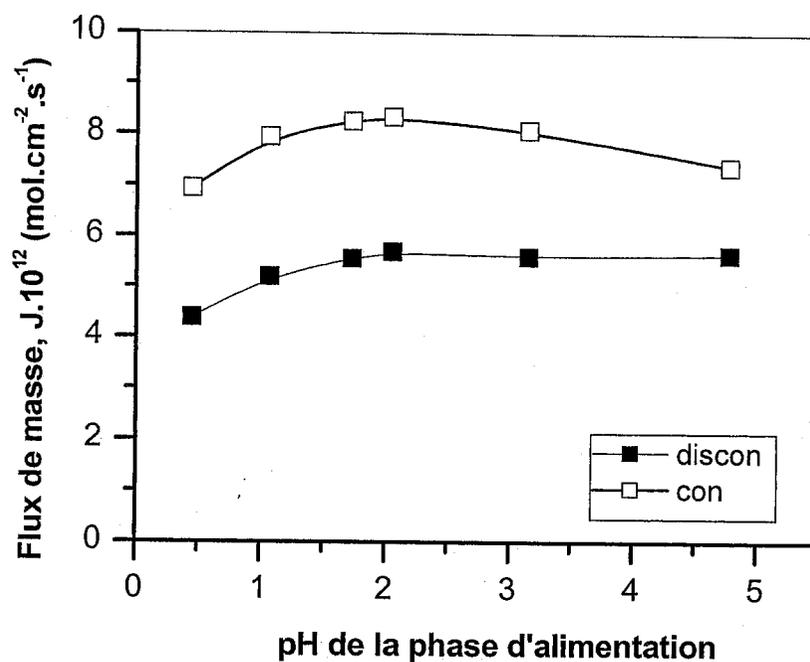


Figure 68. Influence du pH de la phase d'alimentation sur les flux de masse du Cu(II).

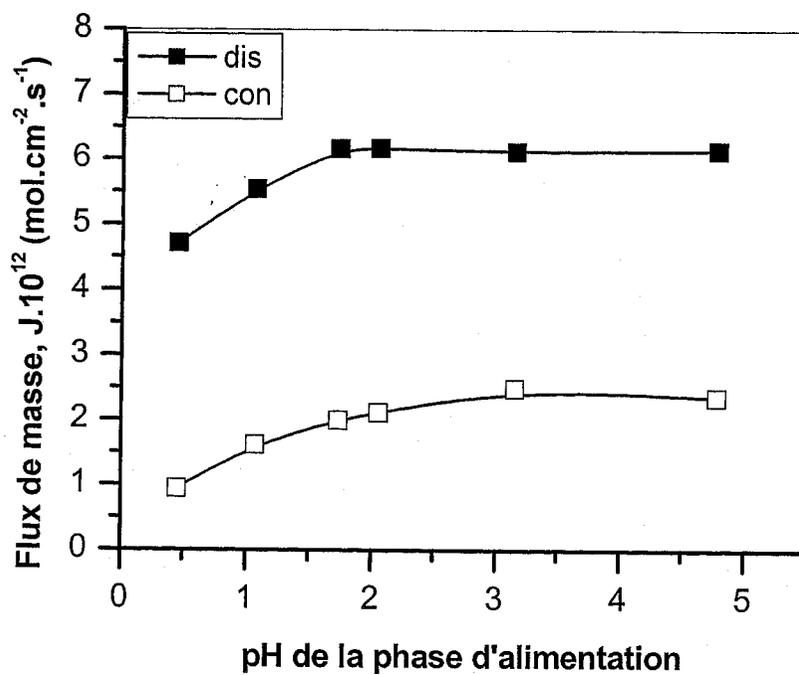


Figure 69. Influence du pH de la phase d'alimentation sur les flux de masse de : Ni(II), Co(II), Fe(III), Cd(II) et Pb(II), confondus.

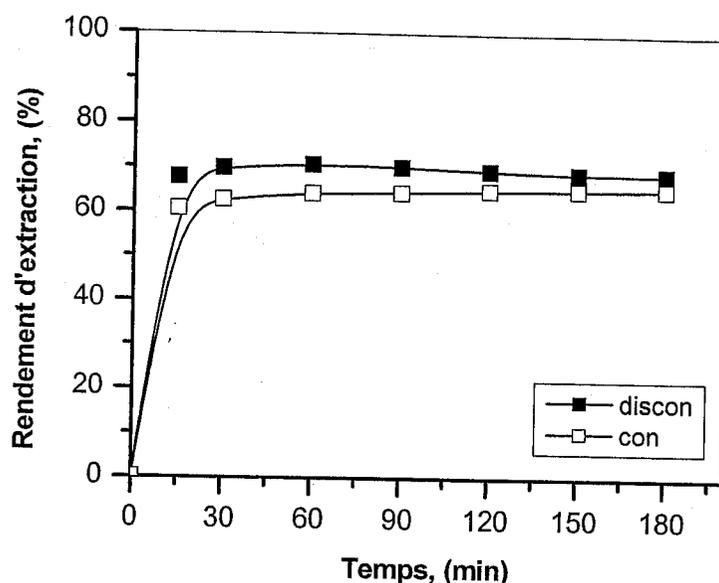


Figure 70. Evolution du rendement d'extraction des métaux, confondus en fonction du temps, pH de la phase d'alimentation = 2.

Dans le but d'établir les mécanismes d'extraction des ions métalliques par le mélange d'extractants (D2EHPA/TOPO), dilué dans le dichlorométhane, nous avons suivi l'évolution des coefficients de distribution de ces ions en fonction du pH de la phase d'alimentation. Ceci a été réalisé pour chaque métal, dans le mode discontinu (figure 71) et le mode continu (figure 72). De même pour les métaux confondus (figure 73).

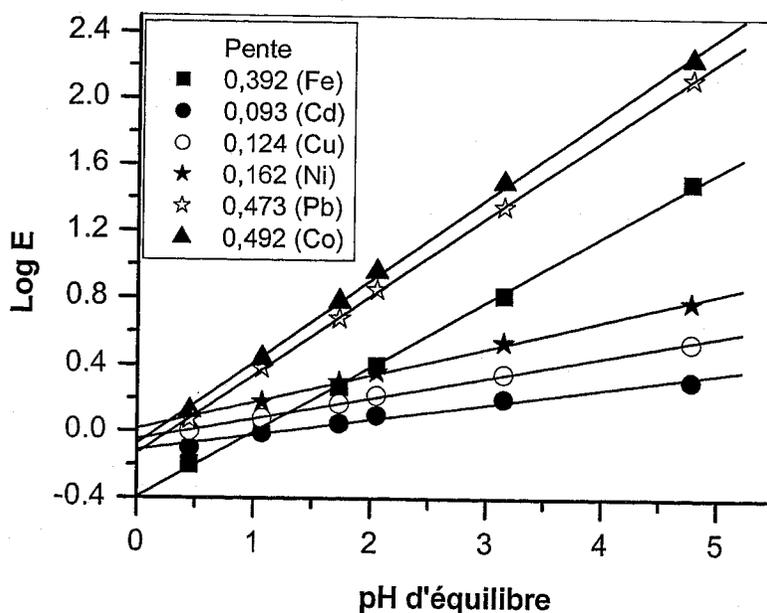


Figure 71. Evolution des coefficients de distribution des ions métalliques en fonction du pH de la phase d'alimentation. Conditions d'extraction : Mode discontinu

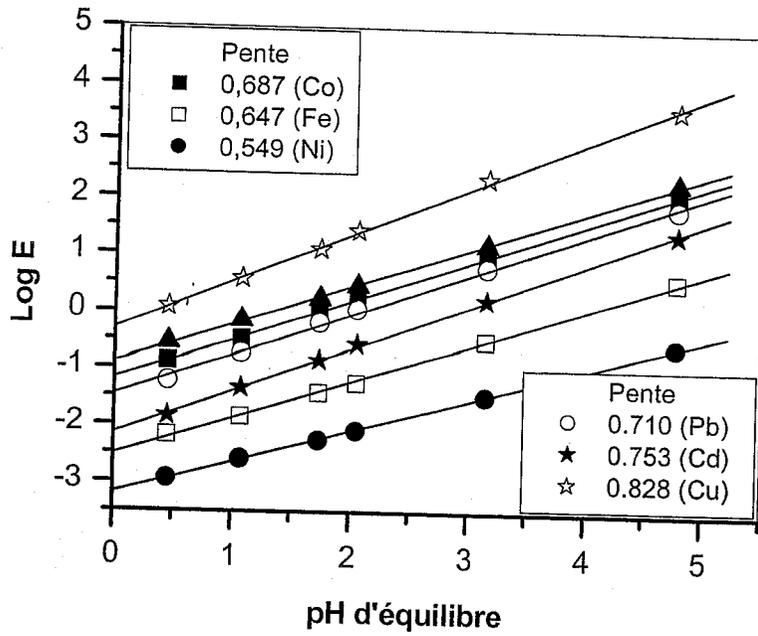


Figure 72. Evolution des coefficients de distribution des ions métalliques en fonction du pH de la phase d'alimentation. Conditions d'extraction : Mode continu et temps d'extraction = 180 min.

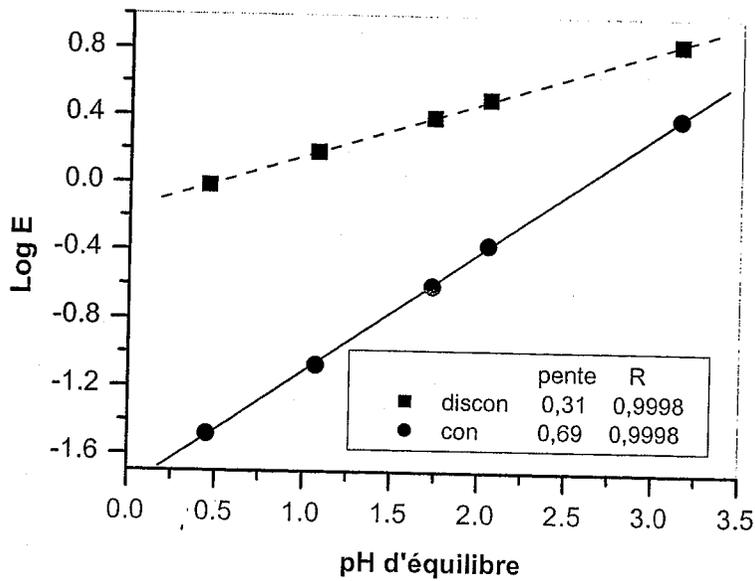
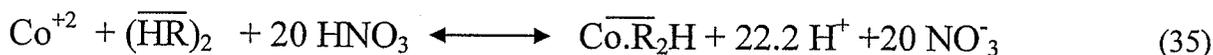
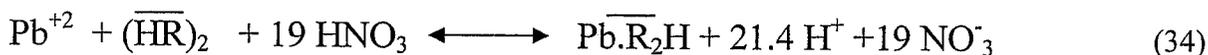


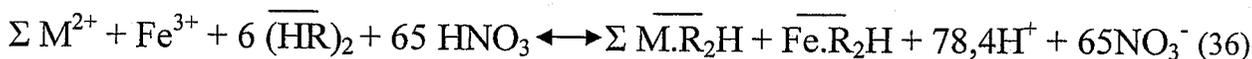
Figure 73. Evolution des coefficients de distribution des ions métalliques, confondus en fonction du pH de la phase d'alimentation. Conditions d'extraction : Mode discontinu et continu

La détermination des coefficients stœchiométriques des mécanismes d'extraction de chaque métal a été faite en fonction de la variation du pH au sein de la solution d'alimentation à l'équilibre, en tenant compte de la valence de l'ion métallique mis en jeu [17].

En se référant au logiciel de Cheaqs (décrit dans le Partie A), les mécanismes d'extraction des ions métalliques dans le mode discontinu, peuvent être donnés par les équations suivantes avec une incertitude acceptable:



Donc, le mécanisme d'extraction global de tous les ions peut être donnée par la réaction 36.



III. Influence de la perméabilité de la membrane sur l'extraction

L'étude de la sélectivité de la membrane vis-à-vis des métaux mis en jeu, a été faite dans le cas des deux modes d'extraction (continu et discontinu). La figure 74 montre que, la perméabilité de la membrane évolue de la même manière pour tous les métaux confondus, lors de l'extraction avec les deux modes, jusqu'à 60 minutes. Après, la membrane devient plus sélective pour les tous les métaux confondus, lors de l'extraction en mode discontinu.

La figure 75 montre que la perméabilité de la membrane atteint son maximum après 80 minutes d'extraction. A ce moment là, elle est plus sélective pour le Cu(II) et le Cd(II) lorsque l'extraction est effectuée en mode continu.

Pour les autres ions : Ni(II), Co(II), Pb(II) et Fe(III), pris confondus, la perméabilité atteint le maximum après 90 minutes d'extraction. Elle évolue de la même manière presque dans les deux modes d'extraction (figure 76). Les temps aux maximums de perméabilités ne correspondent pas aux temps d'équilibres.

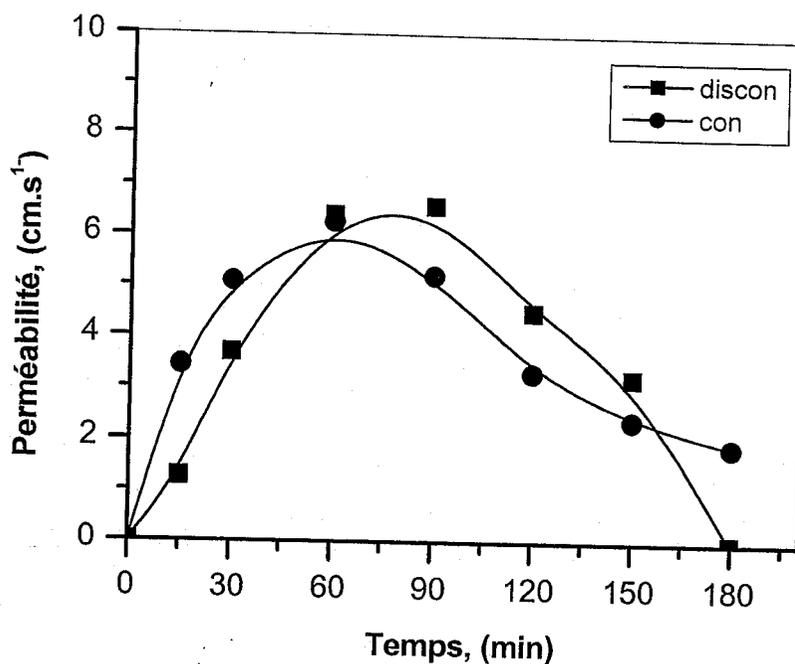


Figure 74. Perméabilité de tous les métaux confondus en fonction du temps d'extraction.

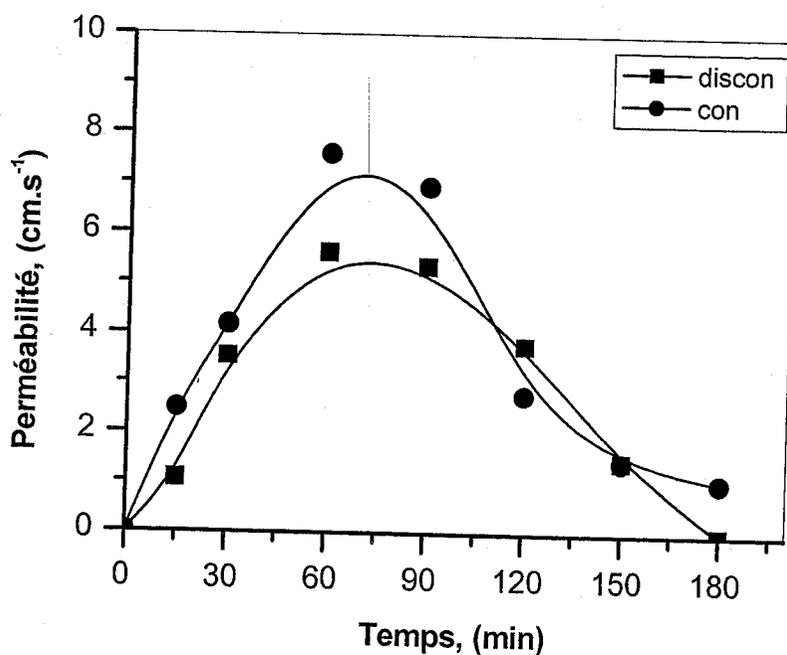


Figure 75. Perméabilités du Cu(II) et du Cd(II) en fonction du temps.

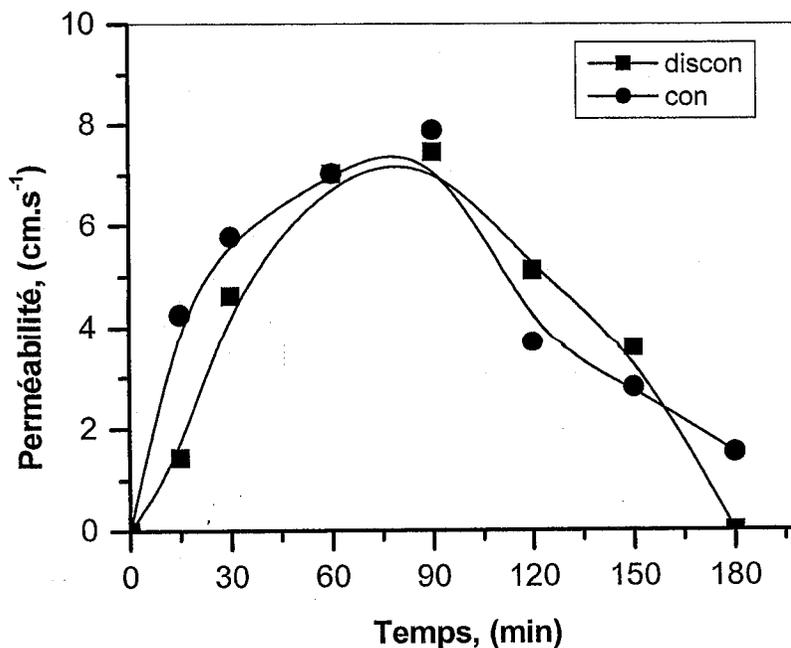


Figure 76. Perméabilité des ions : Ni(II), Co(II), Pb(II) et Fe(III) en fonction du temps.

Les variations de $\ln C_0/C$ en fonction du temps d'extraction pour chaque ion métallique, présent dans le mélange, ont donné des droites. Ceci montre que la perméabilité évolue d'une façon linéaire lors de l'extraction des métaux en mode continu et discontinu (figure 77 et figure 78). A partir de ces résultats, nous remarquons que les performances de la membrane ne sont pas affectées au cours de l'extraction [242].

Les résultats des valeurs de perméabilité pour chaque ion métallique, dans les deux modes d'extraction, sont donnés dans le tableau 26. Donc l'ordre de sélectivité est :

- Extraction en mode continu : Cu(II) > Cd(II) > Fe(III) > Ni(II) > Pb(II) > Co(II)
- Extraction en mode discontinu : Cu(II) > Cd(II) > Fe(III) > Ni(II) > Co(II) > Pb(II)

On remarque qu'entre les deux modes d'extraction seulement le Co(II) et le Pb(II) qui s'interfèrent au vue de la sélectivité de la membrane.

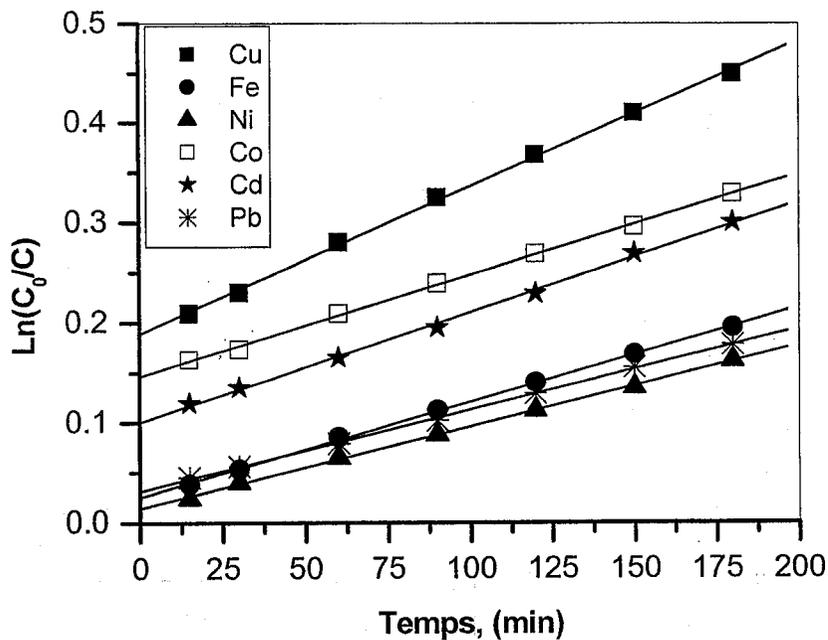


Figure 77. $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps, des différents métaux pour le système continu.

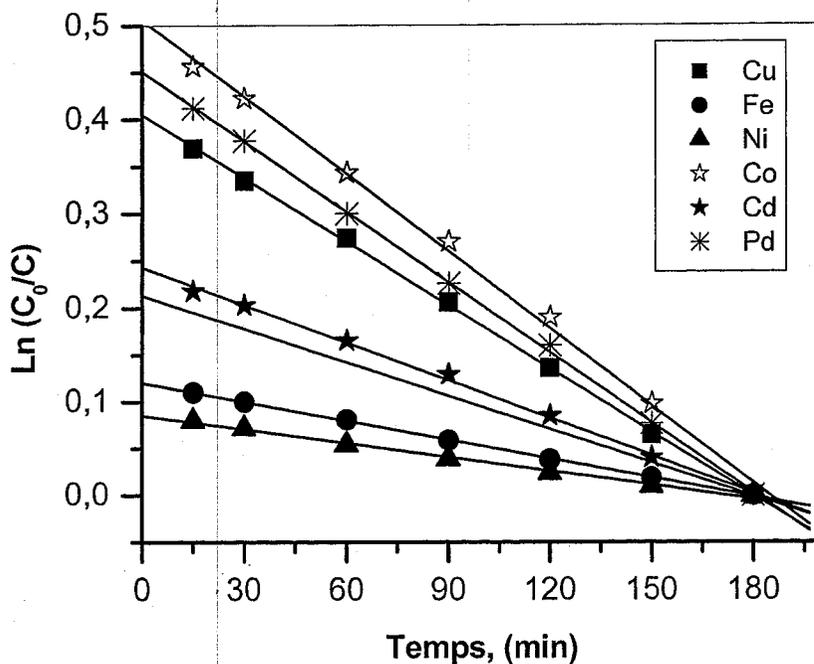


Figure 78. $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps, des différents métaux pour le système discontinu.

Tableau 26. Récapitulatif des résultats de la perméabilité maximale de la membrane vis-à-vis des ions métalliques.

Mode	Continu	Discontinu
	Perméabilité (max), $\times 10^5 \text{ cm.s}^{-1}$	Perméabilité (max), $\times 10^5 \text{ cm.s}^{-1}$
Cu(II)	1,84	9,84
Ni(II)	0,57	3,49
Co(II)	0,07	1,95
Pb(II)	0,56	1,76
Fe(III)	0,67	4,75
Cd(II)	1,77	9,48

IV. Etude du nombre de cycles d'extraction

L'épuisement total de la solution d'alimentation en ions métalliques, s'effectue à partir un nombre de cycles d'extraction égal à 7 (figure 79). Notons que chaque cycle dure 210 minutes (système discontinu).

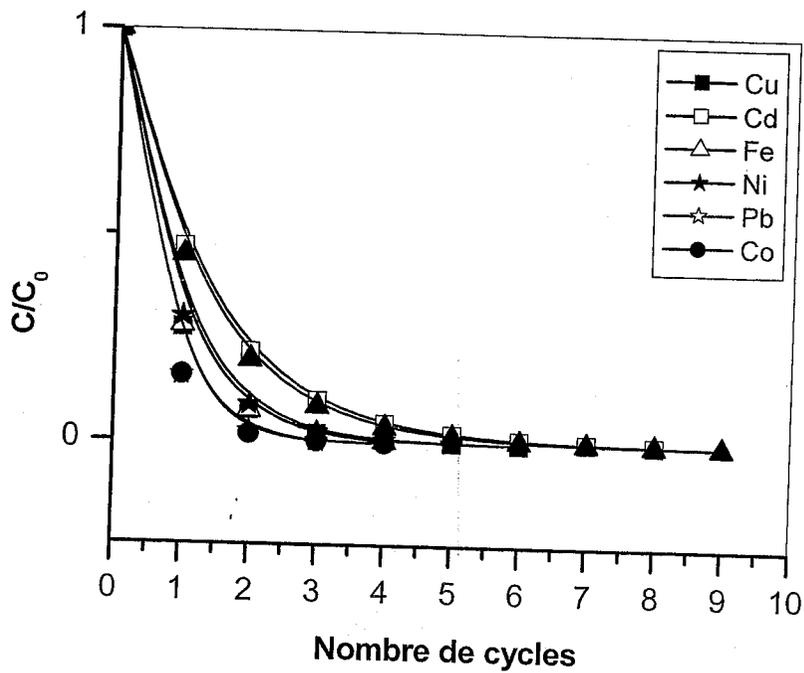


Figure 79. Rapport de concentration en métaux dans la phase d'alimentation en fonction du nombre de cycles d'extraction

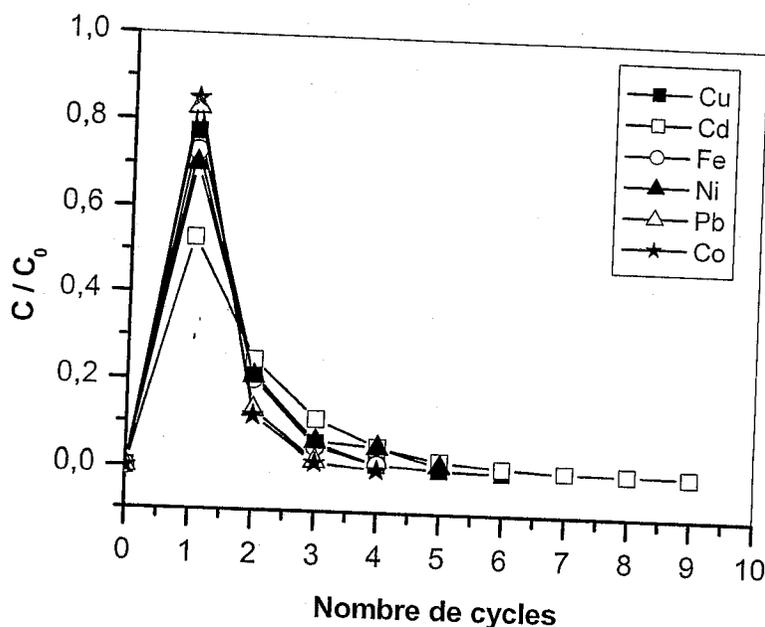


Figure 80. Rapport de concentration en métaux dans la phase d'épuration en fonction du nombre de cycles d'extraction.

De la figure 80 on conclut que, la pré-concentration de chaque ion métallique dans la phase d'épuration, nécessite un certain nombre de cycles. Elle est faite dans l'ordre suivant : Plomb (4 cycles), Fer et Cobalt (5 cycles pour chacun), Nickel (6 cycles) Cuivre (7 cycles) Cadmium (7 cycles)

V. Etude de la durée de vie du support membranaire

La stabilité de la membrane a été évaluée en utilisant le support membranaire (PVDF) dans l'expérience d'extraction du Cu(II) pour une longue durée. L'extraction a été effectuée en mode discontinu. De la figure 81, on remarque que le rendement d'extraction du Cu(II) par le D2EHPA ne présente pas une variation significative durant un temps d'extraction égal à 108 heures.

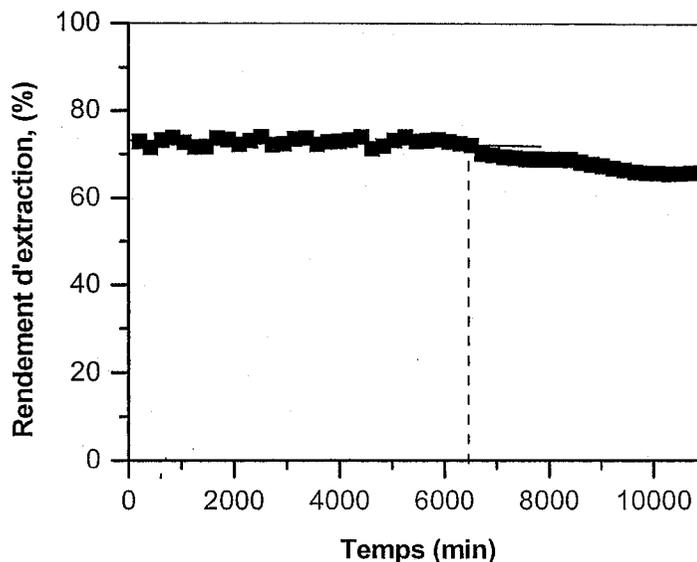


Figure 81. Evolution du rendement d'extraction de Cu(II) en fonction du temps.

Donc, en utilisant un support membranaire de type polyvinylidène difluoré (PVDF), la membrane liquide est stable pendant 4,5 jours, ce qui justifie notre choix d'utiliser un tel support. Au delà de 108 heures, les résultats (figure 81) ont montré que le rendement d'extraction du Cu(II) diminue d'où la membrane liquide devient instable. Autrement, l'instabilité de la membrane liquide influe sur le flux de masse et la sélectivité de la membrane (perméabilité). L'une des raisons qui fait que la membrane liquide devient instable, c'est la perte de l'extractant hors des pores du support. Cette perte est souvent attribuée à plusieurs paramètres [108] :

- ◆ Une différence de pression entre les deux cotés de la membrane.
- ◆ Solubilité de l'extractant dans les solutions adjacentes d'alimentation.
- ◆ Le mouillage des pores par les phases aqueuses.
- ◆ Effet de **Marangoni** (déformation des pores).
- ◆ Colmatage des pores par la précipitation de l'extractant ou par l'eau.
- ◆ La présence d'un gradient de pression osmotique dans l'eau induit par les forces de cisaillement latérales.

La membrane liquide peut aussi avoir une durée de vie limitée à cause :

- ◆ Du protocole de préparation de la membrane liquide.
- ◆ Du changement de la morphologie de la membrane.
- ◆ Du support de la membrane car un support plus robuste tel la PVDF ou la PTFE peut prolonger la durée de vie de la membrane liquide [243].

Conclusion

Conclusion

L'étude de la cinétique d'extraction liquide-liquide du cuivre (II) à partir d'une solution aqueuse d'acétate par le D2EHPA, dilué dans le n-heptane, a montré que les résistances de transfert de masse étaient importantes dans notre système (D2EHPA-Cu-acétate). Par conséquent, le transfert de masse du Cu(II) et du complexe métallique formé dans la solution organique, jouent un rôle important.

La concentration de D2EHPA requise pour l'extraction de 96% du Cu(II) et de 83% du Ni(II) à partir de milieu neutre, était de 6 mmol.l^{-1} . Ces résultats suggèrent que le Cu(II) et le Ni(II) ont été extraits à partir des milieux riches en ions acétates, respectivement comme $\text{CuCH}_3\text{COOR.HR}$ et $\text{NiCH}_3\text{COO} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{R}$. La forme de l'espèce du cuivre extraite est en accord avec celle proposée dans d'autres milieux avec le même extractant. En outre, les méthodes spectroscopiques infrarouges et UV ont confirmé la structure du complexe métallique formé dans la phase organique.

L'extraction en présence de 0,5M d'acide acétique dans la phase aqueuse, a montré que 95% de Cu(II) ont été extraits au moyen de 6 mmol.l^{-1} en D2EHPA. Le complexe métallique formé dans la phase organique, est identique à celui trouvé dans le milieu neutre. Ce résultat a été confirmé dans le milieu nitrate. Quand le milieu devient plus acide (1 M et 2 M), le complexe métallique formé est de type CuR_2 .

A 0,05M en sel d'acétate de sodium, présent dans la solution métallique, le rendement d'extraction du Cu(II) est optimal et égal à 94%, et le complexe formé est de type CuR_2 . Ce dernier était identique à celui trouvé dans les cas des milieux acides (1M et 2M). Quand la force ionique augmente (0,1M et 0,25 M), le complexe métallique formé, était de type NaR.HR .

Dans le cas du milieu tampon acétate, l'extraction du Ni(II) est meilleure que celle du Cu(II), respectivement 94% et 85% à 6 mmol.l^{-1} en D2EHPA. Le complexe du cuivre (II) formé était de type CuR_2 . Ce dernier a été identifié dans le cas de 1M et 2M en acide acétique et dans le cas de 0,05M de sel. Le complexe de nickel formé, était de type $\text{NiCH}_3\text{COOR} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{HR}$. Les résultats expérimentaux se sont avérés en bon accord avec les prévisions théoriques, données par le logiciel Cheaqs v. L20.1.

L'efficacité de séparation du cuivre (II) à partir du mélange synthétique des deux métaux (Cu^{2+} , Ni^{2+}), s'est montrée diminuer quand la concentration en D2EHPA augmente. Une bonne extrahibilité du cuivre (93%) par rapport au nickel (83%), a été obtenue à 4.8 mmol.l^{-1} en D2EHPA. Ceci était en accord avec le résultat obtenu antérieurement, dans le milieu sulfaté.

Au rapport TBP/D2EHPA égal à 1,53, l'efficacité d'extraction du mélange (Cu^{2+} , Ni^{2+}) augmente. L'effet de synergie du TBP sur l'extraction sélective du Cu(II) à partir du mélange des deux, a été observé à un rapport TBP/D2EHPA inférieur ou égal à 0,76.

Ces deux métaux ont été séparés dans une extraction à un seul plateau en tenant compte de différences de conditions d'extraction. Ainsi, le pH de séparation était de 5,71. A ce pH, le milieu acétate diminue l'extraction du nickel (II) car les ions acétates participent dans l'extraction du nickel (II).

Le mode d'extraction des ions métalliques à partir d'un déchet industriel par la technique de membrane liquide supportée (MLS) a été optimisé en se basant sur l'enrichissement de la phase d'alimentation. Ceci a été réalisé par le pompage de cette dernière en premier lieu, et après le pompage de la phase d'épuration en deuxième lieu (mode discontinu).

Le transport du mélange d'ions métalliques obtenu à partir de déchet industriel, par les extractants organophosphorés, a été assuré par le pH de la phase d'alimentation. Une efficacité d'extraction élevée de ces ions métalliques a été obtenue quand le pH s'étend de 1 à 3. Il convient de noter qu'au pH = 2, l'efficacité d'extraction maximale a été obtenue. A ce pH, l'interférence dans le transfert de masse des ions métalliques n'a pas été observée, et la résistance globale de transfert de masse est contrôlée par la résistance dans la phase d'alimentation.

L'étude de l'effet de la force ionique sur l'extraction par MLS, a montré que l'efficacité d'extraction diminue pour la plupart des métaux quand le sel est ajouté à l'échantillon. Ceci est dû aux propriétés de l'extractant en question.

A pH=3, les coefficients de diffusion de tous les ions métalliques étaient égaux. Ce pH a été employé pour l'optimisation de l'extraction de ces ions métalliques par MLS avec les différents extractants organophosphorés synthétisés sous micro-ondes.

L'expérience a montré que le mélange D2EHPA/TOPO est un bon extractant pour : Cu(II), Cd(II) et Ni(II). Il est plus sélectif envers le Co(II) et le Pb(II). Ces derniers ont été bien extraits avec le MDPA, quant au DATOMPA est recommandé pour l'extraction des ions métalliques sous forme de traces (Fe^{3+}). La séparation sélective du Cu(II) et du Co(II) a été réalisée avec le DOPPA et le DOTDDA

Pour l'extraction des ions métalliques, présents dans notre déchet industriel, le MDPA s'avère le meilleur extractant synthétisé sous l'irradiation micro-ondes. Tandis que le DOPPA était plus sélectif pour le Cu(II) et le Co(II).

Dans le cas du montage de MLS réalisé dans notre laboratoire, l'extraction de différents ions à partir du déchet industriel, a montré de bons rendements. Ceci a été réalisé par le mélange d'extractants (D2EHPA et TOPO), dilué dans le dichlorométhane. Le choix du système d'extraction a dévoilé que, le mode d'extraction en discontinu est meilleur que celui en continu pour la majorité des métaux. Donc, les rendements d'extraction optimaux des ions métalliques en fonction du système d'extraction sont : Cu(II) ; 92% (continu), Co(II) ; 85% (discontinu), Pb(II) ; 80% (continu ou discontinu), Fe(III) ; 73% (discontinu), Ni(II) ; 70% (discontinu), Cd(II) ; 53% (continu ou discontinu). En plus, l'étude a suggéré la formation des complexes métalliques de type MR_2H , dans la membrane liquide lors de l'extraction.

Ces résultats ont montré que les bons rendements d'extraction peuvent être obtenus avec notre montage, tandis que les bons facteurs d'enrichissement sont obtenus avec les modules de MLS.

Le transport facilité à travers notre support membranaire a montré que la sélectivité de la membrane s'interfère seulement pour le Co(II) et le Pb(II), et ce dans le cas des deux modes d'extraction. En utilisant un tel support, la membrane liquide peut conserver sa stabilité jusqu'à 45 jours d'extraction.

Enfin, l'étude a montré que la préconcentration totale des ions métalliques dans la phase d'épuration (épuisement total de la phase d'alimentation), est dans l'ordre suivant : Plomb (4 cycles), Fer et Cobalt (5 cycles pour chacun), Nickel (6 cycles) Cuivre (7 cycles) Cadmuim (7 cycles)

BIBLIOGRAPHIE

Références

- [1] D. S. Flett. *Journal of organometallic chemistry.*, 690 (2005) 2426-2438.
- [2] J. E. Silva, A.P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha et F. Castro. *Journal of Hazardous Materials.*, 120 (2005) 113-118.
- [3] B. Bansal, X. D. Chen et M. M. Hossain. *Chemical Engineering and Processing.*, 44 (2005) 1327-1336.
- [4] F. J. Alguacil et M. Alonso. *Separation and Purification Technology.*, 41 (2005) 179-184
- [5] B. R. Reddy et D. N. Priya. *Separation and Purification Technology.*, 45 (2005) 163-167.
- [6] D. Moradkhani et Col. *Hydrometallurgy.*, 78 (2005) 129-136.
- [7] P. Venkateswaran et K. Palanivelu. *Hydrometallurgy.*, 78 (2005) 107-115.
- [8] A. Elias, M. A. Didi, D. Villemin, T. Semaoune, S. Ouattas. *Phosphorus, Sulfur and Silicon.*, 179 (2004) 2599-2607.
- [9] F. Andrade et M. P. Elizalde. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, 23 (2005) 85-99.
- [10] J. Haddaoui. Thèse de Doctorat, Propriétés complexantes, extractantes et de transport de calix[4]arènes couronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins, Université L. P., Strasbourg, France., (2004).
- [11] D. V. Koladkar, P. M. Dhadke. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, 19 (6) (2001) 1059-1071.
- [12] D. M. Roundhill. *Journal of Chemical Education.*, 81 (2) (2004) 275-282.
- [13] N. Belkhouche, M. A. Didi et D. Villemin. *Solvent Extraction and Ion exchange* 23 (5) (2005) 677-693.
- [14] J. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta. *IE(I)-Journal.*, 85 (2004) 1-6.
- [15] M. Taube. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12 (1959) 174.
- [16] K. S. Ihm, Y. H. Lee, D. Huilee. *Journal of Membrane Science.*, 37 (1988) 181-191.
- [17] J. L. Cortina et Col. *Reactive and Functional Polymers.*, 32 (1997) 221-229.
- [18] F. Luo, D. Li, P. Wei. *Hydrometallurgy.*, 73 (2004) 31-40.
- [19] H. Singh, L. S. Mishra, R. Vijayalakshmi. *Hydrometallurgy.*, 73 (2004) 63-70.
- [20] A. Azzouz, M. A. Didi. *Physico-chimie des Agents Complexants Organophosphorés.*, Ed. Gama- IASI- Roumanie (1998).
- [21] T. V. Healy, G. Melin. *Handboch, Band 21 Teil D2. N° 21*, Springer Verlag Berlin., (1975) 360.
- [22] P.A. Winsor. *Solvent properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworth, London., (1954).
- [23] L. J. Thenard. *Traité de Chimie Théorique et Pratique*, tome I, Ed. Crochard-Paris., (1834) 88.
- [24] R. Dumon. *Le phosphore et les composés phosphorés*, Ed. Masson., (1980).
- [25] T. W. Lee et G. Ting. *Separation Science and Technology.*, 16(8) (1981).
- [26] A. Mhanni. Thèse de Magister, *Chimie des Matériaux, Valorisation des Minerais.*, USTHB (1983).
- [27] S. Acharya et A. Nagak. *Hydrometallurgy.*, 19 (1988) 309-320.
- [28] H. Shaoping, W. U. Keming, L. Zhangji, He. Huaxue, Yu. F. Huaxue. *Hydrometallurgy.*, 10 (2) (1988) 847.
- [29] A. Hamdi, Thèse de magister, *Milieu phosphonitrique et extraction de l'uranium*, USTHB, Alger (1985).
- [30] S. M. Lee, G. J. Ahn, C. E. Lee. *Hydrometallurgy.*, 63 (3) (2002) 269-276.

- [31] K. Kongolo, D. M. Mwema, N. A. Banza, E. Gock. *Hydrometallurgy*, 16 (12) (2003) 1371-1374.
- [32] F. J. Alguacil. *Hydrometallurgy*, 65 (2002) 9-14.
- [33] J. Szymanowski. *Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy*, CRC Press, Boca Raton (1993).
- [34] G. M. Ritcey et A. W. Ashbrook. *Solvent Extraction*, Ed. Elsevier, Amsterdam., I (1984) 92-156.
- [35] S. N. Bahatta Charyya et B. Ganguly. *Journal of Colloïde and Interface Science.*, 118 (1) (1987) 1519.
- [36] A. Faure. Thèse Doctorat es Sciences, Structure et Dynamique des Phases Organisées de di-(2-éthylhexyl)phosphate de Sodium, Université de Nancy I, France (1987).
- [37] E. S. Stoyanov, V. M. Popov et V. A. Mikhailov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.*, 30 (12) (1985) 1742-1745.
- [38] R. B. Heslop et Robinson. *Chimie inorganique.*, Ed (1996) 789.
- [39] L. Dommage et J. Flahaud. *Chimie générale et minérale.*, Ed. (1996) 156.
- [40] B. Pavlov, A. Terntiev. *Chimie organique.*, Ed. MIR. Moscou (1975) 120-124.
- [41] C. Lorrain. *Extraction liquide-liquide, Techniques de ingénieur.*, (1983) J33-2755.
- [42] J. Wiley et Sons. *Hand Book of Sovent extraction*, Publication, New york., (1983) 631.
- [43] A. W. Fletcher et D. S. Flett. *J. Appl. Chem.*, 14 (1964) 250.
- [44] F. Principe et G. P. Demopoulos. *Hydrometallurgy.*, 79 (2005) 97-109.
- [45] C. F. Baes Jr. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 707-720.
- [46] G. M. Kosolapoff et L. Maier. *Organique Phosphorus Compounds.*, Wiley Interscience, New york, 6 (1973) 222.
- [47] A. Elias. Thèse de Magister, Etude par Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire de la Réaction de Synthèse du D2EHPA - Synthèse et Caractérisation d'Agents Extractants Organophosphorés, Centre de Développement des Matériaux/ LSO, Alger (1993) 49.
- [48] A. Elias, A. Azzouz et L. Rodehüser. *Phosphorus Sulfur and Silicon.*, 85 (1993) 91-99.
- [49] A. Elias et A. Azzouz. *Inis Atomindex.*, Abstract N°: 23 018470, 23 (7) (1992).
- [50] A. Elias, A. Azzouz et L. Rodehüser. *J. Soc. Alger. Chim.*, 5 (2) (1995) 89-98.
- [51] A. S. Skiripchenko, V. S. Soldatov, V. A. Nauk. Bsr, S. K. Nauk., 3 (1985) 20-2, C. A. 43644a, 3 (1985)103.
- [52] J. R. V. Wazer. *Phosphorus and its Compounds*, Interscience Publishers, Inc., New york., 2 (1961) 1224-1231.
- [53] B. C. Honaker et W. W. Schulz. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 (1977) 1703-1704.
- [54] C. B. Honaker et W.W. Schulz. Report, ARH-SA-266 (1976)., C. A. 84448 j (1977) 87.
- [55] W. J. M. Dowell, P. T. Perdue et G. N. Case. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 2127-2129.
- [56] G. Lang, E. Herrmann et Z. Anorg. Allg. Chem., 536 (1986) 187-196.
- [57] T. Sato et T. Takeda. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32 (1970) 3387-3396.
- [58] J. K. M. Sanders, B. K. Hunter. *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford., (1987) 252.
- [59] T. B. Strzalko, J. Corset, F. Froment, M. J. Poulet, J. S. Penne et M. P. Simonnin. *Phosphorus and Sulfur.*, 22 (1985) 217-223.
- [60] V. Bardarov et M. Mitewa. *Journal of Chromatography.*, 462 (1989) 233-241.
- [61] J. P. Muller, J. Cojean et A. Deloge. *Analysis.*, 13 (4) (1985) 160-165.
- [62] S. C. Tripathi, A. Ramanujam, M. N. Nadkarni et C. Bandyopadhiyay. *Analyst.*, 111 (1986) 239-240.
- [63] S. Tachimori, *J. Radio. Anal. Chem.*, 49 (2) (1979) 179-84.
- [64] Y. R. Rao et S. Acharya. *Hydrometallurgy.*, 32 (1) (1993) 129-135.

- [65] J. Berlan, J. Dubac, S. Lefeure. *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 7099.
- [66] D. Abenheim, A. Shanchez. *Heterocycles.*, 38 (1994) 793.
- [67] P. Jacquault et Col. *J. Alloys and compounds.*, 73 (1993) 198.
- [68] F. Smith. *Tetrahedrom lett.*, 27 (1986) 279.
- [69] A. Loupy. *Fondamental.*, Université Paris-sud, 62-66.
- [70] A. Petit, D. Villemin. *Can. J. chem.*, 71 (1993) 90.
- [71] D. Michael, P. Mingos. *Tilden lecture, Chem. Soc. Rev.*, 20 (1991) 1-47.
- [72] G. Bram, M. Majdoub. *Synthetic communication.*, 20(1) (1990) 125-129.
- [73] J. Barry, G. Bram et A. Petit., 23 (1985) 875.
- [74] L.T. Biegler. *Chemical process simulation, Chem. Eng. Progr.*, (1989).
- [75] R. N. Gedye, C. K. Westaway. *Can. J. Chem.*, 66 (1988) 17-26.
- [76] K. Bougrin et M. Soufiani. *New J. Chem.*, 19 (1995) 213-219.
- [77] R. B. Perni. *Synthetic Commun.* 19 (1989) 2383.
- [78] G. Bram, A. Loupy, M. Majdoub, E. Gutierrez et E. Ruiz-Hitzky. *Tetrahedron.*, 46 (1990) 5167.
- [79] D. Villemin, B. Labiad et Y. Ouhilal. *Chem. Ind. London.*, (1989) 607.
- [80] D. Villemin. *J. Chem. Soc, Chem. Comm.*, (1985) 870.
- [81] T. Matsumura-Inoue, M. Tanabe. *Chemistry letters.*, (1994) 2443-2446.
- [82] A. Loupy, G. Bram et J. Sansoulet. *New J. Chem.*, 16 (1992) 233.
- [83] L. Bilali, M. B. Chanaa. 1^{ère} Conférence maghrébine de génie des procédés, Marrakech., (1994).
- [84] J. R. Dean. *Analysis*, Wiley, Chichester., (1998).
- [85] A. J. Holden. A. J. Handley (Ed.), *Sheffield Academic Press*, Sheffield., (1999) 5.
- [86] J. S. Fritz. *Wiley*, New York., (1999).
- [87] E. M. Thurman, M. S. Mills. *Wiley*, New York., (1998) 384.
- [88] J. Pawliszyn. *Wiley*, New York., (1997) 264.
- [89] Y. Luo, J. Pawliszyn. A. J. Handley (Ed.), *Sheffield Academic Press*, Sheffield., (1999) 75.
- [90] J.Å. Jönsson et L. Mathiasson. *Trends Anal. Chem.*, 11 (1992) 106.
- [91] J.Å. Jönsson et L. Mathiasson, *Trends Anal. Chem.*, 18 (1999) 318.
- [92] J.Å. Jönsson et L. Mathiasson, *Trends Anal. Chem.*, 18 (1999) 325.
- [93] C. G. Pinto, E. F. Laespada, J. L. P. Pavón et B. M. Cordero. *Lab. Autom. Inform. Managem.*, 34 (1999) 115.
- [94] J.Å. Jönsson et L. Mathiasson. *Chromatographia Supplement.*, 52 (2000) S8.
- [95] J.Å. Jönsson et L. Mathiasson. *J. Chromatogr. A.*, 902 (2000) 205.
- [96] B. M. Cordero, J. L. P. Pavón, C. G. Pinto, E. F. Laespada, R. C. Martínez et E. R. Gonzalo. *J. Chromatogr. A.*, 902 (2000) 195.
- [97] J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, P. Brown et E. Grushka. *Advances in Chromatography.*, 41 (2001) 53.
- [98] K. Sarangi, R. P. Das. *Hydrometallurgy.*, 71 (2004) 335-342.
- [99] J. S. Gill, H. Singh, C. K. Gupta. *Hydrometallurgy.*, 55 (2000) 113-116.
- [100] D. He, M. Ma, H. Wang, P. Zhou. *Can. J. Chem.*, 79 (2001) 1213-1219.
- [101] N. K. Djane, K. Ndung'u, F. Malcus, G. Johansson, L. Mathiasson. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358 (1997) 822-827.
- [102] N. C. V. D. Merbel. *J Chromatogr. A.*, 856 (1999) 55.
- [103] S. M. Lunte, C. E. Lunte. *Adv. Chromatogr.* (1995) 383.
- [104] G. A. Audunsson. *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2714.
- [105] Y. Shen, J. Å. Jönsson et L. Mathiasson. *Anal. Chem.*, 70 (1998) 946.
- [106] R. G. Melcher et S. A. Bouyoucos. *Process Control and Quality.*, 1 (1990) 63.
- [107] K. F. Pratt, J. Pawliszyn. *Anal. Chem.*, 64 (1992) 2101.

- [108] I. V. D. Voorde, L. Pinoy, R. F. D. Ketelaere. *J. Membr. Sci.*, 234 (2004) 11-21.
- [109] H. G. Nowier, N. El-Said, H. F. Aly. *J. Membr. Sci.*, 177 (2000) 41-47.
- [110] L. Grönberg, P. Lökvist et J.Å. Jönsson. *Chromatographia.*, 33 (1992) 77.
- [111] E. F. Laespada, L. C. Seronero, J. L. P. Pavón, C. G. Pinto et B. M. Cordero. *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 526.
- [112] J. Å. Jönsson et L. Mathiasson. *J. Separation Sci.*, 24 (2001) 495.
- [113] A. M. Sastre, A. Kumar, J. P. Shukla et R.K. Singh. *Sep. Purific. Meth.*, 27 (1998) 213.
- [114] R. A. Barsch et J. D. Way. *Chemical separation with liquid membranes*, ACS symposium series 642, Washington DC., (1996).
- [115] S. V. Ho. *Environ. Progr.*, 18 (1999) 273.
- [116] A. Schäfer et M. M. Hossain. *Bioprocess Eng.*, 16 (1996) 25.
- [117] A. K. Kontturi, K. Kontturi, P. Niinikoski et G. Sundholm. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 88 (1992) 90.
- [118] S. W. Tsai, C. L. Wen, L. J. Chen et C. S. Wu. *J. Membr. Sci.*, 100 (1995) 87.
- [119] T. Araki et H. Tsukube. *Liquid Membranes. Chemical Applications*, CRC Press, Boca Raton., (1990).
- [120] M. Valcárcel et M. D. L. D. Castro. *Royal Society of Chemistry.*, (1991).
- [121] R. G. Melcher. *Anal. Chim. Acta.*, 214 (1988) 299.
- [122] P. L. Morabito et R. G. Melcher. *Process Control and Quality.*, 3 (1992) 35.
- [123] B. Hauser et P. Popp. *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 551.
- [124] P. Wiczorek. J. Å. Jönsson et L. Mathiasson. *Anal. Chim. Acta.*, 337 (1997) 183.
- [125] N. Megersa, T. Solomon et J. Å. Jönsson. *J. Chromatogr. A.* 830 (1999) 203.
- [126] B. Lindegård, H. Björk, J. Å. Jönsson, L. Mathiasson et A. M. Olsson. *Anal. Chem.*, 66 (1994) 4490.
- [127] T. Hyötyläinen, T. Andersson, M. Jussila, S. K. Wiedmer, M. Rautiainen et M. L. Riekkola. *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 544.
- [128] A. E. Bachiri, A. Hagège et M. Burgard. *J. Mem. Sci.*, 121 (1996) 159.
- [129] T. Saito. *Sep. Sci. Technol.*, 33 (1998) 855.
- [130] M. C. Cleij, P. Scrimin, P. Tecilla et U. Tonellato. *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 5592.
- [131] Q. M. Li, Q. Liu, Q. F. Zhang, X. J. Wei et J. Z. Guo. *Talanta.*, 46 (1998) 927
- [132] M. F. Paugam et J. Buffle. *J. Mem. Sci.*, 147 (1998) 207.
- [133] F. Guyon, N. Parthasarathy et J. Buffle. *Anal. Chem.*, 71 (1999) 819.
- [134] K. Hiratani et K. Kasuga. *Chemical separations with liquid membranes*, ACS symposium series 642, R.A. Barsch and J.D. Way Eds, Washington DC., (1996).
- [135] T. Kakiuchi. *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3658.
- [136] Y. Shen, L. Grönberg et J.Å. Jönsson. *Anal. Chim. Acta.*, 292 (1994) 31.
- [137] M. Papantoni, N. K. Djane, K. Ndung'u, J. Å. Jönsson et L. Mathiasson. *Analyst.*, 120 (1995) 1471.
- [138] P. Wiczorek, J. Å. Jönsson et L. Mathiasson. *Anal. Chim. Acta.*, 346 (1997) 191-197.
- [139] P. Dzygiel, P. Wiczorek, L. Mathiasson et J. Å. Jönsson. *Anal. Letters.*, 31 (1998) 261.
- [140] P. Dzygiel et P. Wiczorek. *J. Chromatogr. A.*, 889 (2000) 93.
- [141] P. Dzygiel et P. Wiczorek. *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 561.
- [142] E. Thordarson, J. Emnéus et J.Å. Jönsson. *Anal. Chem.*, 72 (2000) 5280.
- [143] N. K. Djane, I.A. Bergdahl, K. Ndung'u, A. Schütz, G. Johansson et L. Mathiasson. *Analyst.*, (1997) 122.
- [144] N. K. Djane, K. Ndung'u, C. Johnson, H. Sartz, T. Törnström et L. Mathiasson. *Talanta.*, 48 (1999) 1121.
- [145] T. Miliotis, M. Knutsson, J.Å. Jönsson et L. Mathiasson. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 64 (35) (1996) 1073.

- [146] B. D. Smith. *Supramol. Chem.*, 7 (1996) 55.
- [147] M. D. Luccio, B. D. Smith, T. Kida, C. P. Borges et T. L. M. Alves. *J. Membr. Sci.*, 17 (2000) 217.
- [148] J. Å. Jönsson, P. Lövkvist, G. Audunsson et G. Nilvé. *Anal. Chim. Acta.*, 227 (1993) 9.
- [149] L. Chimuka, N. Megersa, J. Norberg, L. Mathiasson et J.Å. Jönsson. *Anal. Chem.*, 70 (1998) 3906.
- [150] L. Chimuka, L. Mathiasson et J.Å. Jönsson. *Anal. Chim. Acta.*, 416 (2000) 77.
- [151] M. Knutsson, J. Lundh, L. Mathiasson, J.Å. Jönsson et P. Sundin, *Anal. Letters.*, 29 (1996) 1619.
- [152] L. Chimuka, M. M. Nindi, M. E. M. ElNour, H. Frank et C. Velasco. *J. High Resol. Chromatogr.*, 22 (1999) 417.
- [153] M. Knutsson, G. Nilvé, L. Mathiasson et J. Å. Jönsson. *J. Agric. Food Chem.*, 40 (1992) 2413.
- [154] S. Palmarsdottir, E. Thordáron, L. E. Edholm, J. Å. Jönsson et L. Mathiasson., *Anal. Chem.*, 69 (1997) 1732.
- [155] G. A. Audunsson. *Anal. Chem.*, 60 (1988) 1340.
- [156] L. Mathiasson, M. Knutsson, G. Bremle et L. Mårtensson. *Swedish J. Agric.Res.*, 21 (1991) 147.
- [157] B. Lindegård, J. Å. Jönsson et L. Mathiasson. *J. Chromatogr.*, 573 (1992) 191.
- [158] S. Palmarsdottir, B. Lindegård, P. Deininger, L. E. Edholm, L. Mathiasson et J.Å. Jönsson. *J. Capill. Electrophor.*, 2 (1995) 185.
- [159] S. Palmarsdottir, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson et L.E. Edholm. *J. Chromatogr. B*, 688 (1997) 127.
- [160] S. Palmarsdottir, L. Mathiasson, J. Å. Jönsson et L. E. Edholm. *J. Capill. Electrophor.*, 3 (1996) 255.
- [161] J. Trocewicz, Z. Suprynowicz et J. Markowicz. *J. Chromatogr. B.*, 685 (1996) 129.
- [162] J. Norberg, J. Emnéus, J. Å. Jönsson, L. Mathiasson, E. Burestedt, M. Knutsson et G. M. Varga. *J. Chromatogr. B.*, 701 (1997) 39.
- [163] N. K. Djane, S. Armalis, K. Ndung'u, G. Johansson et L. Mathiasson. *Analyst.*, 123 (1998) 393.
- [164] Y. Shen, L. Mathiasson et J. Å. Jönsson. *J. Microcol. Sep.*, 10 (1998) 107.
- [165] S. P. Bjergaard et K. E. Rasmussen. *Anal. Chem.*, 71 (1999) 2650.
- [166] K. E. Rasmussen, S. P. Bjergaard, M. Krogh, H. G. Ugland et T. Grønhaug. *J. Chromatogr. A.*, 873 (2000) 3.
- [167] H. G. Ugland, M. Krogh et K. E. Rasmussen. *J. Chromatogr. B.*, 749 (2000) 85.
- [168] S. P. Bjergaard et K. E. Rasmussen. *Electrophoresis.*, 21 (2000) 579.
- [169] J. Å. Jönsson, M. Andersson, C. Melander, J. Norberg, E. Thordarson et L. Mathiasson. *J. Chromatogr. A.*, 870 (2000) 151
- [170] T. G. Halvorsen, S. P. Bjergaard et K. E. Rasmussen. *J. Chromatogr. A.*, 909 (2001) 87.
- [171] T. G. Halvorsen, S. P. Bjergaard, J. L. E. Reubsæet et K. E. Rasmussen. *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 615.
- [172] O.B. Jonsson, E. Dyremark and U.L. Nilsson, *J. Chromatogr. B*, 755 (2001) 157.
- [173] F. Mullins. *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 593.
- [174] J. Trocewicz. *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 587.
- [175] T. Msagati et M. N. Nindi. *J. Sep. Sci.*, 24 (2001) 606.
- [176] G. Nilvé, G. Audunsson et J. Å. Jönsson. *J. Chromatogr.*, 471 (1989) 151.
- [177] L. Mathiasson, G. Nilvé et B. Ulén. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 45 (1991) 117.
- [178] R. G. Melcher et P. L. Morabito. *Anal. Chem.*, 62 (1990) 2183.
- [179] G. Nilvé et R. Stebbins. *Chromatographia.*, 32 (1991) 269.
- [180] G. Nilvé, M. Knutsson et J. Å. Jönsson. *J. Chromatogr. A.*, 668 (1994) 75.

- [181] L. Grönberg, P. Lövkvist et J. Å. Jönsson. *Chemosphere.*, 24 (1992) 1533.
- [182] L. Grönberg, Y. Shen et J. Å. Jönsson. *J. Chromatogr.*, 655 (1993) 207.
- [183] N. Parthasarathy et J. Buffle. *Anal. Chim. Acta.*, 284 (1994) 649.
- [184] M. Knutsson, L. Mathiasson et J. Å. Jönsson. *Chromatographia.*, 42 (1996) 165.
- [185] Y. Shen, V. Obuseng, L. Grönberg et J. Å. Jönsson. *J. Chromatogr. A.*, 725 (1996) 189.
- [186] Y. Shen, L. Ström, J. Å. Jönsson et G. Tyler. *Soil Biol. Biochem.*, 28 (1996) 1163.
- [187] R. C. Martínez, E. R. Gonzalo, M. P. S. Toribio et J. H. Méndez. *Anal. Chim. Acta.*, 321 (1996) 147.
- [188] J. Norberg, Å. Zander et J. Å. Jönsson. *Chromatographia.*, 46 (1997) 483.
- [189] N. Parthasarathy, M. Pelletier et J. Buffle. *Anal. Chim. Acta.*, 350 (1997) 183.
- [190] K. Ndung'u, N. K. Djane et L. Mathiasson. *J. Chromatogr. A.*, 826 (1998) 103.
- [191] L. Mårtensson, M. Magnusson, Y. Shen et J. Å. Jönsson. *Agriculture, Ecosystems and Environment.*, 75 (1999) 101.
- [192] N. Megersa, L. Chimuka, T. Solomon et J. Å. Jönsson. *J. Separation Sci.*, 24 (2001) 567.
- [193] N. Megersa, T. Solomon, B. S. Chandravanshi et J. Å. Jönsson. *Bull. Chem. Soc. Ethiopia.*, 14 (2000) 9.
- [194] N. Megersa et J. Å. Jönsson. *Analyst.*, 123 (1998) 225.
- [195] L. Chimuka, M. M. Nindi et J. Å. Jönsson. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 68 (1997) 429.
- [196] J. Trocewicz. *J. Chromatogr. A.*, 725 (1996) 121.
- [197] K. Ndung'u et L. Mathiasson. *Anal. Chim. Acta.*, 404 (2000) 319.
- [198] J. Norberg, E. Thordarson, L. Mathiasson et J. Å. Jönsson. *J. Chromatogr. A.*, 869 (2000) 523.
- [199] M. Sandahl, L. Mathiasson et J. Å. Jönsson. *J. Chromatogr. A.*, 893 (2000) 123.
- [200] M. Sandahl, E. Úlfsson et L. Mathiasson. *Anal. Chim. Acta.*, 424 (2000) 1.
- [201] X. Guo et S. Mitra. *J. Chromatogr. A.*, 904 (2000) 189.
- [202] E. R. Gonzalo, J. L. P. Pavón, J. Ruzicka, G. D. Christian et D.C. Olson. *Anal. Chim. Acta.*, 259 (1992) 37.
- [203] R. C. Martínez, E. R. Gonzalo, E. H. Fernández et J. H. Méndez. *Anal. Chim. Acta.*, 304 (1995) 323.
- [204] T. G. Sanchez, J. L. P. Pavón et B. M. Cordero. *J. Chromatogr. A.*, 766 (1997) 61.
- [205] E. F. Laespada, J. L. P. Pavón et B. M. Cordero. *J. Chromatogr. A.*, 823 (1998) 537.
- [206] E. F. Laespada, J. L. P. Pavón et B. M. Cordero. *J. Chromatogr. A.*, 852 (1999) 395.
- [207] M. M. D. Zamarreno, A. S. Pérez, M. B. Rangel et J. H. Méndez. *Anal. Chim. Acta.*, 386 (1999) 99.
- [208] E. L. Pérez, A. Ríos, M. Valcárcel, L. G. Danielsson et F. Ingman. *Anal. Chim. Acta.*, 387(1999)155.
- [209] E. L. Pérez, A. Ríos, M. Valcárcel, L.G. Danielsson et F. Ingman. *Lab. Autom. Inform. Managem.*, 34 (1999) 131.
- [210] R. C. Martínez, E. R. Gonzalo, P. H. P. Marcos et J. H. Méndez. *J. Chromatogr. A.*, 869 (2000) 427.
- [211] M. Luque, E. L. Pérez, A. Ríos et M. Valcárcel. *Anal. Chim. Acta.*, 410 (2000) 127.
- [212] L. Jing-fu et J. Gui-bin. *Microchem. J.*, 68 (2001) 29.
- [213] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics.*, (2002) 11-62, 11-98.
- [214] C. Thurneyssen. *Métallurgie du nickel, Technique de l'Ingénieur.*, (1968) M 2320-1.
- [215] B. H. Mahan. *Chimie, Inter-Editions, Paris.*, (1977) 658.
- [216] C. S. G. Phillips, R. J. P. Williams, V. Hérault. *Chimie minérale, Tome II, Métaux.* Paris., (1971).
- [217] P. Chappuis. *Techniques d'analyse des oligoéléments chez l'homme, Tech et Doc, Lavoisier.*, (1995) 121.

- [218] M. A. Didi. Thèse de Magister, Etude Physico-chimique de complexes de nickel (II). Dérivés de Ligands Binaphtyles., (1990).
- [219] R. prunet, D. Bourdin et D. PrévotEAU. Structure de la matière, Chimie inorganique. Sciences et technologies de laboratoire., Edition (1996).
- [220] J. C. Jungers, L. Sajus. L'analyse cinétique de la transformation chimique, Tome I, Edition paris., (1968).
- [221] E. Castillo, M. Granados, J. L. Cortina. *Analytica Chimica Acta.*, 464 (2002) 197-208.
- [222] C. A. Blake, R. Baesj., C. F. Colman. *PROC, Second. Intern. Conf. Peacefuluses, Atomic energy.*, 28 (1958) 289-298.
- [223] D. Dyrssen. *Acta chem. Scand.*, 11 (1957) 1771.
- [224] V. A. Fedorov, A. M. Robov, I. I. Shymd'ko et V. E. Mironov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 18 (1973) 180.
- [225] C. F. Base, R. E. Mesmer. *The Hydrolysis of cations*, A Wiley Interscience Publication, Ed. John Wiley and Son, New. York., (1976).
- [226] K. Kimura. *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 33 (1960) 1038, 34 (1961) 63.
- [227] G. W. Mason, S. Lewey et D. F. Peppard. *J. inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 2271.
- [228] M. J. Zapatero, M. P. Elizalde et J. M. Castresana. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, 10 (2) (1992) 281-295.
- [229] I. Kojima, J. Fkuta et M. Tanaka. *J. inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 1815-1820.
- [230] K. T. Basuki. Thèse de Doctorat, Chimie Appliquée et Génie des Procédés industriels, Paris 6., (1991).
- [231] A. B. P. Lever. *Inorganic electronic spectroscopy* (second edition). Elsevier Science Publishers., (1986) 507.
- [232] T. Sato, T. Nakamura. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 3721-3730.
- [233] Y. Nagaosa et Col. *Journal of Chemical Engineering of Japan.*, 24 (1) (1991) 126-132.
- [234] Sauteron. *Les combustibles nucléaires HERMAUN.*, Paris (1965).
- [235] F. J. Alguacil, M. Alonso, A. M. Sastre. *Chem. Eng. J.*, 85 (2002) 265-272.
- [236] R. Romero, J. Å. Jönsson. *Anal. Bioanal. Chem.*, 381 (2005) 1452-1459.
- [237] C. Sella, D. Bauer. *Solvent Extr. and Ion Exch.*, 6(5) (1988) 819-833.
- [238] T. T. Petrovic, J. Å. Jönsson. *Desalination.*, 148 (2002) 247-251.
- [239] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, E. Drioli. *Separation and Purification Technology.*, 28 (2002) 235-244.
- [240] L. Soko, L. Chimuka, E. Cukrowska, S. Pole. *Anal. Chim. Acta.*, 485 (2003) 25-35.
- [241] J. Å. Jonsson et L. Mathiasson. *Sample Preparation Perspectives.*, (2003) 2-7.
- [242] A. G. Gaikwad. *Chem. biochem. Eng. Q.*, 17 (4) (2003) 327-334.
- [243] X. J. Yang, A. G. Fane et M. Naughton. *Water Science and Technology.*, 43(2) (2001) 341-348.