



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

## MEMOIRE

Présenté à

L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEN  
FACULTE DES SCIENCES

Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)

*-Département de Chimie-*

Pour l'obtention du diplôme de

# Master

*Option* : Sciences Séparatives et Environnement

Par

*M<sup>elle</sup>. BENHADDOU Halima*

**Séparation et pré-concentration du Ni(II) et du  
Co(II) par la technique de membrane liquide**

**Volumique(MLV)**

Soutenu, le 18 / 06/2014

Devant le jury composé de :

Mr. DIDI Mohamed Amine

Président

Professeur à l'U.ABB de Tlemcen

Mr. ABDERRAHIM Omar

Examineur

MCA à l'U.ABB de Tlemcen

Mr. MAKHOUKHI Benamar

Examineur

MCA à l'U.ABB de Tlemcen

Mr. FARRAH Nacer

Examineur

MCB à C.U. de Naâma

Mr. BELKHOUCHE Nasr-Eddine

Encadreur

MCA à l'U.ABB de Tlemcen

## **Remerciements**

*Ce mémoire a été réalisé au laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) à l'Université de Tlemcen.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur **BELKHOUCHE Nasr-Eddine**, Maître de conférence « A », à l'Université de Tlemcen pour avoir dirigé ce mémoire, pour la confiance qu'il m'a apportée tout au long de ce travail, pour son soutien et son aide dans les difficultés de ce mémoire, et aussi surtout pour ses qualités humaines.*

*Que Monsieur **DIDI Mohamed Amine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, trouve mes meilleurs remerciements d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.*

*Mes sincères remerciements vont à Messieurs **ABDERRAHIM Omar**, **MAKHOUKHI Benamar**, Maîtres de conférences « A », à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Que monsieur **FARRAH Nacer**, maître de conférences « B », trouve mes remerciements d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je remercie également tous les collègues et amis du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) pour leur sympathie en particulier << **Mlle.MERAD Sarah Nesrine** >> pour son aide tout le long de ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à **Mlle. BENAOUA Wafaâ** pour son aide technique et son témoignage de sympathie durant toute la période de réalisation de ce travail.*

# *Dédicaces*

*A mes parents qui ont toujours veillé sur moi, et m'ont toujours soutenu*

*A mes frères : Ali et Mohamed*

*A ma famille*

*A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de "master"*

# **SOMMAIRE**

## **Liste des abréviations**

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

## **PARTIE THEORIQUE**

### **Chapitre I : Séparation membranaire**

I. Introduction	2
II. Généralités sur les membranes	2
II.1. Définition de la membrane	2
II.2. Classification des membranes	3
II.3. Les membranes liquides	6
II.3.1. Membranes liquides à émulsion (MLE)	6
II.3.2. Membranes liquides supportées (MLS)	7
II.3.3. Membranes liquides volumiques (MLV)	8
III. Applications	9
IV. Avantages	10

### **Chapitre II : Aperçu sur Les métaux**

I. Introduction	11
II. Utilisations et comportements de certains Métaux	11
II.1. Aspects théoriques sur le nickel	11
II.1.1. Aperçu global	11
II.1.2. Applications	13
II.1.3. Toxicité	13
II.2. Aspects théoriques sur le cobalt	14
II.1.1. Aperçu global	14

# **SOMMAIRE**

II.2.2. Applications	15
II.2.3. Toxicité	16

## **Chapitre III : Chimie de l'extractant**

I. Introduction	17
II. les amines quaternaires	17
II.1. Propriétés des amines quaternaires	17
II.2. Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase	17
III. Généralité sur l'extractant	18
III.1. Extractant Aliquat 336	18
III.1.1. Structure et propriétés physico-chimiques	18
a) Introduction	18
b) Propriétés physico chimiques	19
c) Extraction de métaux par aliquat336	20
III.1.2. Applications de l'Aliquat336	21

## **Chapitre IV: Technique d'analyse**

I. Introduction	22
II. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible	22
II.1. Théories et Applications	22
II.2. Linéarité de Beer-Lambert	23
II. Dosage spectrophotométriques UV-Visible par complexométrie	25
II.1. Introduction	25
II.2. Propriétés de l'Arsenazo (III)	26
II.2.1. Réactions de l'Arsenazo (III)	26

# **SOMMAIRE**

II.3. Aperçu sur le 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR)	27
---	----

## ***PARTIE EXPERIMENTALE***

I. Réactif	29
------------	----

II. Appareils et instruments analytiques	29
--	----

III. Protocole du dosage	29
--------------------------	----

III.1. Préparation des solutions	29
----------------------------------	----

III.2. Dosage des ions de Ni <sup>2+</sup> par Visible au moyen d'Arsenazo(III)	30
---	----

III.3. Dosage des ions de Co <sup>2+</sup> par Visible au moyen de PAR	30
--	----

IV- Procédure d'extraction	31
----------------------------	----

IV.I. Montage utilisé	31
-----------------------	----

IV.2. Réalisation des extractions	31
-----------------------------------	----

IV.3. Réponse analytique.	32
---------------------------	----

V. Etude Paramétrique de l'extraction des ions de Ni(II) et Co(II), chacun pris séparément	32
--	----

V.1. Cinétique d'extraction	32
-----------------------------	----

V.2. Effet du rapport molaire	32
-------------------------------	----

V.3. Effet de la nature de la phase d'épuration	32
---	----

V. 4. Effet de la concentration de la phase d'alimentation	33
--	----

VI. Etude de la séparation sélective du Ni(II) et du Co(II)	33
---	----

## **RESULAT ET DISCUSSION**

I- Etude de la prédominance des espèces de Ni <sup>2+</sup>	34
---	----

II- Etude de la prédominance des espèces de Co <sup>2+</sup>	36
--	----

# **SOMMAIRE**

III-Optimisation de dosage du Ni(II) et du Co(II) par complexométrie-visible	39
IV-Courbes d'étalonnages de dosage du Ni(II) et du Co(II) par Visible	39
V. Etude paramétrique pour chaque métal pris séparément	40
V.1. Cinétique d'extraction des ions de Ni(II) et Co(II)	40
V.2. Effet du rapport molaire Ligand/métal (Q)	41
V.3. Effet de la nature de phase d'épuration	42
V.4. Effet de la concentration de la phase d'alimentation	43
VI. Récapitulatif des résultats d'extraction des ions métalliques	44
VII. Séparation des ions de Co(II) et Ni(II)	45
CONCLUSION	46
Références bibliographiques	

## *Liste des abréviations*

Aliquat336 : chlorure de methyl trioctyl ammonium

EDTA : sel disodique de l'acide ethylene diamine tetraacetique

$A_f$  : Absorbance finale d'ion métallique dans la phase d'alimentation, après extraction

$A_i$  : Absorbance initiale d'ion métallique dans la phase d'alimentation, avant extraction

C : Concentration de la solution à analyser

$C_i$  : concentration d'ion métallique dans la phase d'alimentation, avant extraction

$C_{f\acute{e}p}$  : concentration d'ion métallique dans la phase d'épuration, après extraction

$C_f$  : concentration d'ion métallique dans la phase d'alimentation, après extraction

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire,  $l.mol^{-1}.cm^{-1}$

$I_0$  : Intensité du faisceau incident

I : Intensité du faisceau émergent de la solution

L : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuvette), cm

Vaq: Volume de solution aqueuse,

Vorg: Volume de solution organique

MLE : Membrane liquide émulsionnée

MLV : Membrane liquide volumique

MLS : Membrane liquide supportée

MF : Microfiltration

NF : Nanofiltration

UF : Ultrafiltration

PAR : 4-(2-pyridylazo)-résorcinol

Az III : Arsenazo III

P : Perte de l'ion métallique dans la membrane liquide, %

R : rendement d'extraction de métal, %

T : Taux de pré-concentration de métal, %

# INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine d'hydrométallurgie, l'extraction et la pré-concentration de métaux constituent un défi et un enjeu économique important. Devant ces soucis, plusieurs efforts sont engagés par les communautés industrielle et scientifique tant sur le plan de récupération que sur le plan de la préservation de l'environnement, conformément à la législation en vigueur qui devient de plus en plus étroite.

Les métaux de cobalt et nickel, à propriétés physico-chimiques voisines, ont des utilisations industrielles très similaires, principalement liées à leur résistance à la corrosion et à l'oxydation à haute température. Dans l'industrie métallurgique fine, le cobalt est utilisé dans les aciers spéciaux et les superalliages. Tandis que le nickel est utilisé dans les abrasifs, les aciers aimantés et les carbures cémentés. Dans les gisements de cobalt et nickel, ces derniers sont associés au chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Les principaux minerais se trouvent sous forme d'arséniures, de sulfures et d'oxydes.

Les techniques conventionnelles d'extraction d'ions métalliques à partir de matrices environnementales incluent les procédés suivants: La précipitation, l'extraction par solvant, l'échange ionique, l'adsorption et la récupération électrochimique. Ces derniers, qui sont actuellement les plus employés dans les techniques de traitement, peuvent être inefficaces en vue des contraintes d'ordres législatives, techniques ou économiques. Pour palier ce souci, des membranes liquides ont été développées afin de promouvoir le transfert de masse.

Dans une extraction par membrane liquide volumique (MLV), les processus d'extraction et d'épuration se produisent simultanément. L'extraction par MLV peut constituer une alternative attrayante à l'extraction liquide-liquide, largement utilisée en industrie.

L'intérêt de cette présente étude est d'optimiser les paramètres expérimentaux d'extraction et de pré-concentration des ions de Ni(II) et Co(II) par l'extractant Aliquat336, à partir de leurs solutions synthétiques. L'étude de séparation de ces métaux à partir de leur mélange synthétique, est envisagée. Pour cela, notre manuscrit comportera quatre chapitres théoriques, suivi d'une partie expérimentale, puis une évaluation des résultats obtenus couronnée par une conclusion.

# **PARTIE THEORIQUE**

## I. Introduction

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important dans le domaine de purification. Ces procédés peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées et pour la production de l'eau potable. Actuellement les procédés membranaires ouvrent de nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources. Avant ils étaient difficilement utilisables pour des raisons techniques ou économiques [1].

L'élément le plus important est bien sûr la membrane elle-même. Au sens large, une membrane permselective est une interface séparant deux milieux, et contrôlant le transport des constituants d'une manière sélective. Elle peut être homogène ou composite, dense ou poreuse, isotope ou anisotrope, ionique ou neutre. Son épaisseur peut aller d'une centaine de nanomètres à plusieurs millimètres et le transport peut y avoir lieu par diffusion induite par des gradients de concentration, de pression, de potentiel électrique, ou de température. Le terme membrane inclut de ce fait une grande variété de matériaux et de structure [2].

## II. Généralités sur les membranes

Les procédés à membranes, industrialisés à partir des années soixante, se développent à un rythme rapide. Il existe maintenant une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité est à l'origine des applications dans des domaines très différents. Les membranes peuvent être solides ou liquides

### II.1. Définition de la membrane

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes, sous l'action d'une force motrice de transfert (figure 1). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être [3] :

- La dimension et la forme ;
- La nature chimique ;
- L'état physique ;
- La charge électrique, etc.

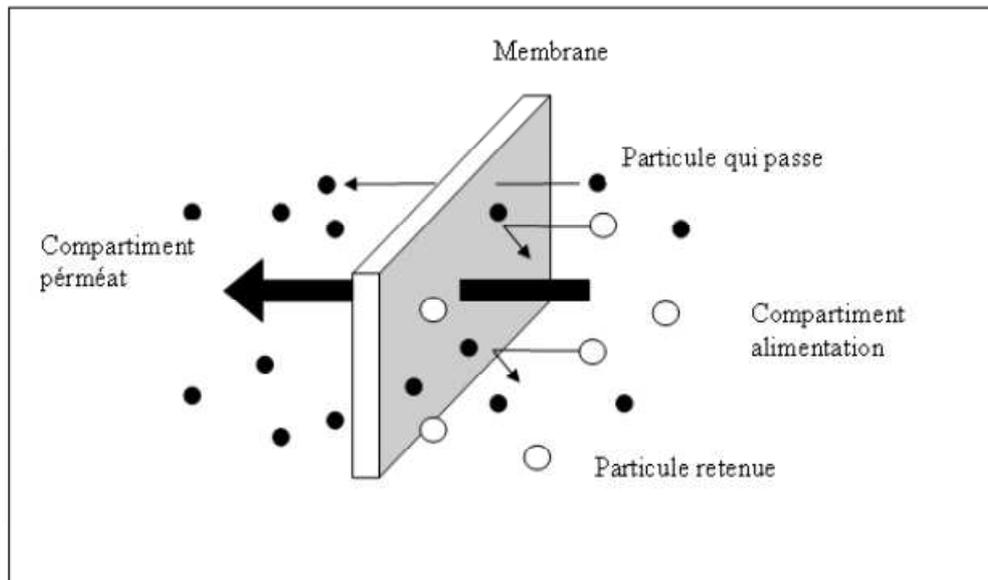


Figure1 : schéma d'une membrane sélective

## II.2. Classification des membranes

Insistons d'abord sur le fait que la comparaison des membranes, en vue d'un type de séparation donné, repose essentiellement sur la mesure de leurs performances (perméabilité au solvant, sélectivité ou rétention, et durée de vie) dans les conditions réelles. On peut cependant estimer qu'une membrane est plus apte qu'une autre à séparer, grâce à certains critères tels que la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie [2].

### II.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation dans les membranes sont complexes et encore partiellement compris. Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique. La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

➤ Membranes poreuses (MF, UF, NF), où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles importants mais aussi les forces de surface peuvent jouer un rôle important comme en NF; où les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :

- plus grands que 50 nm (MF, UF);
- 2 à 50 nm (UF);
- plus petits que 2 nm (NF).

- Membranes non poreuses (perméation de gaz, pervaporation, osmose inverse (OI)); ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane;
- Membranes échangeuses d'ions ; ces membranes sont considérées comme un type spécial de membranes non poreuses. Elles sont constituées de gels denses ayant une charge positive (échangeuses d'anions) ou négative (échangeuses des cations).

### **II.2.2. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes**

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- Membranes planes;
- Membranes cylindriques :
  - tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm);
  - creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm).

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules.

### **II.2.3. Classification d'après la nature chimique**

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques. Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple) [4], la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites soit à partir de polymères ou de matériaux inorganiques. Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

- Dérivés de la cellulose : ces polymères considérés généralement comme plus hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption;
- Polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore);
- Polysulfone (PS) et polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique. Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique

supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques [4].

## II.2.4. Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- Membranes à structure symétrique : ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope);
- Membranes à structure asymétrique : la structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes); on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :
  - Membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase par exemple);
  - Membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :
    - ✓ peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité;
    - ✓ couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

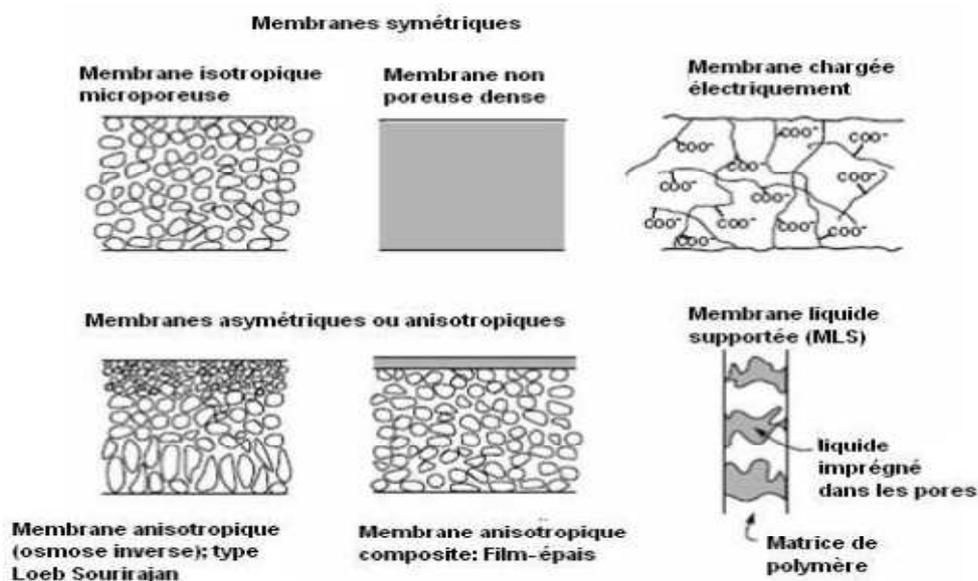


Figure 2 : Différents types de membranes

La plupart des membranes commerciales de MF, UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées.

## II.3. Membranes liquides

### II.3.1. Membranes liquides à émulsion (MLE)

Elles sont élaborées en mettant en contact une première phase aqueuse (phase réceptrice) avec une solution organique constituée d'un solvant dans lequel sont dissous un tensioactif et un extractant. Le tensioactif est utilisé pour obtenir une émulsion qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique. L'émulsion ainsi obtenue est mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation). Le transfert des constituants se fait de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur [5].

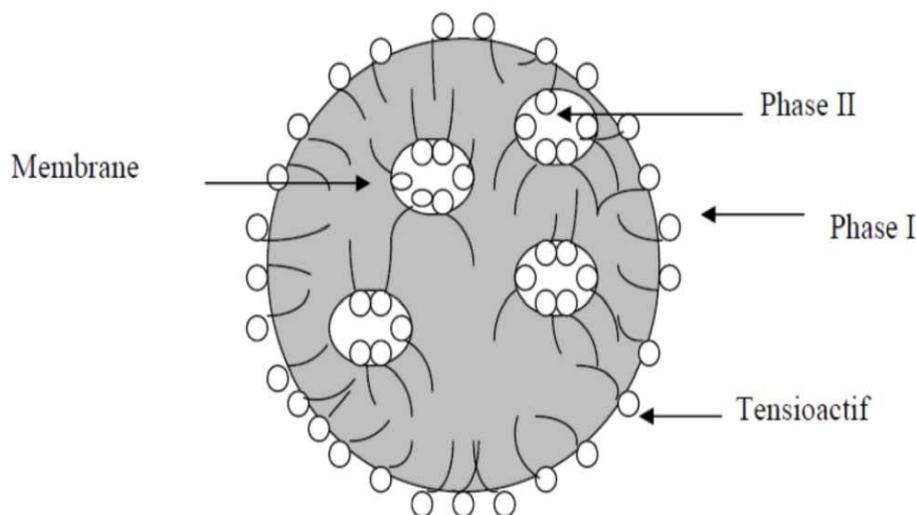


Fig.3. Schémas d'une membrane liquide à émulsion.

Ce type de membranes a été développé en 1968 et parmi les travaux réalisés, nous pouvons citer la récupération des métaux comme le zinc, le nickel, le palladium et le cuivre [6-8], la séparation du cobalt et le nickel par le D2EHPA, l'acide laurique, l'acide caprylique, le LIX70, le kelex 100 comme extractants [9]. Elles sont aussi utilisées dans la récupération d'éléments radioactifs [9], dans l'extraction sélective et la concentration de biomolécules comme les acides aminés [10] et les antibiotiques [11]. Malgré leur grande efficacité, les membranes liquides à émulsion sont peu utilisées car elles présentent des inconvénients liés à

la formation et à la stabilisation de l'émulsion et à la récupération du soluté dans la phase réceptrice qui nécessite la déstabilisation de l'émulsion [12].

### II.3.2. Membranes liquides supportées (MLS)

Les MLS sont constituées d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés par un solvant organique non miscible à l'eau contenant des agents complexant. La stabilité provient des forces capillaires et du caractère généralement non miscible de la phase liquide organique interne avec les phases adjacentes aqueuses. Elles existent le plus souvent sous forme plane ou sous forme de fibres creuses (figure.4et 5).

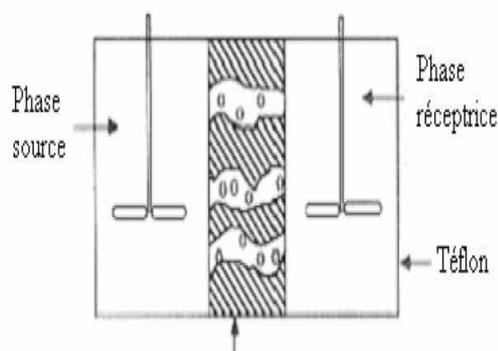


Fig.4 : MLS en forme plan

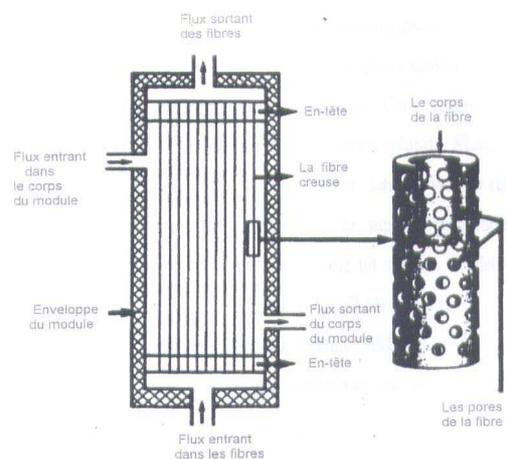


Fig.5 : MLS en fibres creuses.

La configuration la plus utilisée à l'échelle du laboratoire est la configuration en forme plane où la membrane est constituée d'une feuille mince d'un polymère microporeux inerte imprégné d'une solution organique contenant le transporteur.

Les MLS présentent beaucoup d'avantages entre autres :

- Une consommation faible du solvant organique et de l'extractant et la facilité de régénération de ce dernier.
- Sélectivité élevée.
- Une faible consommation d'énergie.
- Traitement de solutions diluées.

Dans la littérature beaucoup de travaux de séparation et de récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses de compositions différentes ont été réalisés avec ce type de membrane entre autres : l'extraction de métaux alcalins [13] des métaux de transition [14- 16] et de métaux précieux [17 - 18].

### II.3.3. Membranes liquides volumiques (MLV)

Elles consistent en un volume d'une phase liquide organique homogène mise en contact avec deux solutions aqueuses. Selon la densité des phases organique et aqueuse, on distingue deux montages représentés respectivement par les figure.6et .7

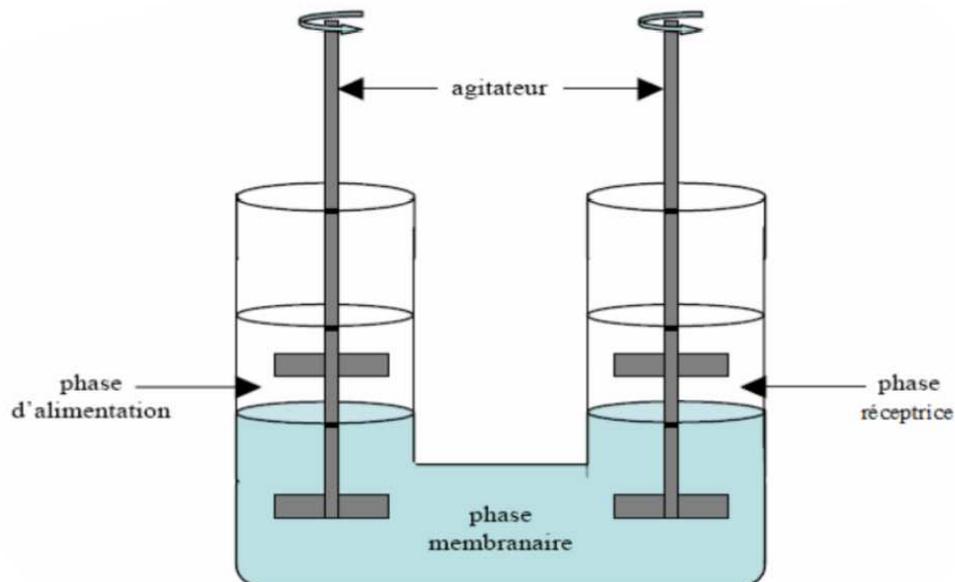


Fig.6. Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide (La phase organique plus dense que la phase aqueuse).

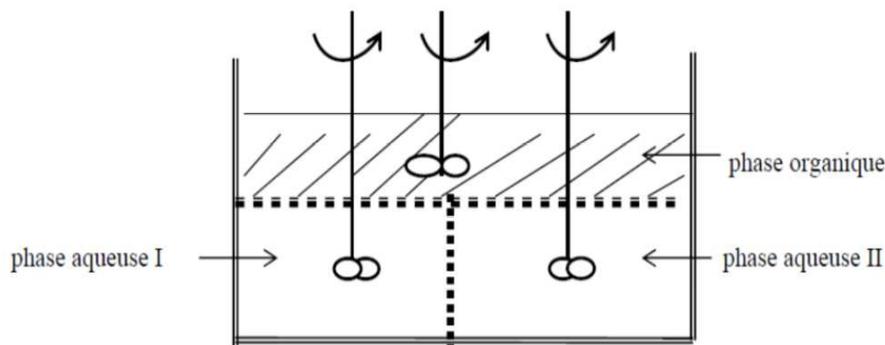


Fig.7. Schéma de la cellule de transport à travers une membrane liquide (La phase organique moins dense que la phase aqueuse).

Les phases aqueuse et organique sont agitées séparément pour éviter leur mélange. Un nombre important de travaux mettant en œuvre ce type de membranes a été réalisé. Ils sont consacrés à l'étude de la séparation et de la récupération des ions métalliques contenus dans des solutions aqueuses de natures différentes en utilisant différents extractants. Parmi ces travaux on peut citer la récupération du chrome(VI) et de l'Uranium avec des calixarènes comme transporteur [19,20], extraction et transport du chrome(VI) par la triphenylphosphine TPP [21], le transport de l'argent en présence d'un excès de nitrate de cuivre [22], la récupération du mercure [23], du bismuth [24] et du cuivre [25]. D'autres travaux pour la récupération des métaux alcalins ont été réalisés par ces membranes [26].

Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases aqueuses, ce qui nécessite l'utilisation d'une quantité importante d'agents complexant.

### III. Applications

#### III.1. Analyses environnementales et industrielles

En présence des membranes, la séparation des gaz revient plus économique de point de vue énergie parce que le processus aura lieu sans transition de phase. Elles sont également meilleures pour l'environnement puisque l'approche de la séparation membranaire nécessite l'utilisation de peu de produits chimiques, qui sont relativement simples et non nocifs.

Par rapport aux autres techniques classiques, les membranes peuvent offrir un moyen simple, facile et efficace (processus de bas entretien). Il y a divers applications qui peuvent être étudiées par les mêmes formulations de base.

- Le processus est généralement réalisé dans les conditions atmosphériques, qui en plus sont une énergie efficace pour des applications sensibles, dans les industries pharmaceutiques et alimentaires.
- Des modules peuvent être ajoutés et optimisés dans la conception du processus et cela pour réaliser la séparation désirée.
- Leurs systèmes ont un faible coût d'investissement.
- Le processus est continu et les membranes ne nécessitent pas de régénération fréquente contrairement à d'autres procédés chimiques.

### **III.2. Analyse biomédicale**

Les techniques d'extraction par membrane ont été appliquées à la détermination de divers composés, principalement les médicaments mais également d'autres substances, dans les fluides biologiques (plasma sanguin, urine...etc.). Dans ces applications, la sélectivité est cruciale aussi bien que la possibilité d'automatisation [27].

### **IV. Avantages**

Les techniques de membranes peuvent fournir des avantages clairs et importants par rapport aux autres techniques d'extraction telle que l'extraction liquide-liquide (ELL) ou l'extraction en phase solide (EPS), en particulier ; la sélectivité, la puissance d'enrichissement et le potentiel d'automatisation [27].

## I. Introduction

Un métal est une matière conductrice d'électricité et de chaleur, en général malléable et ductile et réfléchit la lumière (éclat métallique). Les atomes d'un métal sont liés entre eux par des liaisons métalliques. L'atome d'un métal peut perdre des électrons pour former des cations et former des liaisons ioniques dans le cas des métaux alcalins. Les métaux sont un des trois groupes d'élément de tableau périodique, distingués par leurs propriétés d'ionisation et de liaison chimique ; les deux autres sont les métalloïdes et les non-métaux. On distingue les métaux alcalins et alcalino-terreux, les métaux de transition (éléments dont la couche d est partiellement remplie), les lanthanides ou terres rare (dont la couche 4f est partiellement remplie) et les actinides (la couche 5f partiellement remplie).

## II. Utilisations et comportements de certains métaux

### II.1. Aspects théoriques sur le nickel

#### II.1.1. Aperçu global

Le nickel est un élément métallique de symbole Ni ; il appartient au groupe (VIII<sub>B</sub>) 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. Associé au fer, il constitue le noyau de la terre. On le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfures. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites.

Il possède 5 isotopes stables :  $^{58}\text{Ni}$  (68,25 %),  $^{60}\text{Ni}$  (26,10 %),  $^{61}\text{Ni}$  (1,15 %),  $^{62}\text{Ni}$  (3,60 %),  $^{64}\text{Ni}$  (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés [28]. Le nickel est le 22<sup>ème</sup> élément le plus courant dans la croûte terrestre. C'est un métal de couleur blanche argentée, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel et au chrome. Quelques propriétés physico-chimiques du nickel sont données dans le tableau 1.

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 [29].

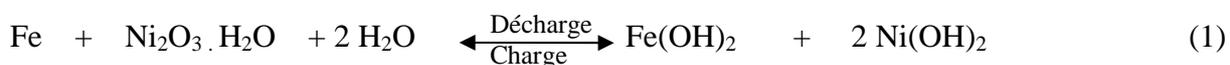
Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français *Garnier* et *Heurtaux* découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie. Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900, notamment le procédé Mond et le procédé INCO. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés : les procédés d'hydrométallurgies (lixiviations acides ou basiques).

**Tableau 1.** Propriétés physico-chimiques du nickel

Métal	Ni
Nombre atomique	28
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Masse atomique (g/mole)	58.71
Point de fusion (°C)	1453
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2732
Electronégativité (v)	1,8
Potentiel normal M <sup>n+</sup> /M (v)	-0,25
Rayon atomique (Å)	1,24
Rayon ionique (Å)	0.69/0.6
Masse volumique à 20°C (g. cm <sup>-3</sup> )	8.9
Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	735
Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	1753
Energie de 3 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	3387

La chimie divalente du nickel est la plus prédominante de toutes. Jusqu'à un certain degré, le nickel est ferromagnétique [29]. 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).

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 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenu après oxydation de Ni(OH)<sub>2</sub> sert dans la pile d'Edison [28], qui fonctionne suivant la réaction 1.



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 [30]. On peut contraindre l'ion  $Ni^{2+}$  dans une géométrie tétraédrique en l'entourant de coordinats assez volumineux, comme dans  $[NiEt_4]^{+2}$ ,  $[NiCl_4]^{-2}$  et  $[Ni(PPh_3)_2Cl_2]$  mais ici pour les 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 complexes tétraédriques sont le plus souvent, fortement colorés, bleu ou vert. Pour des ligands Halogènes tels que  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ , les bandes d'absorption sont respectivement situées à 4090, 3790 et 3820  $cm^{-1}$ . Les complexes de géométrie plane carrée sont, quant à eux, généralement de couleur jaune, rouge ou marron. La coordinence 5 se rencontre souvent avec des ligands de type donneur tel que  $N^-$  ou  $P^-$ , formant ainsi des polychélates. La coordinence 6 est la plus commune des géométries pour le nickel à l'état d'oxydation II. La valeur de l'énergie, entre les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ , due à la dégénérescence des orbitales d varie en fonction du type de ligand associé. Pour  $Ni(H_2O)_6^{2+}$  la fréquence correspondant à la transition d-d est de 8500  $cm^{-1}$  et passe à 10750  $cm^{-1}$  pour  $Ni(NH_3)_6^{2+}$ .

### II.1.2.Applications

Le nickel est utilisé dans la fabrication de beaucoup de produits répartis entre les secteurs industriels, militaires, des transports, de la marine, de l'architecture et des produits destinés au publique. 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. Le nickel entre également dans la composition de nombreux alliages en raison de ses caractéristiques de dureté et de résistance à la corrosion. Les autres formes d'utilisation sont les traitements de surfaces. Pour cela, on l'utilise dans les revêtements protecteurs: nickelage, plaquage [28].

### II.1.3. Toxicité

L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer des poumons, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles [31,32]. Le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. La réaction la plus fréquente est une dermatite de contact provoquée par un bracelet de montre, des bijoux fantaisie, des accessoires vestimentaires (boucles, boutons, fermetures éclair, etc..). Pour cette raison, le nickel a été exclu de l'alliage utilisé pour les

nouvelles pièces de monnaie européennes. Il y a des polémiques sur l'utilisation du nickel dans les amalgames dentaires.

## II.2. Aspects théoriques sur le cobalt

### II.1.1. Aperçu global

Le cobalt est un élément métallique de symbole Co ; il appartient au groupe (VIII<sub>B</sub>) de la classification périodique des éléments. Il a été découvert par *Georg 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. Il 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.

La chimie de coordination est née des travaux du chimiste *Alfred Werner* portant sur l'étude de complexes de cobalt. C'est à leur sujet que la célèbre compétition avec *Jorgensen* intervint, aux dépens de ce dernier. Bien qu'il existe des composés de coordination du cobalt à tous les degrés d'oxydation entre (-I) et (+V), la plupart des complexes sont aux degrés II et III. De par son nombre impair d'électrons, les complexes mononucléaires au degré (II) sont forcément paramagnétiques. 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ; 40 K). De nombreux ligands donnent des complexes octaédriques (eau, ammoniac, éthylènediamine, cyanure ...).

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. Étant 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 <sup>59</sup>Co. Quelques propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 2 [33].

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques du cobalt

Métal	Co
Nombre atomique	27
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
Masse atomique (g/mole)	58.93
Point de fusion (°C)	1495
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2900
Electronégativité (v)	1,8
Potentiel normal M <sup>n+</sup> /M (v)	-0,28 / 1.84
Rayon atomique (Å)	1,25
Rayon ionique (Å)	0.78 /0.63
Masse volumique à 20°C (g. cm <sup>-3</sup> )	8.9
Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	757
Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	1666.3
Energie de 3 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	3226

### II.2.2. Applications

- La principale utilisation du cobalt à l'heure actuelle est dans les accumulateurs du type accumulateur lithium-ion, une des deux électrodes est constituée de LiCoO<sub>2</sub>. Cette utilisation représente environ 30 % de l'utilisation du cobalt.
- Dans les alliages, tels que :
  - ✓ Les super-alliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
  - ✓ Les alliages résistants à la corrosion
  - ✓ Les carbures
  - ✓ Les aciers rapides (pour la réalisation des outils de coupe)
  - ✓ Alliage prothèse dentaire (couronne par exemple)
- Les aimants et médias d'enregistrement magnétique
- Comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière
- Comme agent séchant dans les peintures et les encres

- Comme additif alimentaire pour les animaux d'élevage, principalement les ruminants (bovins, ovins et caprins) et les lapins, pour permettre la production par leur flore digestive de vitamine B<sub>12</sub>.
- Comme matière première pour la production par fermentation bactérienne de vitamine B<sub>12</sub> destinée à servir d'additif alimentaire pour animaux d'élevage ou pour l'alimentation humaine.
- En radiothérapie (Le cobalt 60 a de nombreuses utilisations comme source de rayons gamma, en raison de sa demi-vie relativement courte (5,27 ans), donc plus facile à éliminer en comparaison d'autres isotopes émetteurs de telles particules).

- 

### II.2.3. Toxicité

Sa toxicité est supposée depuis longtemps ; le mot cobalt provenant d'ailleurs de l'allemand kobalt ou kobold ; un esprit maléfique qui hantait les mines dans la tradition germanique. Le métal aurait été ainsi nommé par les mineurs qui en éprouvaient la toxicité (de plus, il dévalorisait ou dégradait les autres éléments minés comme le nickel).

Cette toxicité peut être triple, due :

1. à ses propriétés chimiques ;
2. à la radiotoxicité de certains de ses isotopes radioactifs dont le cobalt 60, utilisés pour la recherche et en médecine nucléaire, par exemple sous forme d'aiguilles pour tuer des cellules cancéreuses ;
3. à des actions synergie avec d'autres métaux qui l'accompagnent souvent dans la nature (arsenic, et moindrement cuivre, nickel et manganèse).
4. Génotoxicité : principalement en raison des dommages oxydatifs de l'ADN par des espèces réactives de l'oxygène [34].
5. Cancérogénicité : il provoque un cancer lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sous la peau.
6. Métabolisme : il est encore incomplètement cerné, mais on comprend mieux ses liens avec la carence en oxygène (hypoxie) dans les cellules animales.

## I. Introduction

Les amines sont des composés azotés qui dérivent formellement de l'ammoniaque  $\text{NH}_3$  par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes carbonés. Le nombre  $n$  des atomes d'hydrogène liés à l'azote, définit la classe de l'amine. Leur découverte est due au chimiste allemand **Wurtz** en 1849.

## II. Amines quaternaires

### II.1. Propriétés des amines quaternaires

L'ion ammonium (de formule  $\text{NH}_4^+$ ) est un ion polyatomique de charge électrique positive (c'est donc plus précisément un cation polyatomique). Il est obtenu par protonation de l'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) ; il est parfois présenté comme une molécule d'ammoniaque ionisée. Il est présent dans de nombreux produits nettoyants et désinfectants. Le cation ammonium quaternaire présente quatre groupes organiques liés à l'atome d'azote. Ils n'ont plus d'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote pouvant jouer le rôle de base, et sont donc chargés de manière permanente.

Ces cations, tels que le cation tétra-*n*-butylammonium, sont parfois utilisés pour remplacer les ions de sodium ou de potassium pour augmenter la solubilité d'un composé dans l'ensemble des solvants organiques. Pour cette raison, ils sont aussi utilisés comme catalyseurs de transfert de phase et extractant ou transporteur dans les expériences d'extraction et de purification.

### II.2. Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase

Les ions ammonium quaternaires sont des amphiphiles. Ils comportent une partie apolaire et une partie ionique. Cette structure originale leur permet d'être solubles en milieu aqueux sous forme ionique ( $\text{Q}^+$ ) et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liés ( $\text{Q}^+$ ,  $\text{Y}^-$ ). Lorsqu'une réaction implique des espèces anioniques ( $\text{X}^-$ ), l'une des difficultés est de disposer d'anions suffisamment réactifs dans la phase organique. Une solution à ce problème consiste à véhiculer les anions dans cette phase grâce à un contre-ion positif ( $\text{M}^+$ ) qui partage son affinité entre la phase aqueuse et la phase organique. Ces ions transporteurs sont recyclés au fur et à mesure de la réaction, c'est pourquoi on parle de catalyse par transfert de phase. Le schéma 1 ci-dessous résume les principaux équilibres dans le cas d'une réaction de substitution.

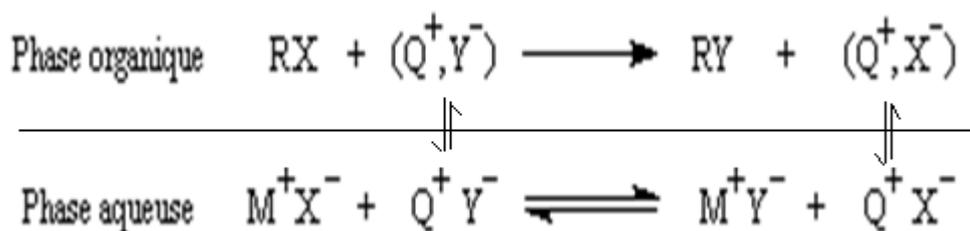


Schéma 1. Représentation d'une réaction par transfert de phase

### III. Généralité sur l'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 :

- 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.

#### III.1. Extractant Aliquat 336

##### III.1.1. Structure et propriétés physico-chimiques

###### a) Introduction

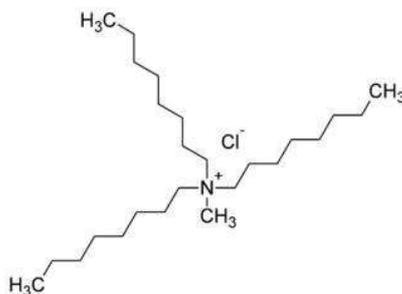
L'Aliquat336 est un produit commercial (catalyseur de Starks). Il est un mélange de C<sub>8</sub> (octyle) et C<sub>10</sub> (décyl), des chaînes en C<sub>8</sub> prédominante. Il s'agit d'un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et de réactif d'extraction de

métaux. L'Aliquat336 est une amine quaternaire insoluble dans l'eau, on l'obtient de la méthylation mixte de l'octylamine/tridécyle, qui est capable de former des sels solubles dans l'huile d'espèces anionique à pH neutre ou légèrement alcalin.

L'Aliquat 336 a été utilisé dans la récupération et la purification des complexes ioniques suivants: cadmium, cobalt, fer, molybdène, les terres rares, le tungstène, l'uranium, le vanadium et le zinc. Aussi dans le traitement de déchets. Il a été aussi utilisé dans la purification de divers acides. L'Aliquat 336 extrait en premier les espèces cibles des solutions aqueuses, et doit ensuite être régénéré pour sa réutilisation [35].

### b) Propriétés physico chimiques

Le N-méthyl-N, N-dioctyloctan-1-chlorure d'ammonium est un liquide visqueux incolore. L'Aliquat336 est composé d'un gros cation organique associé à un ion chlorure comme montré par la figure 8. Le tableau 3 résume quelques propriétés physico-chimiques de l'Aliquat336.



**Figure 8.** Structure du l'Aliquat336

Vu que la structure ammonium quaternaire possède une charge positive permanente, il peut former des sels avec des anions sur une gamme très large de pH. Pour cette raison l'Aliquat336 trouve des applications environnementales.

Quand il est utilisé comme réactif dans l'extraction par solvant, il extrait les espèces ciblées à partir des solutions aqueuses et après se régénère pour récupérer sa forme initiale tout en pré-concentrant (épuration) les espèces mis en jeu.

Tableau3. Propriétés physico-chimique de l'Aliquat336

<b>Formule chimique</b>	C <sub>25</sub> H <sub>54</sub> NCl
<b>Masse moléculaire</b>	404.16g/mol
<b>Température d'ébullition</b>	225°C
<b>Température de fusion</b>	-20°C
<b>Densité</b>	0,884 g/cm <sup>3</sup>
<b>Viscosité</b>	1500 mPa.s
<b>Point d'éclair</b>	132°C
<b>Tension de surface</b>	28 dyn/cm <sup>2</sup>

### c) Extraction de métaux par aliquat336

Beaucoup d'ions métalliques forment des complexes chlorés anioniques, dans des milieux chlorés, qui peuvent être extraits par des amines protonés. Pour cela des valeurs de pH suffisamment basses ou des concentrations acides fortes sont requises. Afin de contrôler le mécanisme d'extraction d'ion métallique par l'Aliquat 336, le suivi de l'évolution du rendement d'extraction en fonction du rapport molaire extractant/métal (Q) est plus stœchiométrique.

Mécanisme :



Où le rapport molaire :

$$Q = \frac{n_{extrac\ tan\ t}}{n_{m\acute{e}tal}}$$

**III.1.2. Applications de l'Aliquat336**

- i -Utiliser en tant que liquide ionique (sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et souvent même inférieurs à la température ambiante. Exemple, tétraalkylammonium,...etc.)
- ii--Activateur d'adhésion et assistant de la cuisson de surface.
- iii-Agent anti-statique: pour la fabrication des textiles et la menuiserie.
- iv-Décoloration et désodorisation : pour les bouillons de fermentation.
- v- Il peut être utilisé comme tensioactif pour diminuer la tension superficielle ou d'agent d'émulsion dans certains procédés de séparation.

## I. Introduction

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques classiques (volumétriques et gravimétriques) et/ou par des méthodes instrumentales (méthodes spectroscopiques, ...).

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible [36].

Les plus utilisées actuellement sont: UV/Visible, spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP), spectrométrie de masse (SM), spectrophotométries d'absorption atomique à flamme (SAA) et électrothermique (SAAE), ... [37].

## II. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

### II.1. Théories et Applications

La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185 - 400; 400 - 800; 800 - 1100 nm; (Figure. 09). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm.

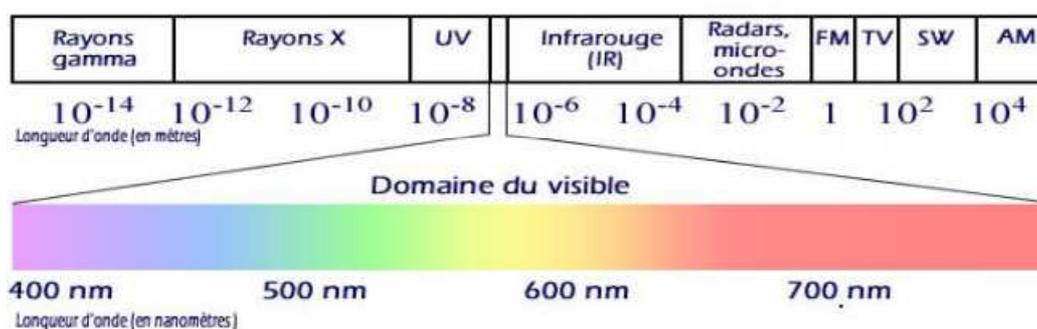


Figure 09: Le spectre électromagnétique

## II.2. Linéarité de Beer-Lambert

De nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d'absorption ont commencé à se développer depuis une dizaine d'année, et subissent aujourd'hui un regain d'intérêt grâce aux riches possibilités qu'elles offrent. Elles sont basées sur une loi toute simple appelée loi de Beer-Lambert qui lie linéairement le taux d'absorption à la concentration de l'espèce absorbante. Cependant, cette linéarité est conditionnée en pratique par la résolution du spectromètre ainsi que par le produit de la concentration par la longueur d'absorption. L'écart par rapport à certaines valeurs de ces deux paramètres conduit à la déviation de la loi d'absorption par rapport à sa linéarité.

Si un faisceau de photon d'intensité initiale  $I_0$  traverse une cuve de longueur  $L$  (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration  $C$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ), l'intensité  $I$  une fois la cuve traversée aura comme relation [38]:

$$I = I_0 e^{-\epsilon LC}$$

$\epsilon$  est appelé le coefficient molaire d'absorption.

L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmittance ( $T$ ), souvent exprimée en pourcentage est définie comme suite:

$$T = I/I_0$$

C'est la grandeur que l'on retrouve en ordonnée des spectres IR.

On rencontre aussi l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV-visible, définie par:

$$A = \log (I_0/I) = -\log T$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme:

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Où  $A$  est l'extinction, l'absorbance ou densité optique,  $L$  = épaisseur de la cuve toujours exprimé en cm, et  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire ou d'absorption molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données, dépend de la nature du corps absorbant, de la longueur d'onde, de la température et indépendant du solvant, il s'exprime en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et  $C$  est la concentration de l'analyte exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

- Si  $\epsilon$  et  $L$  sont donnés, l'absorbance est en principe proportionnelle à la concentration. Deux facteurs peuvent modifier cette proportionnalité: la concentration et la sensibilité du détecteur,

- Si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voire soluté-soluté,
- La loi n'est vérifiée que dans un domaine limité de l'absorbance, entre 0 et 2,
- utilisée pour de nombreux dosages d'espèces chimiques colorés. Pour des composés incolores, il est parfois possible de préparer des complexes colorés.

A une longueur d'onde donnée, et en faisant la mesure avec des cuvettes de même épaisseur ( $l$ ), on aura une proportionnalité entre l'absorbance mesurée et la concentration du corps absorbant.

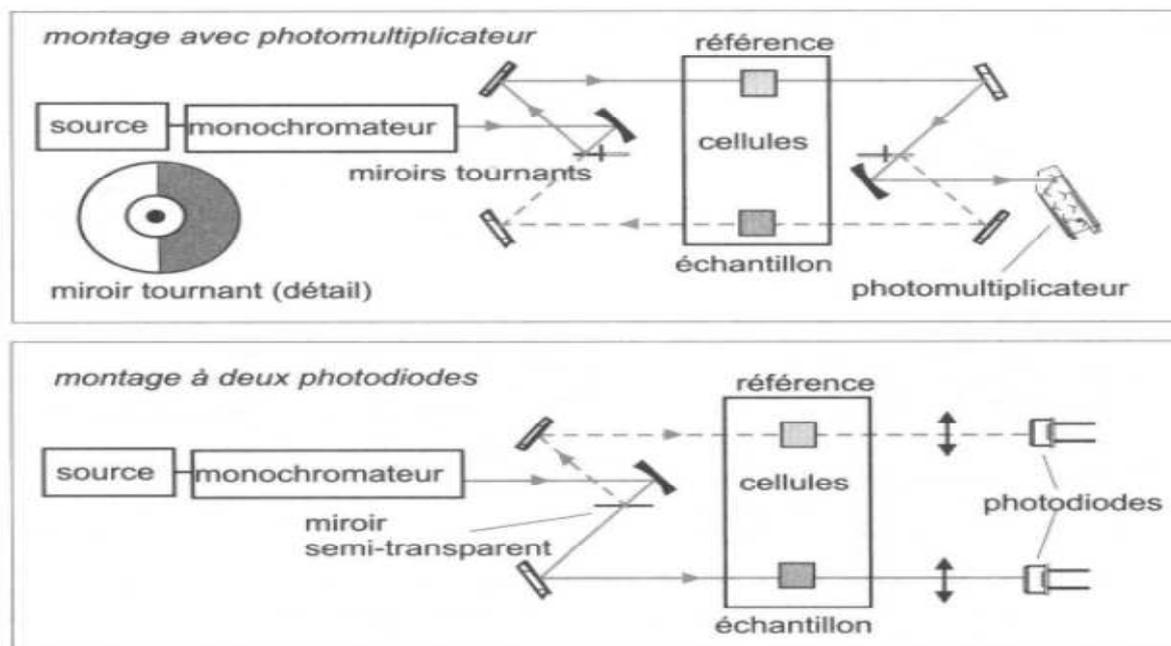
La loi de Beer- Lambert n'est vérifiée rigoureusement que sous les conditions suivantes:

- La lumière utilisée doit être monochromatique,
- La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),
- Solutions sans troubles et non fluorescentes,
- La dilution ne déplace pas l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe et sa réaction est réversible),
- L'analyse est déterminée par comparaison à une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement.

On choisira toujours la longueur d'onde qui correspond à une absorption maximale. Tous les corps en solution absorbent la lumière, aussi bien que le verre des cuves. Il est donc nécessaire de déterminer cette absorption parasite par un essai à blanc dans lequel on mesure l'absorption d'une solution contenant tous les constituants sauf le corps à analyser. Les conditions d'analyse doivent être les mêmes (température, pH, manipulateur,.....).

### **a). Spectrophotomètres UV-Visible à double faisceau**

Les spectrophotomètres à double faisceau (Figure. 10), avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases, sont les plus répondus [39]. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement.

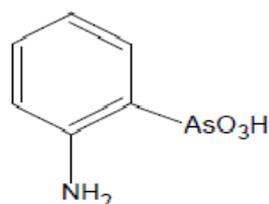


**Figure 10:** Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau

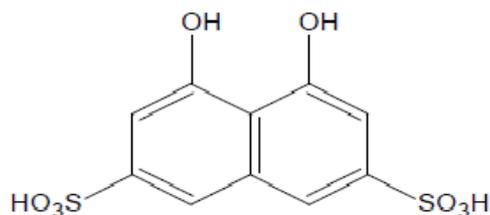
### III. Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie

#### III.1. Introduction

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arséneux- $\text{AsO}_3\text{H}_2$ . L'Arsenazo a été synthétisé pour la première fois en 1941 [40]. Plusieurs analogues de l'Arsenazo ont été synthétisés tels que : l'Arsenazo (II) qui est une double molécule d'arsenazo [41], l'Arsenazo (III) qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3 o-aminophenylarsonique [42]. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par spectrophotométrie UV-Visible.



**Acide 3 o-aminophenylarsonique**



**Acide Chromotrope**

### III.2. Propriétés de l'Arsenazo (III)

L'Arsenazo (III) est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique (voir fig.11.). Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation ( $H_2O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ) et de réduction forts (Na, S, O, Ti (III)) attaquent le réactif ; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur des solutions aqueuses d'Arsenazo (III) dépend du pH de milieu. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique 4 à 10N et qui est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

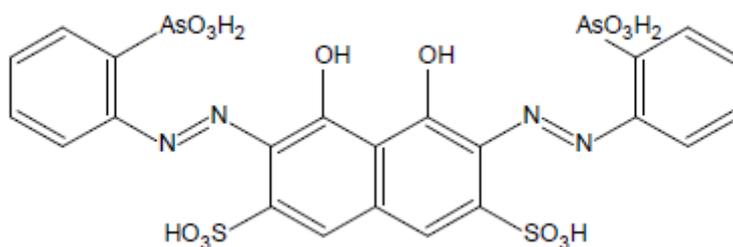


Fig.11. Structure développée du complexant Arsenazo(II)

#### III.2.1. Réactions de l'Arsenazo III

La réaction de l'Arsenazo III avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau 4). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1  $\mu\text{g/ml}$  de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5  $\mu\text{g/ml}$  ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum.

**Tableau 4:** Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III [43]

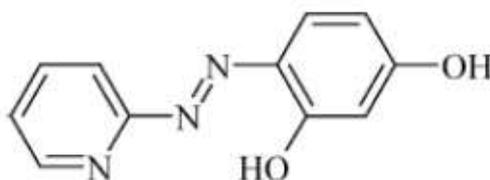
Élément	Condition de détermination	Couleur du complexe	Éléments empêchant la détermination
<i>réactif a blanc</i>	HCl 4-10N	Rosâtre-cramoisie	
<i>Th</i>	HCl 0,01-10N	Vert	<i>Zr<sup>1</sup></i>
<i>U(IV)</i>	HCl 0,05-10N	Vert	<i>Th<sup>1</sup></i>
<i>Zr</i>	HCl 0.2-10N	Vert	<i>Th</i>
<i>UO<sub>2</sub><sup>2+</sup></i>	pH= 1- 4	Vert	<i>Zr, terres rares, Ca<sup>2</sup></i>
<i>Sc</i>	pH=1-4	Violet	<i>Th, Zr, U, Ca, Cu,</i>
<i>Y, La et lanthanides</i>	pH =3-4	Vert	<i>Th, Zr, U, Ca, Cu,</i>
<i>Bi</i>	pH =1,5-4,5	Violet-bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Pb</i>	pH 4-5	Bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Fe(III)</i>	pH =1,5-3	Lilas -violet	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Cu</i>	pH =4-5	Bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Ba</i>	pH =4,5-5	Violet-bleu	<i>Plusieurs éléments</i>
<i>Ca</i>	pH =4-5	Bleu	<i>Plusieurs éléments</i>

1) En présence de l'acide oxalique pour masquer le zirconium.

2) En présence de Trilon B et de fluorure de potassium, pour masquer le thorium et d'autres éléments.

### III.3. Aperçu sur le 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR)

Le 4- (2-pyridylazo) resorcinol (PAR) est un produit organique stable de pouvoir oxydant fort, sa formule semi développée est la suivante (Figure 12) [44]:



**Figure 12:** Structure développée du complexant PAR

C'est un produit irritant en cas de contact avec la peau ou par inhalation, il peut causer l'endolorissement secondaire ou la rougeur des yeux et des membranes muqueuses.

Les caractéristiques générales du 4- (2-pyridylazo) resorcinol (PAR) sont résumées dans le tableau suivant:

**Tableau 5:** Informations générales sur le PAR

Formule moléculaire	$C_{11}H_9N_3O_2$
Etat physique	Poudre orange
Masse molaire (g/mole)	215.21
Température de fusion ( $^{\circ}C$ )	194-200
Epsilon ( $cm^{-1}.l.mol^{-1}$ )	43000

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

### I. Réactifs

Au cours de notre expérimentale, nous avons utilisés les réactifs chimiques suivants :

- Aliquat 336 et PAR 4-(2-pyridylazo)-résorcinol ont été fourni par Fluka
- Nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nitrate de Cobalt  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Arsenazo(III), n-heptane, EDTA, acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 %), Chlorures de sodium (NaCl), Ammoniaque ont été fourni par CARLO ERBA
- Acide chlorhydrique (HCl) 36%, Stinnes Chemicals-Deutschland.
- Ethanol absolu, Sigma-Aldrich

### II. Appareils et instruments analytiques

- Des agitateurs magnétique et mécanique sont types respectivement Tacussel et Minor .
- Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA) muni d'une électrode combinée.
- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type KERN ABS.
- Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type Lambda 80 SPECORD<sup>®</sup> 210 plus, a été fourni par Analytik Jena, utilisé pour le dosage des métaux. Alors que l'étude de la séparation des ions métalliques à été quantifie par le spectrophotomètre d'absorption atomique a flamme type Perkin Elmer Pin AA cle 900 H

### III. Protocole et dosage

#### III.1. Préparation des solutions

##### a) : Cas du nickel

On commence par la préparation des solutions nécessaires au dosage des ions de  $\text{Ni}^{2+}$  par l'arsenazo(III). Pour cela, on introduit dans une fiole jaugée de 100 ml, 0.079 g d'arsenazo(III) et on complète par de l'eau distillée afin d'obtenir une concentration de  $10^{-3}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ . Ensuite on prépare une solution aqueuse de nickel(II) à  $10^{-2}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ . Pour cela, une quantité 0.2906 g de nitrate de nickel a été prise pour la préparation de 100 millilitres de solution métallique. Les solutions de concentrations inferieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

##### b) : Cas du cobalt

De même, on prépare des solutions nécessaires aux dosages des ions de  $\text{Co}^{2+}$  par le PAR. Pour cela, dans une fiole jaugée de 100 ml, on introduit une masse 0.02152 g de PAR au-

quelle on ajoute de l'éthanol absolu afin d'avoir une concentration de  $10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup>. Les concentrations inférieures de PAR sont obtenues par dilution telle la concentration utilisée de  $4.10^{-4}$ M. La solution métallique de cobalt a été préparée en dissolvant 0,2909g du sel correspondant dans 100 ml d'eau distillée pour avoir une concentration en ions de cobalt égale à  $10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup>. Aussi, les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

Une solution tampon à pH = 10 a été préparée pour assurer la stabilité du complexe Co-PAR durant le dosage, selon le protocole suivant : Mélange aqueux de 86,3 ml d'ammoniaque (0,1M) et 13,7 ml de chlorure d'ammonium (0,1M).

### III.2. Dosage des ions de Ni<sup>2+</sup> par Visible au moyen d'Arsenazo(III)

Le dosage des ions de nickel(II) est effectué au moyen de l'indicateur Arsenazo(III). Alors que la quantification du nickel (II) est obtenue par la technique de spectrophotométrie d'absorption UV- Visible. L'absorbance du complexe Arsenazo(III)- Ni(II) est suivie à la longueur d'onde caractéristique. Des prélèvements de 100 µL de la solution du nickel(II) sont amenés au dosage spectrophotométrique tout en lui ajoutant 2 ml d'eau distillée et 100 µL de la solution d'arsenazo (III).

### III.3. Dosage des ions de Co<sup>2+</sup> par Visible au moyen de PAR

De même le dosage des ions de cobalt(II) est effectué au moyen de l'indicateur PAR. Alors que la quantification du cobalt(II) est obtenue par la technique de spectrophotométrie d'absorption UV- Visible. L'absorbance du complexe PAR- Co(II) est suivie à la longueur d'onde caractéristique.

Des prélèvements de 100 µL de la solution du cobalt(II) sont amenés au dosage spectrophotométrique tout en lui ajoutant 2 ml de la solution tampon et 100 µL de la solution de PAR à  $4.10^{-4}$ M.

#### **Remarque:**

- Avant le commencement du dosage, la ligne de base de l'appareil est corrigée en utilisant l'eau distillée ainsi que la solution d'Arsenazo(III) pour les cuvettes de référence et de travail, cas du nickel. Tandis que pour le dosage du cobalt, la correction est faite par la solution tampon et la solution de PAR.
- Dosage des ions métalliques a été réalisé pour les solutions d'alimentation et d'épuration

### IV- Procédure d'extraction

#### IV.I. Montage utilisé

Le montage est composé d'une cellule cylindrique en verre, compris un tube en verre comme compartiment d'épuration. La solution d'alimentation (ions de  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$ ) est séparée de la solution d'épuration par une phase membranaire (extractant+diluent). Cette dernière est agitée mécaniquement alors que la phase métallique est agitée magnétiquement.

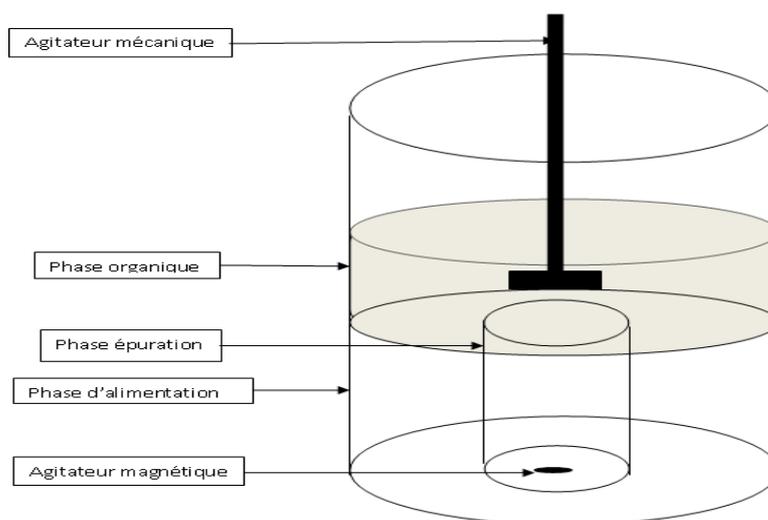


Fig.12. La cellule liquide de membrane utilisée pour le transport expérimentale.

#### IV.2. Réalisation des extractions

Les expériences d'extraction et d'épuration se font en une seule étape. Pour cela, un volume de 24 ml de la solution membranaire (l'extractant Aliquat et l'heptane) sépare 24ml de la solution métallique et 11 ml de la solution aqueuse d'épuration. Ce format est assuré en fonction de la densité de solvant utilisé. L'ion métallique est extrait de la solution d'alimentation, transporté par l'extractant via la membrane liquide et pré-concentré dans la solution d'épuration. La force motrice du système est en fonction du mode de transport mis en jeu.

### **IV.3. Réponse analytique.**

Le rendement d'extraction d'ion métallique (Eq.1.), le taux de pré-concentration (Eq.2.) et la perte (Eq.3.) sont pris comme réponses analytiques afin d'évaluer notre étude.

$$\text{Rendement (R)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Taux de pré - concentration (T)} = \frac{C_{f\text{ép}}}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Perte (P)} = \text{Rendement} - \text{Taux de pré-concentration} \quad (3)$$

## **V. Etude Paramétrique de l'extraction des ions de Ni(II) et Co(II), chacun pris séparément**

### **V.1. Cinétique d'extraction**

L'influence du temps d'équilibre sur l'extraction d'ions métalliques est étudié sous les conditions suivantes : [Aliquat336] =  $1,2 \cdot 10^{-3}$  et  $6 \cdot 10^{-3}$  M respectivement pour le Ni(II) et pour le Co(II). Les concentrations initiales en Ni(II) et Co(II) sont prises égales à  $6 \cdot 10^{-3}$  M. La phase d'alimentation contenait 0,05M en chlorure de sodium et 5,80 M en acide chlorhydrique. Tandis que la solution d'EDTA est utilisée comme phase d'épuration, à 0,12M. Des prélèvements de la solution d'alimentation sont effectués à différents temps.

### **V.2. Effet du rapport molaire Q**

Les expériences de l'effet du rapport molaire « Q » sur l'extraction des ions métalliques ont été réalisées en variant la quantité de l'extractant (Aliquat336) dans la phase organique. Alors le nombre de moles du métal dans la phase d'alimentation, était fixe. Les temps d'équilibre étaient de 15 et 30 min respectivement pour cobalt et nickel. Les autres conditions d'extraction ont été maintenues.

### **V.3. Effet de la nature de la phase d'épuration**

Dans cette expérience, la membrane liquide a été préparée en utilisant des rapports molaires différents : Q=0,5 pour l'extraction du Ni(II) et Q=4 pour le Co(II). Différentes solutions d'épuration ont été utilisées telles que : EDTA à 0,12 M, acide chlorhydrique à  $10^{-2}$  M et hydroxyde d'ammonium à  $10^{-2}$  M. Les autres conditions ont été maintenues.

### **V. 4. Effet de la concentration de la phase d'alimentation**

L'étude consiste à faire varier la concentration de la solution métallique tout en maintenant les autres conditions optimisées précédemment.

### **VI. Etude de la séparation sélective du Ni(II) et du Co(II)**

L'étude de la séparation des ions de Ni(II) et de Co(II) est réalisée à partir d'un mélange synthétique de leurs sels correspondants. Dans cette étape on a préparé des mélanges à des proportions différentes en nickel(II) et cobalt(II). Les expériences d'extraction ont été effectuées dans les conditions d'extraction optimisées précédemment, pour chaque métal pris séparément. Dans cette étude l'absorption atomique a été utilisée afin de doser les ions métalliques.

**PARTIE**  
**RESULTATS & DISCUSSION**

### I- Etude de la prédominance des espèces de Ni<sup>2+</sup>

Le nickel se présente sous sa forme libre (Ni<sup>2+</sup>) dans les milieux aqueux légèrement acides, même au pH neutre (pH=7,5). Au-delà de ce dernier le nickel se précipite sous forme de Ni(OH)<sub>2</sub> (Voir Schéma 2).



Schéma 2. Formes d'espèces de Ni(II) en fonction du pH

Les résultats de l'étude de la prédominance des espèces de nickel(II), présent avec les nitrates comme contre-ions, en fonction du pH sont comparés avec ceux établis par des logiciels semi-empiriques ChEAQs Pro.3 (Chemical Equilibria in Aquatic Systems, 2010) et MEDUSA\_32.2010.

Les résultats de simulation de prédominance des espèces de Ni(II) en utilisant ChEAQ sont donnés dans les figures 13a, 14a et 15a. Ceux utilisant MEDUSA sont donnés dans les figures 13b, 14b et 15b. L'étude est faite à différentes concentrations en Ni(II).

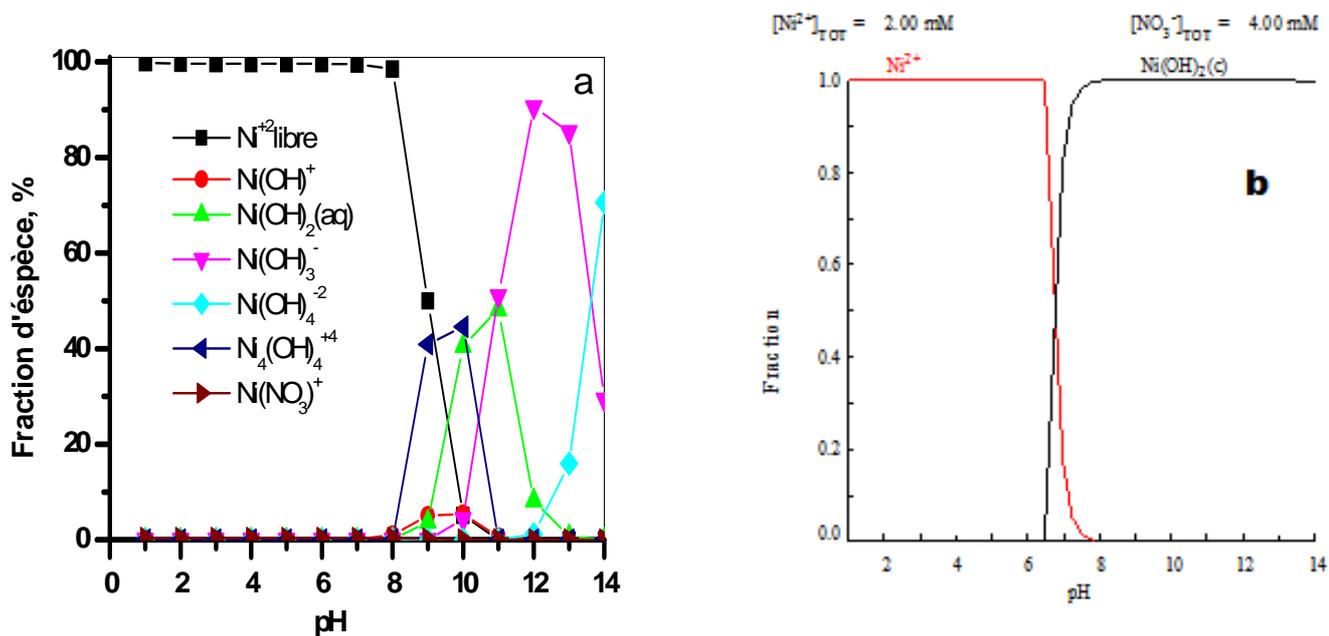


Figure13. Fraction d'espèces du Ni(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS etMEDUSA.

[Ni(II)]= 2.10<sup>-3</sup>M

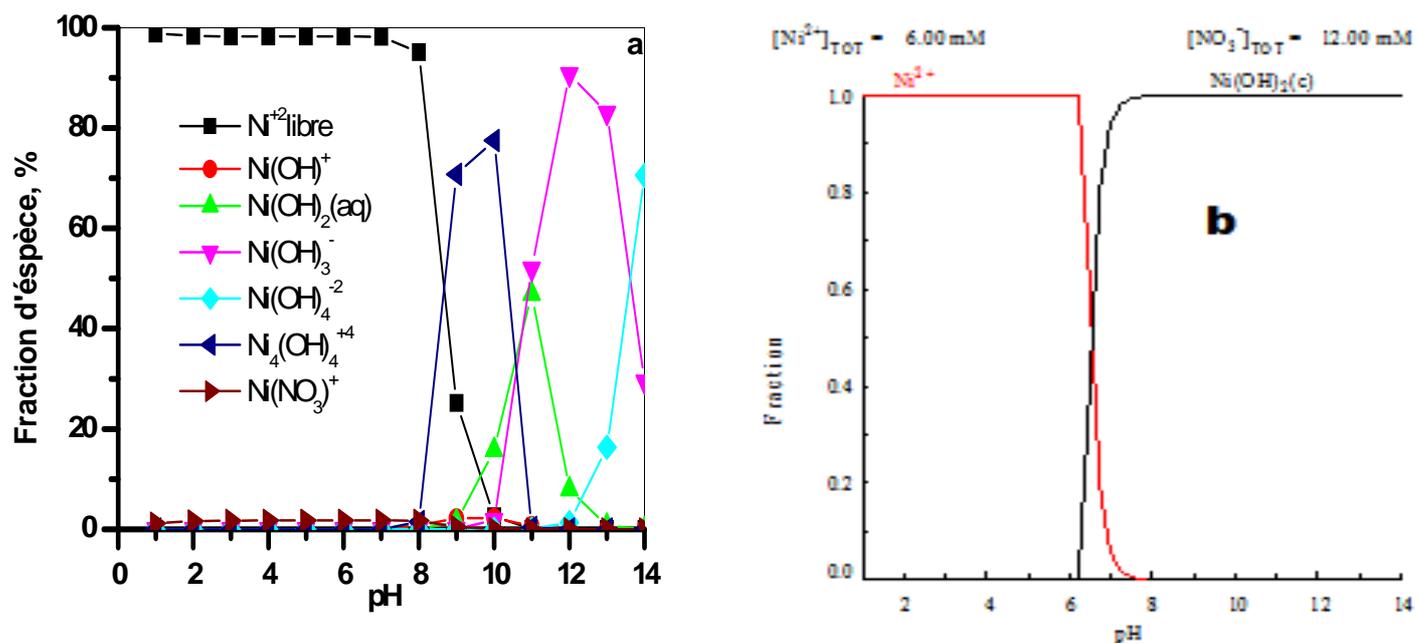


Figure14. Fraction d'espèces du Ni(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA.

$[\text{Ni(II)}] = 6.10^{-3} \text{ M}$

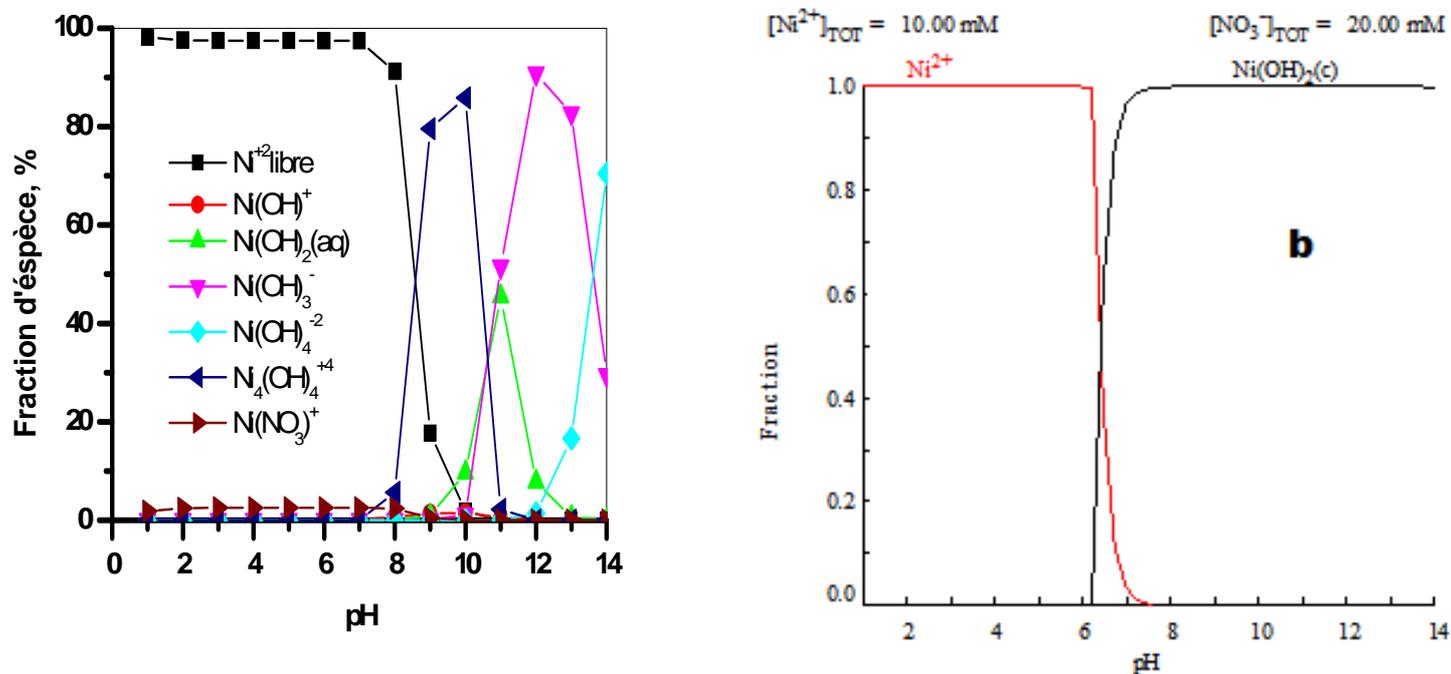


Figure15. Fraction d'espèces du Ni(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA.

$[\text{Ni(II)}] = 10^{-2} \text{ M}$

D'après le logiciel ChEAQS l'espèce majoritaire est le Ni(II). Elle est présente à 99,53% pour une concentration initiale de nitrate de Ni(II) égale à  $2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ , à  $\text{pH}=6$ . La fraction libre de Ni(II) diminue jusqu'à 97,45% en augmentant la concentration à  $10^{-2} \text{M}$ . On conclue alors, que la fraction du Ni(II) libre est inversement proportionnelle à la concentration initiale de nitrate de nickel et ce dans les mêmes conditions du pH. Autrement, la fraction de Ni(II) libre disparaît complètement à un pH basique ( $\text{pH}=10$ ), donnant lieu à des phénomènes de précipitation.

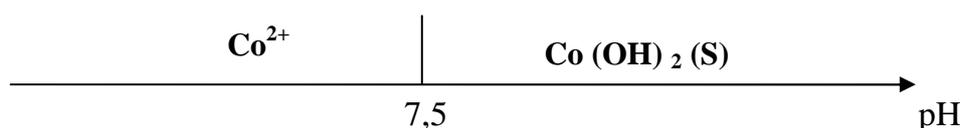
Le logiciel ChEAQS relève la présence d'autres espèces de Ni(II). Le complexe  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$  se forme à des pH compris entre 8 et 11. Il devient majoritaire en augmentant la concentration initiale de nitrate de nickel. Au-delà d'un pH égal à 10, un nouveau complexe  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$  apparaîtra en parallèle de la disparition de l'espèce  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ . La légère présence du complexe  $\text{Ni}(\text{NO}_3)^+$  dans l'intervalle de pH compris entre 0 et 6 peut affecter la quantité de la fraction libre de Ni(II).

Le logiciel MEDUSA montre que l'espèce majoritaire est le Ni(II). Il est présent à 100% jusqu'à pH égal à 6,5 pour les différentes concentrations étudiées. La fraction du Ni(II) libre diminue jusqu'à ce qu'elle disparaisse complètement à un pH égal à peu près 7,5. En allant vers des pH plus basique, une nouvelle espèce ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) se forme à des fractions plus importantes. On conclue que les résultats de MEDUSA sont en accords avec la théorie où le Ni(II) libre est à 100 % jusqu'à  $\text{pH}=7,5$  (pH de précipitation). Les deux simulateurs présentent des résultats compatibles avec la théorie.

## II- Etude de la prédominance des espèces de $\text{Co}^{2+}$

La même étude de simulation est faite pour le cobalt(II). L'étude de prédominance des espèces de Co(II) est faite en variant la concentration initiale en nitrate de cobalt(II). Les résultats du logiciel ChEAQS sont donnés dans les figures 16a, 17a et 18a. Alors que ceux de MEDUSA sont donnés dans les figures 16b, 17b et 18b.

La recherche bibliographique sur la prédominance de Co(II) en fonction du pH (schéma 3) a montré la présence totale de Co(II) libre jusqu'à pH égal à 7,5. Au-delà de ce dernier, le cobalt se précipite sous forme de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .



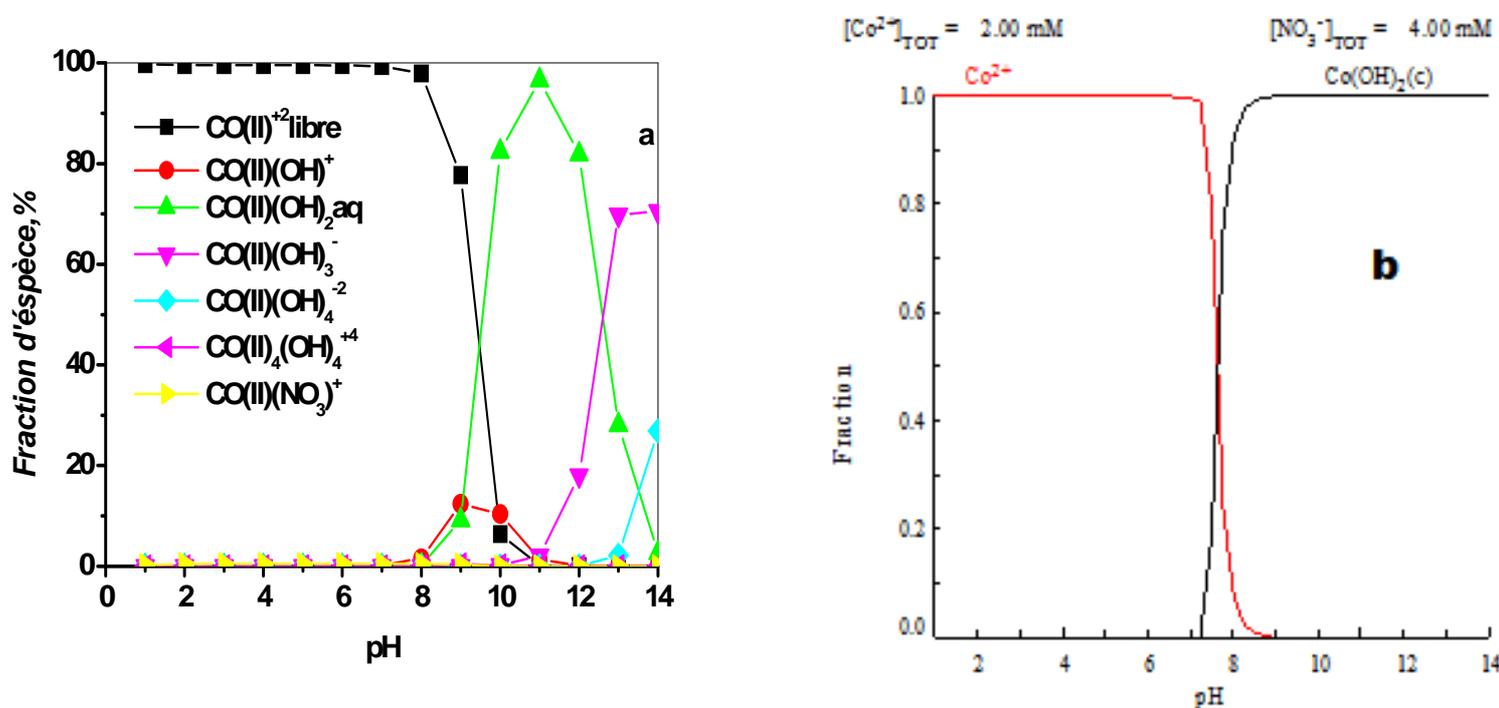
**Schéma 3.** Formes d'espèces de Co(II) en fonction du pH

Suivant le logiciel ChEAQS, le Co(II) libre est présent majoritairement dans des intervalles de pH compris entre 0 et 7. Sa fraction est de 99,53% pour une solution de nitrate de cobalt (II) de concentration égale à  $2.10^{-3}M$  (pH=6). Cette fraction diminue progressivement dans les mêmes conditions de pH, à 98,32% lorsqu'on augmente la concentration en nitrate de Co(II) à  $10^{-2}M$ .

Le logiciel ChEAQS relève aussi la présence d'autres espèces de Co(II). Le complexe  $Co(OH)_2(aq)$  apparaît à des pH compris entre 8 et 14. Sa fraction est de 96,60% à un pH=11 pour une concentration en nitrate de cobalt(II) égale à  $2.10^{-3}M$ . Elle diminue légèrement en augmentant la concentration initiale à  $10^{-2}M$ . On remarque l'apparition d'une nouvelle espèce  $Co(OH)_3^-$  qui prendra de l'ampleur en augmentant la concentration initiale en nitrate de Co(II).

Le logiciel MEDUSA montre aussi que l'espèce de Co(II) libre est majoritaire dans des domaines de pH compris entre 0 et 7. Dans ce cas-là, elle est présente à 100% pour les trois solutions de nitrate de cobalt (pH=6). Aussi, MEDUSA prévoit la formation du complexe  $Co(OH)_2$  à des pH supérieurs à 7.

Les résultats obtenus avec les deux simulateurs sont en accords avec la théorie. On remarque que le simulateur MEDUSA n'est pas très sensible par rapport à celui de CHEAQS.



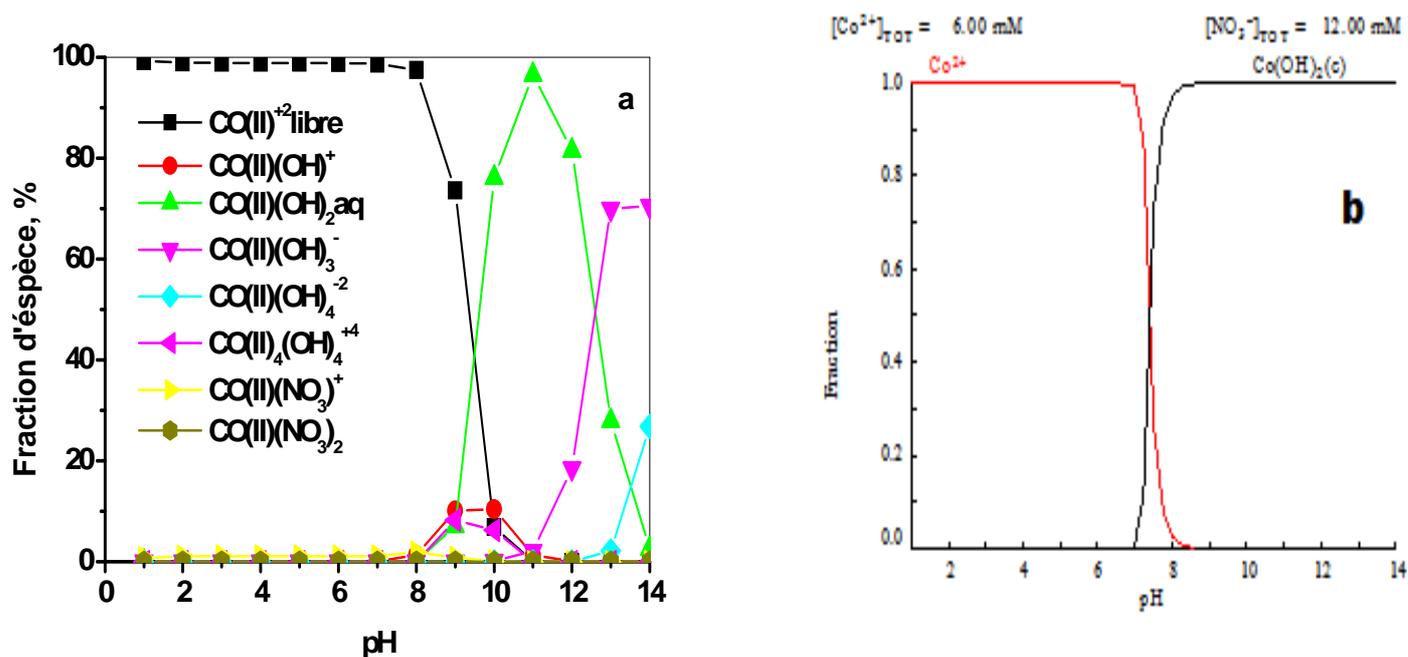


Figure 17. Fraction d'espèces du Ni(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA.

$[Co(II)] = 6.10^{-3} M$

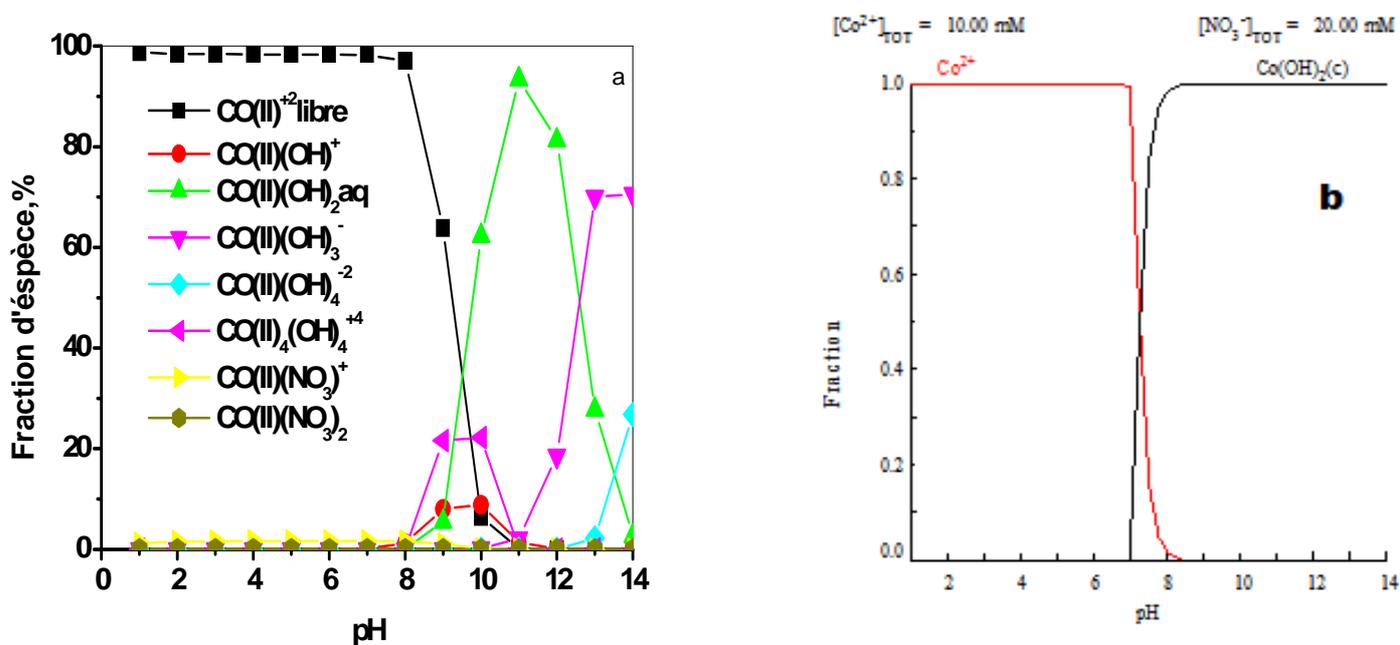


Figure 18. Fraction d'espèces du Ni(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA.

$[Co(II)] = 10^{-2} M$

### III-Optimisation de dosage du Ni(II) et du Co(II) par complexométrie-visible

L'Arsenazo III est un complexant très connu. Il est généralement utilisé dans le dosage spectrophotométrique de plusieurs ions métalliques [45] y compris le nickel(II). Le dosage des ions de cobalt(II) avec le PAR ((4-(2-pyridylazo)- résorcinol) par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible est une méthode rapide et sensible [46].

L'Arsenazo(III) forme un complexe stable avec l'ion Ni(II) (stœchiométrie 1/6), à pH neutre, en absorbant à une longueur d'onde caractéristique de 615 nm (voir figure 19 a). Aussi, le PAR forme un complexe stable avec l'ion Co (II) avec la même stœchiométrie 1/6 qui absorbe dans le visible à 512 nm (voir figure 19 b)

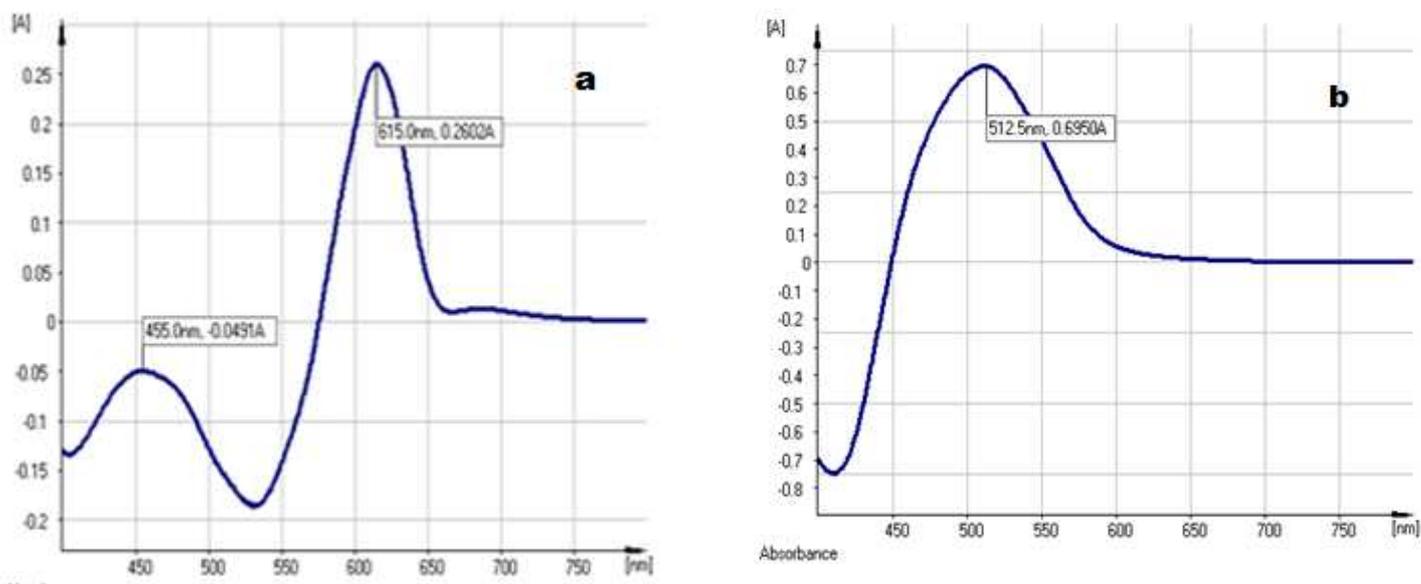


Figure 19. Bande d'absorption visible des ions ; (a) : Ni(II) et (b) : Co(II)

### IV-Courbes d'étalonnages de dosage du Ni(II) et du Co(II) par Visible

Différentes concentrations en nickel(II) et en cobalt (II) ont été utilisées pour tracer les courbes d'étalonnages correspondantes (figure 20a et 20b). La quantification des deux métaux est faite par la technique de spectrophotométrie d'absorption Visible, et ce au moyen d'un dosage par complexométrie en utilisant les réactifs correspondant. La loi de Beer-Lambert est vérifiée dans l'intervalle des concentrations utilisées.

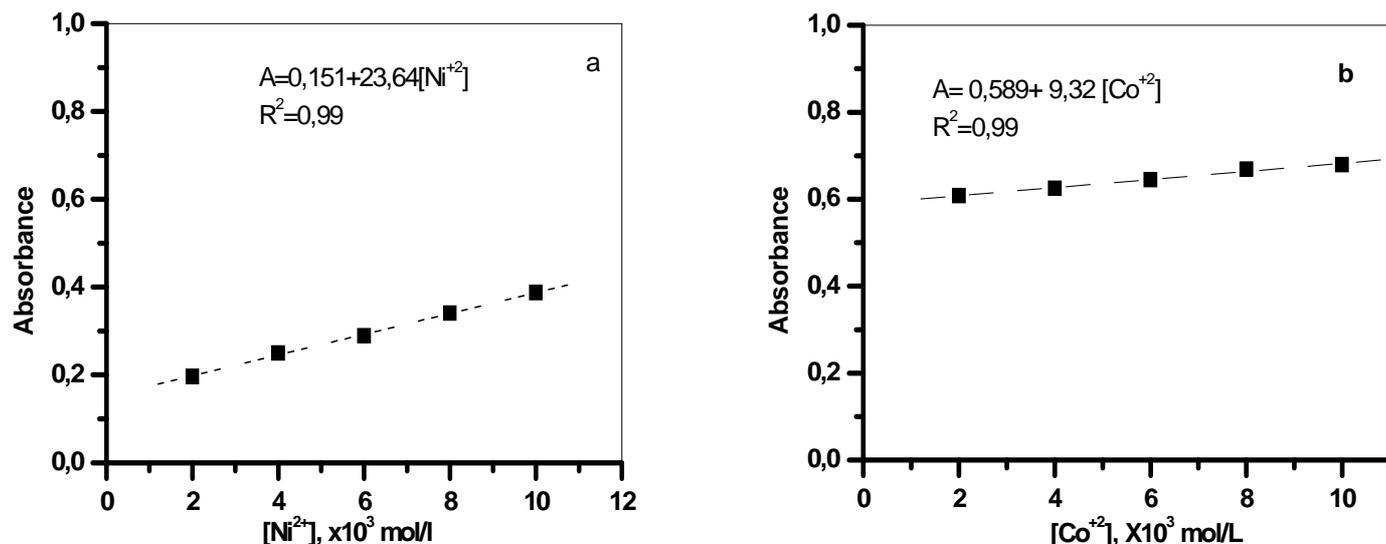


Figure 20. Courbes d'étalonnages de Ni<sup>2+</sup> et du Co<sup>2+</sup>

L'expérience montre que les absorbances du Ni(II) et du Co(II) ne sont pas de même ordre de grandeur (voir figure 20). Les valeurs des absorbances du Ni(II) sont nettement meilleures par rapport à celles du Co(II). Ceci est dû au coefficient d'extinction molaire de chaque réactif spécifique mis en jeu lors de dosage complexométrique. Alors, le coefficient d'absorption molaire du PAR, qui est de  $43000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , révèle plus important que celui de l'Arsenazo[47,48].

## V. Etude paramétrique pour chaque métal pris séparément

### V.1. Cinétique d'extraction des ions Ni(II) et Co(II)

Les résultats des expériences de l'effet du temps d'équilibre sur l'extraction du Ni(II) et du Co(II), chacun pris séparément, sont donnés dans la figure 21. On remarque que les rendements d'extraction des ions métalliques par l'Aliquat336 augmentent avec le temps de contact. Ils atteignent 89,71% à 30 min (fig.21a) et 27,69% à 15min (fig.21b)d'extraction respectivement pour les ions du Ni(II) et du Co(II).

On remarque qu'après 30 s d'extraction on obtiendra plus de la moitié du rendement d'extraction du Ni(II). Même remarque reste valable pour le cas du Co(II). On conclue alors que les réactions d'extraction sont rapides.

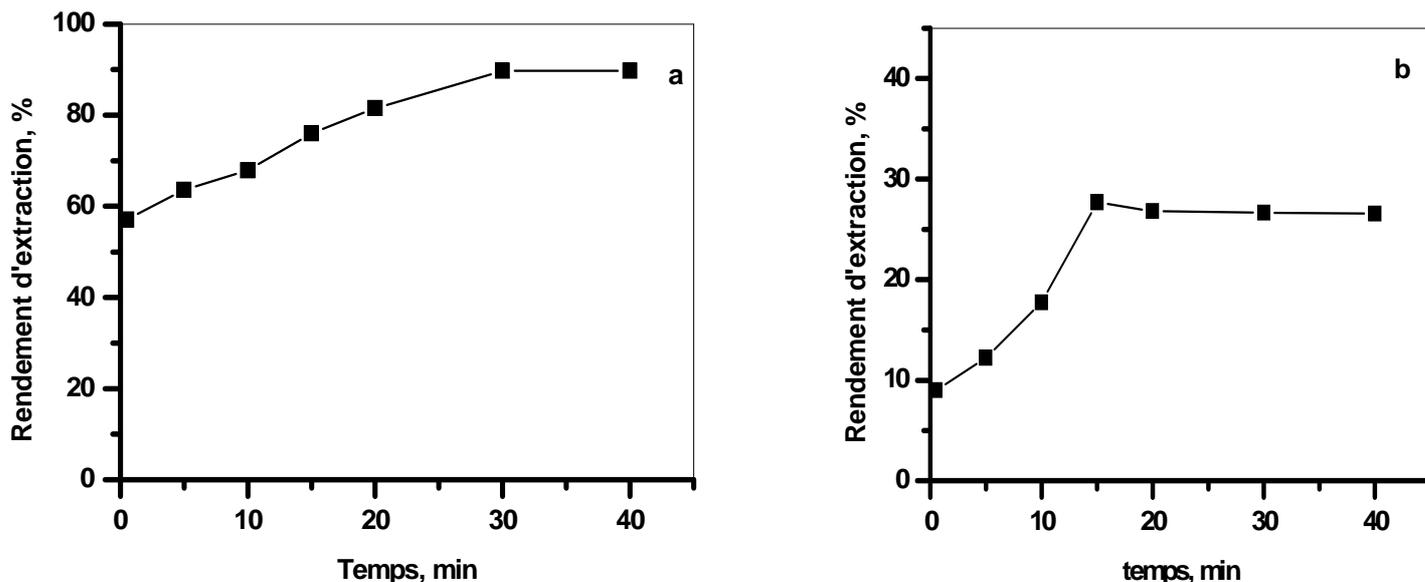


Figure 21: Evolution du rendement d'extraction du Ni(II) (a) et Co(II) (b) en fonction de temps d'agitation,  $[\text{Ni(II)}] = [\text{Co(II)}] = 6.10^{-3}\text{M}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0,05\text{M}$  et  $[\text{HCl}] = 5 \mu\text{L}$  à  $5,80 \text{ M}$ ,  $[\text{EDTA}] = 0,12 \text{ M}$ ,  $[\text{Aliquat336}]$ :  $1,2.10^{-3} \text{ M}$  (Ni) et  $6.10^{-3}\text{M}$  (Co)

## V.2. Effet du rapport molaire Ligand/métal (Q)

On rappelle que dans cette étude la quantité du métal mis en jeu dans l'extraction est fixe. Tandis que la quantité de l'Aliquat336 varie. En effet, le choix d'un transporteur est un critère déterminant dans l'extraction par membrane liquide. Le transporteur ou l'extractant doit former un complexe avec le métal soluble dans la phase membranaire organique et insoluble dans les phases aqueuses interne (épuration) et externe (alimentation) [49].

Les résultats donnés dans la figure 22. Celle-ci montre que les rendements d'extraction du Ni(II) et du Co(II) augmentent avec la concentration en Aliquat336. En effet, 100% des ions du nickel(II) sont extraits et 35,08% sont pré-concentrés dans la phase d'épuration à  $Q=0,5$ . D'où la concentration de l'Aliquat336 était égale à  $3.10^{-3}\text{M}$  (Figure 22 a). Aussi, de la figure 22 b, on observe qu'on peut extraire les ions de Co(II) à 100% avec un rapport molaire égal à 4 ( $[\text{Aliquat336}] = 2,4.10^{-2}\text{M}$ ). Dans ces conditions, la pré-concentration était égale à 33,71%. Au-delà des quantités requises en Aliquat 336, les rendements d'extraction des ions métalliques deviennent constants. Nos résultats sont en bon accord avec ceux en se rapportant sur l'extraction de Cd et Zn par l'Aliquat336 [50]. On conclue qu'il ya une perte dans la membrane liquide, vue les valeurs de pré-concentration obtenues.

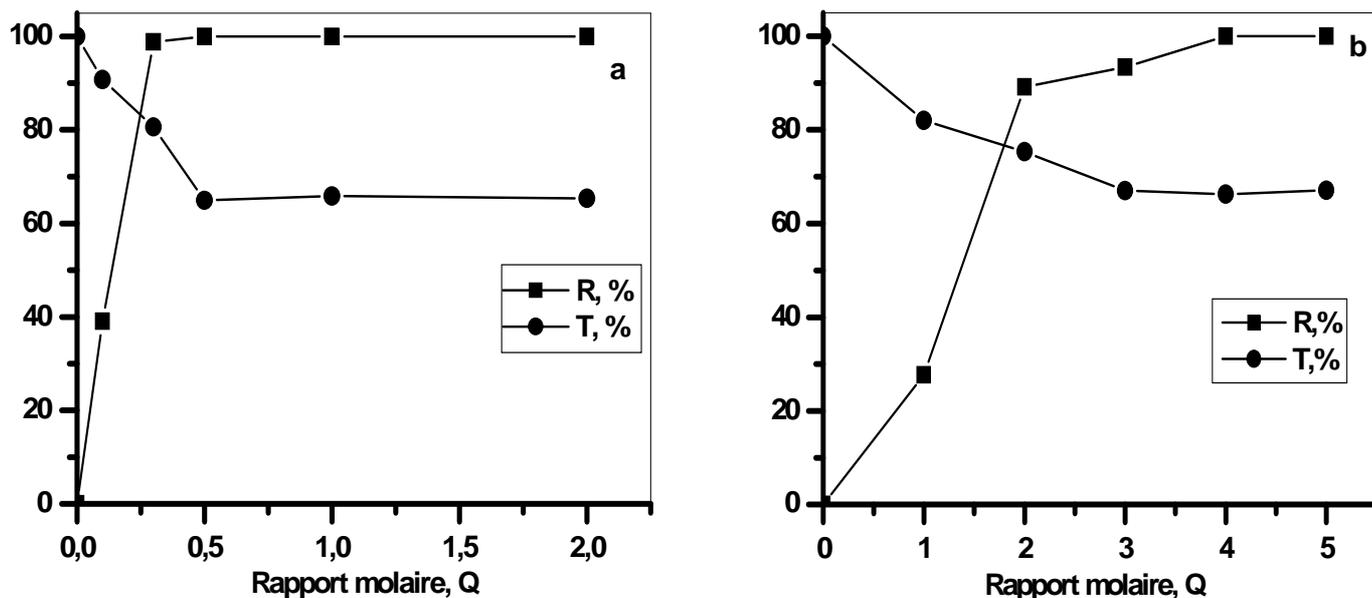


Figure 22: Evolution du rendement d'extraction du Ni(II) (a) et Co(II) (b) en fonction de Q, [Ni(II)]= $6.10^{-3}$ M; 30 min ; [Co(II)]= $6.10^{-3}$ M ; 15 min, [Na Cl]=0,05M et [HCl]=5  $\mu$ L à 5,80 M, [EDTA]=0,12 M.

### V.3. Effet de la nature de la phase d'épuration

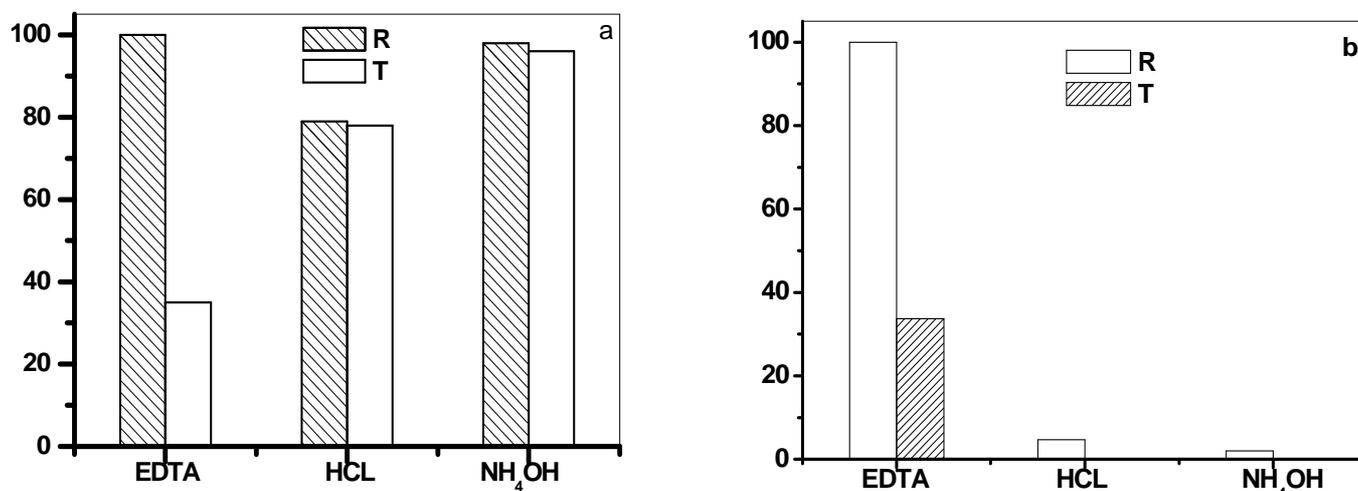
Dans le procédé d'extraction par membrane liquide, les étapes d'extraction et d'épuration se produisent simultanément. Donc, il est important d'étudier la nature de la phase d'épuration dont les ions métalliques seront incarcérés [51]. Plusieurs solutions d'épuration peuvent être utilisées dans les systèmes de membrane liquide. La sélection de la phase d'épuration constitue un facteur clé dans l'efficacité de pré-concentration. Trois solutions ont été utilisées pour cet intérêt, à savoir : Sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique, hydroxyde d'ammonium et l'acide chlorhydrique. Les résultats sont donnés par la figure 23.

De la figure 23, on constate que le meilleur taux de pré-concentration du Ni(II) est obtenu avec l'ammoniaque comme phase épuratrice (95%, voir figure 23 a). Dans ces conditions, la perte dans la membrane est minimale, elle est de 3%.

Alors que les ions de Co(II) sont pré-concentrés avec l'EDTA à 33,71% (voir figure 23b). D'où la perte est de 66,29%. Les pertes sont maximales (100%) avec l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque comme des phases d'épuration.

Pour le reste du travail, on a sacrifié le taux de pré-concentration par rapport au rendement d'extraction. Donc, on a repris avec l'EDTA où on avait des rendements d'extraction maximum. Nos

résultats sont en bon accords avec ceux se rapportant sur l'extraction de Cd et Zn par l'Aliquat336 [50].



**Figure 23.** Rendement d'extraction du Ni(II) (a) et Co(II) (b) en fonction de la nature de la phase d'épuration, a) [Ni(II)]=  $6.10^{-3}$ M; 30 min ; b) [Co(II)]= $6.10^{-3}$ M ; 15 min, [NaCl]=0,05M et [HCl]=5  $\mu$ L à 5,80M, [Aliquat336]: $3.10^{-3}$  M (Ni) et  $2,4.10^{-2}$ M (Co)

#### V.4. Effet de la concentration de la phase d'alimentation

La variation de la concentration des ions métalliques influe sur la force motrice de transport, et par conséquent sur le rendement d'extraction et le taux de pré-concentration via la membrane liquide [52]. L'influence de la concentration initiale de la phase d'alimentation sur l'extraction du Ni(II) et du Co(II) par l'Aliquat336, est donnée par la figure 24. Celle-ci montre que le rendement d'extraction reste maximal (100%) dans l'intervalle de concentration initiale en Ni(II) compris entre 0,2 et  $1,5.10^{-2}$  M, l'équivalent de 881 ppm. Pour le l'extraction du cobalt, on retrouve le rendement maximal à  $6.10^{-3}$  M, l'équivalent de 354 ppm. Ceci devient très intéressant sur les plans d'hydrométallurgie et de recyclage. On note que les rendements d'extraction des ions de Ni(II) et de Co(II) diminuent pour des concentrations d'alimentation élevées. Ceci est peut être dû à la saturation de l'interface d'extraction. On donne les mécanismes d'extraction de chaque métal par l'Aliquat :



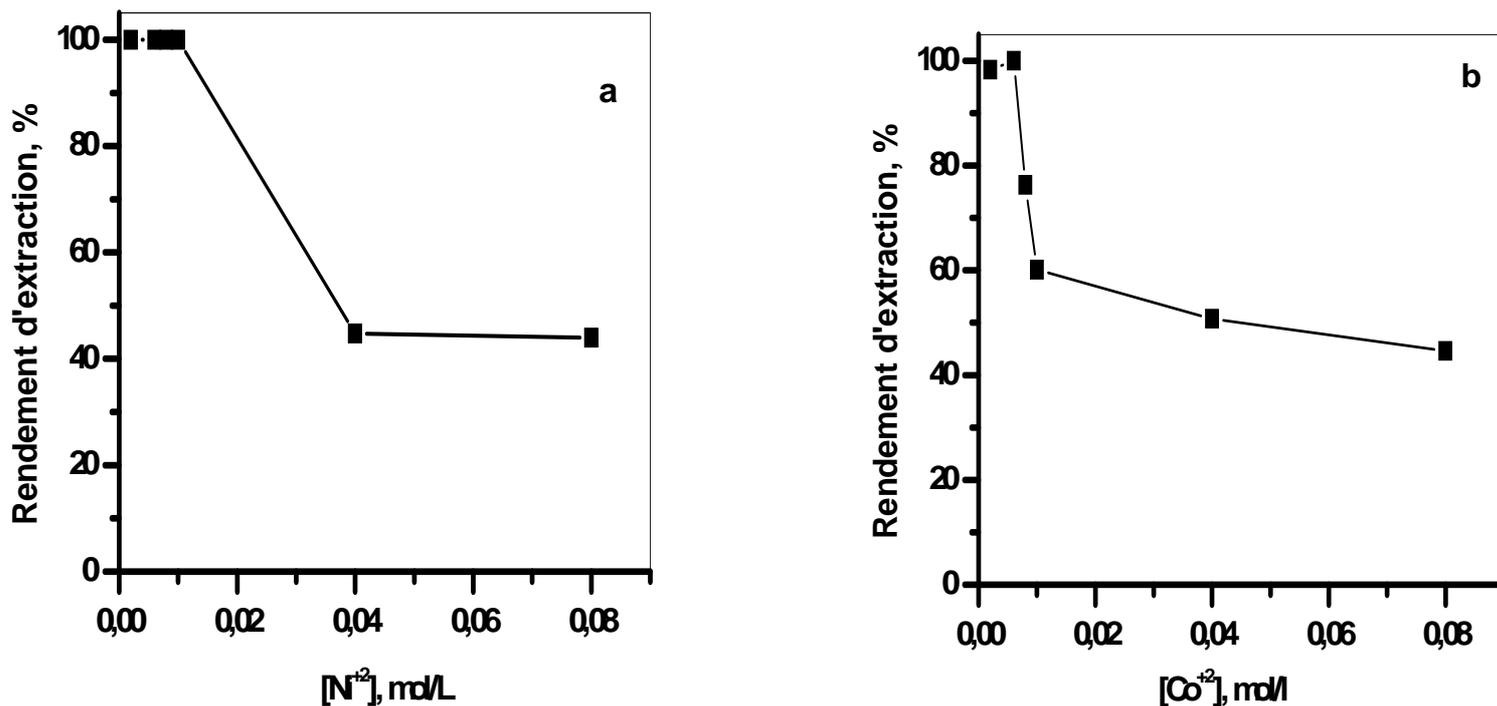


Figure 24: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration Ni(II) et Co(II) dans la phase d'alimentation, [Na Cl]=0,05M et [HCl]= 5  $\mu$ l à 5,80M, [EDTA]=0,12 M, [Aliquat336]:  $3 \cdot 10^{-3}$  M (Ni) et  $2,4 \cdot 10^{-2}$  M (Co)

## VI. Récapitulatif des résultats d'extraction des ions métalliques

Les expériences effectués sur l'extraction des ions métalliques de Ni(II) et Co(II), chacun pris séparément, par l'Aliquat336 sont récapitulés dans le tableau 5. On note que les expériences ont été faites à partir de la phase métallique, contenant initialement 0,05M en chlorure de sodium et 5,80 M en acide chlorhydrique.

**Tableau.5 :** Conditions d'extraction des ions métalliques de Ni(II) et Co(II),

Paramètres expérimentaux	Ni(II)	Co(II)
Temps d'extraction, min	30	15
Rapport molaire (Ligand/métal), Q	0,5	4
Phase d'épuration à la concentration de 0,12M	EDTA	EDTA
Concentration initiale de la phase d'alimentation, $10^3 \times M$	6	6
Concentration de l'extractant Aliquat336, $10^3 \times M$	3	24
<b>Rendement d'extraction, %</b>	100%	100%
<b>Taux de pré-concentration, %</b>	35,08	33,71

## VII. Séparation des ions de Co(II) et Ni(II)

Des expériences de séparation du Ni(II) et du Co(II) par l'Aliquat336 à partir de leur mélange synthétique, sont faites sur la base des conditions optimales décrites précédemment et données dans le tableau 5. Le dosage des ions métalliques à été réalisé par la technique de spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme. Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau suivant (n°6).

**Tableau 6.** Séparation des ions de Co(II) et Ni(II) à différentes concentration en aliquat336

Rapport molaire (Ligand/Métal)	Mélange synthétique des deux métaux	R (%)	T (%)	P (%)
Q=0,5	Co (353,58 ppm) + Ni (352,14 ppm)	/	/	/
	Co (117,86 ppm) + Ni (352,14 ppm)	/	/	/
	Co (353,85 ppm) + Ni (117,38) ppm	/	/	/
Q=4	Co (353,58 ppm) + Ni (352,14 ppm)	88,56	9,73	78,83
	Co (117,86 ppm) + Ni (352,14 ppm)	/	/	/
	Co (353,85 ppm) + Ni (117,38) ppm	/	/	/

D'après le tableau 6, on relève un seul résultat significatif. On observe que le nickel est bien extrait (88,56%) de son mélange équimolaire avec le cobalt, dans les conditions d'extraction du Co(II) séparément. On remarque aussi que la perte dans la membrane a augmenté (78,83%).

**Conclusion**

Notre étude s'est articulée autour de l'optimisation des conditions opératoires de l'extraction et la pré-concentration des ions de Ni(II) et Co(II) par l'extractant Aliquat336, et ce en utilisant la technique de membrane liquide volumique (MLV). Ce travail nous a permis de relever les conclusions suivantes :

- La prédominance des espèces de Ni(II) et de Co(II) a été faite par deux simulateurs Cheaqs et Medusa. Ces derniers ont montré que l'espèce prédominante est l'ion métallique sous sa forme libre dans leur pH initial. D'autres complexes métalliques hydrosolubles sont obtenus à différents pH de la concentration initiale de la solution métallique, en comparant avec la littérature. Aussi la variation de la concentration du contre-ion nitrate a mis en évidence la formation de complexes métalliques nitrés.

- Le dosage a été optimisé au moyen de la spectrophotométrie d'absorption Visible. L'Arsenazo (III) a formé avec les ions de Ni(II) un complexe stable qui absorbe à une longueur d'onde égale à 615 nm. Par ailleurs le PAR a formé avec les ions de Co(II) un complexe stable qui absorbe à 513 nm. Les courbes d'étalonnage ont été optimisées pour les deux ions métalliques. Le complexe PAR-Co(II) possède de forte absorbance par rapport à celui de l'Arsenazo-Ni(II), dû à son coefficient d'extinction molaire.

- L'extraction totale des deux métaux, chacun pris séparément, a eu lieu en fixant à la fois un paramètre et en changeant les autres. Les paramètres expérimentaux optimisés sont les suivants : Temps d'extraction, Rapport Ligand/métal, Nature de la phase d'épuration, concentration initiale de la phase d'alimentation et concentration de l'Aliquat336. On notera que la perte des ions métallique dans la membrane liquide était importante (~ 66%). Ce qui donnera une épuration modeste.

- L'étude de la séparation du Ni(II), à partir de leur mélange synthétique avec le cobalt, a montré que le nickel est bien extrait (88,56%) du mélange équimolaire mais dans les conditions d'extraction du Co(II) pris séparément. On a remarqué que la perte dans la membrane a augmenté (78,83%).

## Références bibliographiques

---

- [1] J. Mallevialle, P.E.Odendaal, M.R.Wiesner, The emergence of membranes in water and waste water treatment, In: Water treatment Membranes Process, Chapitre 1, McGraw-Hill, 1996.
- [2] Brun, J-P Procédés de séparation par membrane, 1989, p 88-136.
- [3] R.Audinos, P.Isoard, Glossaire des termes techniques des procédés à membrane, Société française de filtration, 1986.
- [4] Ph.Aptel, C.A.Buckley, Categories of membrane operations, In: Water treatment Membrane Process, Chapitre 2, McGraw-Hill, 1996.
- [5] J.Draxler et R.Marr, Phenomenon and Industriel Application, Part I, Chem. Eng.Process., 20, (1986), 319-329
- [6] M.Teresa, A.Reis et M.R.Carvalho, (Recovery of zinc from an industrial effluent byemulsion liquid membranes), J. Mem. Sci., 84(3), (1993), 201-211.145
- [7] M.Goto, H.Yamamoto, K.Kondo, F.Nakashio, (Effect of new surfactants on zinc extraction with liquid surfactant membranes), J. Mem. Sci., 57 (2-3), (1991), 161-174.
- [8] T.Kakoi, M.Goto, K.Kondo et F.Nakashio, (Extraction of palladium by liquid surfactant membranes using new surfactants), J. Mem. Sci., 84(3), (1993), 249-258.
- [9] J.Strzelbicki et W.Charewicz, (The liquid surfactant membrane separation of copper, cobalt and nickel from multicomponent aqueous solutions), Hydrometallurgy, 5(2-3), (1980), 243-254.
- [10] P.Dzygiel, P.Wieczoreck, Extraction of amino acids with emulsion liquid membranes using industrial surfactants and lecithin as stabilizers. J.Mem. Sci., 172 (2000) 223-232.
- [11] H.Habaki, R.Egashira, G.W.Stevens, J.Kawasaki, A novel method improving low separation performance for W/O/W ELM permeation of erythromycin. J. Mem. Sci., 208 (2002) 89-103.
- [12] M.S.El Sayed, Uranium extraction from guattar sulfate leach liquor using aliquat-336 in à liquid emulsion membrane process. Hydrometallurgy 68 (2003) 51-56.
- [13] H.C.Visser, F.dejong. D.N.Reinhoudt, Kinetics of carrier-mediated alkali cation transport through supported liquid membranes: Effect of membrane solvent, co-transported anion, and support. J.Mem. Sci., 107 (1995) 267-276.
- [14] L.Canet, P.Seta, Extraction and separation of metal cations in solution by supported liquid membrane using Lasalocid A as carrier. Pure and Applied chemistry 73 (2001) 2039-2046.

## Références bibliographiques

---

- [15] M.E.Campderros, J.Marchese, Transport of niobium (V) through a TBP- Aliquat 336 supported liquid membrane from chloride solutions. *Hydrometallurgy* 61(2001) 89-95
- [16] F.J.Alguacil, Mechanistic study of active transport of copper(II) from ammoniacal/ ammonium carbonate medium using LIX 973 as a carrier across a liquid membrane 61(2001) 177-183
- [17] A.Gherrou, H.Kerdjoudj, Removal of gold as Au (Tu)  $2^+$  complex with a supported liquid membrane containing macrocyclic polyethers liguands as a carrier. *Desalination* 144 (2002) 231-236.
- [18] E.Lachowicz, B.Roz an ska F.Teixidor, H.Meliani, M.Barboiu, N. Hovnanian, comparison of sulphur and sulphur-oxygen liguands as ionophores for liquid-liquid extraction and facilitated transport of silver and palladium. *J. Mem Sci.*, 210 (2002) 279-290.
- [19] A.Yilmaz, A.Kaya, H.K.Alpoguz, M.Ersoz et M.Yilmaz, (Kinetic analysis of chromium (VI) ions transport through a bulk liquid membrane containing ptertbutylcalix[ 4]arene dioxaotylamide derivative), *Sep. Purf. Technol.*, 59(1), (2008), 1-8.
- [20] H.Kondo, M.Nishida et I.Yoshida, (Highly selective transport of a uranyl ion through a liquid membrane containing a lipophilic ion-associate of methyl trioctylammonium and hydroxycalix[n]arene-p-sulfonates (n = 6, 8) as metal carriers), *Anal. Sci*, 18, (2002), 113-118.
- [21] L.Mitiche, A.Sahmoune, M.Lounaci (Extraction de l'acide chromique par des extractants organophosphorés, effet des diluants chlorés), *J. Soc. Alger. Chim.*, 14(2), (2004), 171-179.
- [22] A.El Bachiri, A.Hagège, M.Burgard, (Recovery of silver nitrate by transport across a liquid membrane containing dicyclohexano 18 crown 6 as a carrier), *J. Mem. Sci.*, 121(2), (1996), 159-168.
- [23] A.Safavi, E.Shams, (Selective and efficient transport of Hg(II) through bulk liquid membrane using methyl red as carrier), *J. Mem. Sci.*, 144(1-2), (1998), 37-43.
- [24] Y.Yamini, M.Chaloosi et H.Ebrahimzadeh, (High selective and efficient transport of bismuth in bulk liquid membranes containing Cyanex 301), *Sep. Purf. Technol.*, 28(1), (2002), 43-51.
- [25] G.Leon et M.A.Guzman, (Facilitated transport of copper through bulk liquid membranes containing different carriers compared kinetic study), *Desalination*, 223(1- 3), (2008), 330-336.
- [26] D.Mishra et U.Sharma, (Extraction and bulk liquid membrane transport of some main group metal ions facilitated by triethylene glycol monomethyl ether), *Sep. Purf. Technol.*, 27(1), (2002), 51-57.

## Références bibliographiques

---

- [27] M.Mesli, Séparation et pré-concentration du Pb(II) et du Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE). Thèse de Magister (2012), Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [28] C. S. G.Phillips, R. J. P.Williams, V.Hérault. Chimie minérale, Tome II, Métaux. Paris., (1971).
- [29] P.Chappuis. Techniques d'analyse des oligoéléments chez l'homme, Tech et Doc, Lavoisier., (1995) 121.
- [30] M.A.Didi. Thèse de Magister, Etude Physico-chimique de complexes de nickel (II). Dérivés de Ligands Binaphtyles., (1990).
- [31] Thyssen JP, Linneberg A, Menné T, Johansen JD "L'épidémiologie de l'allergie de contact dans la population-prédominance générale et les résultats principaux". Dermatite de contact, (2007). 57 (5), 287–99.
- [32] PICHARD A. (coord.), Nickel et ses dérivés, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 2005, 64.
- [33] D.R.Lide. Handbook of Chemistry and Physics, (2002) 11-62, 11-98.
- [34] Simonsen LO, Harbak H, Bennekou P (2012), Cobalt metabolism and toxicology--a brief update. ; Sci Total Environ. 2012-08-15; 432:210-5.Epub 2012 Jun 23
- [35] J.Buffle, N.Parthasarathy, N.-K.Djane and L.Mathiasson, Permeation liquid membranes for field analysis and speciation of trace compounds in water, in In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation, Buffle J. and Horvai G., Editors. John Wiley & Sons Ltd, Chichester., 2000, 407-493.
- [36] D.Baylocq-Ferrier, A.Baillet-Guffroy, F.Pellerin , Méthodes d'analyse quantitative – Complexométrie, Techniques de l'ingénieur, PE 320.
- [37] O.Abderrahim, Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthylèniméthylène phosphonique, Université de Tlemcen, 2006.
- [38] H.TRAD, thèse de doctorat, Développement de la Technique de Spectroscopie d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé, Soutenue le 20 décembre 2004, à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans.

## Références bibliographiques

---

- [39] Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition F.Rouessac, A.Rouessac, D.Cruché ; Dunod, Paris (2004).
- [40] V. I. Kuznetsov, Doklady Akad. Nauk USSR, 31 (1941) 895
- [41] Elizabeth ROWATT and Robert J. P. WILLIAMS, The interaction of cations with the dye Arsenazo III, Biochem. J. (1989) 259, 295-298
- [42] S. B.Savvin, Doklaa'y Akad. Nauk USSR, 127(1959) 1231
- [43] S.B.Savvin, Talanta. Pergmon Press Ltd. 8 (1961) 673
- [44]: Jahanbakhsh Ghasemi, Hossein Peymana and Ali Niazi , Spectrophotometric Determination of Acidity Constants of 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol in Various Micellar Media Solutions, Journal of the Chinese Chemical Society, 2007, 54, 1093-1097.
- [45] Michio Zenki, Kazuyoshi Minamisawa, Takashi Yokoyama, Clean analytical methodology for the determination of lead with Arsenazo III by cyclic flow-injection analysis, Talanta 68 (2005) 281–286 ogy, Volume 68, Issue 2, (2009).
- [46] J.Rydberg, C.Musikas, G.R.Choppin “Principles and Practices of Solvent Extraction” New York: Macel Dekker Inc. 1992).
- [47] F.Valenzuela, C.Araneda, F.Vargas, C.Basualto, J.Sapag, “Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage”. Chemical Engineering Research and Design, Volume 87, Issue 1, (2009).
- [48] A.Kumbasar,“Cobalt-nickel separation from acidic thiocynate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier”, Separation and Purification Technol
- [49] F.Valenzuela, C.Araneda, F.Vargas, C.Basualto, J.Sapag, “Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage”. Chemical Engineering Research and Design, Volume 87, Issue 1, (2009) P 102-108.
- [50] N.Dalali, H.Yavarizadeh, Y.K.Agrawal, “ Separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt by facilitated transport through bulk liquid membrane using triotcyl methyl ammonium chloride as carrier, Journal of Industrial and E ngineering Chemistry 18 (2012) 1001- 1005.
- [51] F.Lurdes, Gameiro, M.Pedro Bento, Rosinda C. Ismael, M.Teresa A. Reis, Jorge M.R.Carvalho, “Extraction of copper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54”, Journal of Membrane Science 293 (2007).
- [52] A.Said Bey, B.A.Criscuoli, B.A.Figoli, C.A.Leopold, B.S.Simone, M.A.Benamor, E .Drioli,” Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant”, (2010).

## Résumé

Des expériences d'extraction et de pré-concentration des ions du Ni(II) et Co(II) par un extractant ; type amine quaternaire (Aliquat336) ont été réalisées. Le procédé chimique utilisé est la technique de membrane liquide volumique (MLV). L'étude du procédé a dévoilé l'optimisation des paramètres expérimentaux d'extraction des ions métalliques, chacun pris séparément. La séparation de ces ions métalliques a été faite à partir de leur mélange synthétique. Les résultats ont montré qu'on peut extraire totalement le cobalt et le nickel et les pré-concentrés à 36%. Alors que le nickel peut être séparé à 88,56%, de leur mélange équimolaire avec le cobalt.

Mots clés : Extraction par Membrane liquide volumique, Ion métalliques, Aliquat336.

## Abstract

The extraction and pre-concentration experiments of the Ni (II) and Co (II) ions by quaternary amine extractant (Aliquat336) were realized out. The chemical process used was the bulk liquid membrane technique (MLV). The study revealed the optimization of experimental parameters of the metal ions extraction, each taken separately. The separation of these metal ions was made from their synthetic mixture. The results showed that, we can completely remove the cobalt and nickel, and pre-concentrated it to 36%. While, the nickel can be separated at 88.56%, from their equimolar mixture with cobalt.

**Keywords :** bulk liquid membrane extraction, Metal ions, Aliquat 336.

## ملخص

في هذا العمل أجريت عدة تجارب استخلاص و تركيز أيونات النيكل (II) والكوبالت (II) بواسطة مستخلص أمين رباعي Aliquat 336. التقنية المستعملة هي الغشاء السائل الحجمي (membrane liquide volumique). الدراسة التجريبية مكنت من إيجاد احسن الشروط لاستخلاص ايونات المعدنين، كل على حدة. النتائج أظهرت انه يمكن إزالة الكوبالت والنيكل وتركيزه إلى حدود 36% في حين أن النيكل يمكن تركيزه إلى أكثر من 88.56% انطلاقاً من خليط متساوي المولية من المعدنين.

## الكلمات المفتاحية

استخلاص بواسطة غشاء سائل حجمي, أيونات النيكل (II), الكوبالت (II), Aliquat 336.