

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie des Procédés,

Spécialité : Génie de l'Environnement

Thème

Récupération et séparation d'ions métalliques par la méthode de membranes liquides émulsionnées

Réalisé par

HAMANI Lynda

SIDI Hanane

Membres du Jury

Mme H. BELKACEMI : Présidente

Mme N. BELHADJ : Examinatrice

Mme O. SENHADJI : Promotrice

Mlle K. ANARAKDIM: Co-Promotrice

Année universitaire 2015-2016

DEDICACES

C'est avec profonde gratitude et sincères mots, que nous dédions ce modeste travail de fin d'étude à Nos chers parents ; pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide et leur sacrifice. Nous espérons qu'un jour, nous pourrons leur rendre un peu de ce qu'ils ont fait pour nous, que Dieu leur prête bonheur et longue vie.

Nous dédions aussi ce travail à nos frères et sœurs, nos familles, nos amis, mioute, tous nos professeurs qui nous ont enseigné et à tous ceux qui nous sont chers.

Remerciements

Il nous est très agréable de réserver cette page comme un témoin de reconnaissance à toutes les personnes qui nous ont soutenus et encadrés pour réaliser ce travail

En premier, on tient à remercier notre promotrice, Madame SENHADJI, Maître de recherche à l'université de Bejaïa, pour avoir accepté de prendre la responsabilité de nous guider et de diriger notre travail, pour tous les moyens mis à notre disposition, et ses précieux conseils qui ont permis l'accomplissement de ce travail.

Pour cela, nous lui témoignons nos sincères gratitudees et notre respect le plus profond.

On remercie chaleureusement la Co-promotrice Mlle ANARAKDIM pour son aide précieuse et son soutien tout au long de notre travail.

Nos remerciements vont également à l'ensemble de l'équipe du laboratoire des procédés membranaires et techniques de séparation et de récupération, du Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie de L'Université Abderrahmane Mira de Bejaïa

Nous tenons à remercier les membres de jury pour avoir accepté de juger notre travail et de l'améliorer avec leurs remarques.

Merci également à nos familles, nos amis et nos collègues qui nous ont été d'un soutien moral tout au long de ce travail

Que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, trouvent ici l'expression de notre gratitude.

Liste des figures

Figure I-1 : Classification des membranes.....	4
Figure I-2 : Membrane liquide volumique	5
Figure I-3 : Membrane liquide supportée	6
Figure I-4 : Types d'émulsion simple	7
Figure I-5 : Représentation schématique des deux types d'émulsions doubles	7
Figure I-6 : Mécanisme de transport de type I (transport non facilité)	9
Figure I-7 : Mécanisme de transport de type II (transport facilité)	10
Figure I-8 : Représentation schématique d'un émulsifiant	11
Figure I-9 : Représentation des étapes opératoires du procédé d'extraction par MLE	15
Figure I-10 : Diagramme potentiel-pH du chrome (solution aqueuse de chrome de concentration 10 ⁻² M).....	21
Figure I-11 : Diagramme de la répartition des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH.....	22
Figure II-1 : Structure chimique du Tween 80	30
Figure II-2 : Structure chimique du Span 80	31
Figure II-3 : Structure chimique du PGPR	31
Figure II-4 : Structure du TOPO	32
Figure II-5 : L'agitateur Ultra-Turax	34
Figure II-6 : L'agitateur magnétique	35
Figure II-7 : pH-mètre	35
Figure II-8 : Schéma de principe de fonctionnement de la SAAF	36

Figure III-1 : Variation du rendement d'extraction en fonction du pH.....	40
Figure III-2 : Variation du taux d'extraction du Chrome (VI) par MLE en fonction du temps d'agitation	41
Figure III-3 : Evolution du rendement d'extraction du Cr (VI) en fonction de sa concentration.....	42
Figure III-4 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction du pH	43
Figure III-5 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction du temps d'agitation	45
Figure III-6 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction de sa concentration initiale	45
Figure III-7 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) sur la vitesse d'agitation	46
Figure III-8 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction de la nature de phase interne.....	47
Figure III-9 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction de la concentration de la phase interne.....	47
Figure III-10 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction du type de tensioactif....	48
Figure III-11 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction du rapport volumique (émulsion/phase externe).....	49
Figure III-12 : Variation du taux d'extraction du Co (II) en fonction du pH	50
Figure III-13 : Evolution du taux d'extraction du mélange (Cr/Fe) à pH1 en fonction du temps.....	52
Figure III .14 : Evolution du taux d'extraction du mélange (Cr/Fe) à pH6 en fonction du temps.....	54
Figure III.15 : Le taux d'extraction par MLE du mélange (Cr, Fe, Co).....	55
Figure III.16 : Le taux d'extraction par MLE du mélange (Cr, Fe, Co, Cu, Cd, Pb, Zn, Ni)...	56

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Propriétés de l'agent tensioactif en fonction de sa valeur HLB	12
Tableau I-2 : Divers propriétés physiques du chrome.....	19
Tableau I-3 : doses létales du chrome(VI) pour différents espèces animales. (DL) chez l'homme, DL50 chez le rat et concentrations létales CL50 chez les organismes aquatiques	23
Tableau I-4 : Propriétés physico-chimiques du Fer.....	24
Tableau I-5 : propriétés physico-chimiques du cobalt.....	27
Tableau II.1 : Quelques propriétés physiques du TOPO.....	32

Liste des abréviations

CL : Concentration Létale

CL₅₀ : Concentration Létale médiane

DL : Dose Létale

DL₅₀ : Dose Létale médiane

DIVS : Danger Immédiat pour la Vie ou La Santé

E/H : Eau dans l'Huile.

E/H/E : Eau dans l'Huile dans l'Eau.

ETM : Eléments en Traces Métalliques

H/E : Huile dans l'Eau.

H/E/H : Huile dans l'Eau dans l'Huile.

HLB : Balance Hydrophile/Lipophile.

MLE : Membrane Liquide Emulsionnée.

MLS : Membrane Liquide Supportée.

MLV : Membrane Liquide Volumique.

PGPR : PolyGlycérol Polyricinoleate

SAAF : Spectrophotomètre D'absorption Atomique A Flamme

SPAN 80: Sorbitane Monooléate

TOPO: Trioctylphosphine

TWEEN 80: Polysorbate 80

UV : Ultraviolet

VEMP : Valeur D'exposition Moyenne Pondérée

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction.....1

Chapitre I : Revue Bibliographique

Partie A : Généralités sur les membranes

I.A.1 Définition de la membrane3

I.A.2 Classification des membranes3

I.A.3 Les membranes liquides.....4

I.A.3.1 Choix de la membrane liquide.....4

I.A.3.2 Différents types de membrane liquide.....5

I.A.4 Les émulsions.....6

I.A.4.1 Types d'émulsions.....6

I.A.5 Les Membranes liquides émulsionnées8

I.A.5.1 Mécanisme de transport dans les membranes liquides émulsionnées..... 8

I.A.5.2 Formulation de la membrane liquide émulsionnée.....10

I.A.5.3 Les étapes opératoires du procédé d'extraction par MLE.....15

I.A.5.4 Les avantages et inconvénients de la MLE.....15

Partie B : les métaux lourds

I.B.1 Généralités sur les métaux lourds.....17

I.B.2 Sources de pollution18

I.B.3 Généralités sur le Chrome(Cr).....18

I.B.3.1 Introduction.....18

I.B.3.2 Propriétés physico-chimiques du chrome	19
I.B.3.3 Sources d'émission dans l'environnement	20
I.B.3.3 Les composés du chrome.....	21
I.B.3.5 Le chrome hexavalent.....	22
I.B.3.6 Toxicité du chrome	23
I.B.4 Généralités sur le Fer (Fe).....	24
I.B.4.1 Propriétés physico-chimiques.....	24
I.B.4.2 Sources du fer dans l'environnement	25
I.B.4.3 Utilisations	25
I.B.4.4 Effets biologiques et toxicité.....	26
I.B.5 Généralités sur le cobalt (Co)	26
I.B.5.1 Propriétés physico-chimiques.....	27
I.B.5.2 Sources d'émission dans l'environnement.....	27
I.B.5.3 Utilisations et Sources d'Exposition	28
I.B.5.4 Risques toxicologiques.....	29
I.B.5.5 Propriétés toxicologiques.....	29
 Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale	
II.1. Présentation du matériel	30
II.1.1. Produits chimiques.....	30
II.1.2. Matériels	34
II.2. Modes opératoires et méthodes d'analyses.....	37
II.2.1. Préparation des solutions.....	37
II.2.2. Préparation de l'émulsion.....	38
II.2.3. Procédure d'extraction.....	38

Chapitre III : résultats et interprétations

III.1 : Extraction du Chrome (VI) par la MLE.....	39
III.1.1 : Influence du pH de la phase externe	39
III.1.2 : Influence du temps d'agitation	40
III.1.3 : Influence de la concentration initiale en Chrome(VI).....	42
III.2 : Extraction du Fer(III) par la MLE.....	43
III.2.1 : Influence du pH de la phase externe	43
III.2.2 : Influence du temps d'agitation.....	44
III.2.3 : Influence de la concentration initiale en Fer(III).....	44
III.2.4 : Influence de la vitesse d'agitation	45
III.2.5 : Influence de la nature de phase interne	46
III.2.6 : Influence de la concentration de la phase interne.....	47
III.2.7 : Influence du type de surfactant.....	48
III.2.8 : Influence du rapport des volumes (émulsion / phase externe).....	49
III.3 : Extraction des ions Co (II) par MLE.....	50
III.3.1 : Effet du pH sur l'extraction du cobalt.....	50
III.4 : Etude de la sélectivité de la MLE dans l'extraction des ions Fe (III) et Cr(VI) en mélange.....	51
III.4.1 : Etude de la Séparation du chrome et du fer à pH 1.....	51
III.4.2 : Etude de la Séparation du chrome et du fer à pH 6.....	53
III.5 : Etude de la sélectivité de la MLE dans l'extraction des ions (Cr/Fe/Co) en mélange.....	55
III.6 : Etude de la sélectivité de la MLE dans l'extraction des ions (Cr/Fe/Co/Cu/Zn/Ni/Pb/Cd) en mélange.....	56

Conclusion générale.....57

Références bibliographiques

Introduction générale

Introduction générale

L'évaluation et la gestion du risque dû à la présence de contaminants chimiques dans les écosystèmes, est une approche qui nécessite l'intégration de différentes compétences dans le domaine de l'environnement. Les substances issues de toute activité humaine (urbaine, industrielle, agricole...) sont susceptibles de contaminer à court ou moyen terme l'environnement, et sont responsables de différentes altérations du milieu. L'eau en particulier est un vecteur majeur des contaminants anthropiques et par conséquent les écosystèmes aquatiques sont particulièrement vulnérables.

Pendant des dizaines d'années, l'eau des fleuves, des rivières, des canaux et de la mer a longtemps été « l'exutoire » des rejets industriels, des déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières, et de toutes les formes d'activité de production.

Le problème de la pollution des eaux par les substances organiques et inorganiques est aujourd'hui très préoccupant pour les pays émergents, surtout pour certaines espèces toxiques non biodégradables comme les métaux lourds tels que le chrome, le plomb et le zinc. L'eau entraîne des réactions chimiques liées à l'acidité, à l'alcalinité, à la température, à l'oxygénation..., transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.) [1].

Bien que les métaux lourds existent à l'état naturel dans l'eau de mer, les minéraux ou les composés volcaniques, c'est l'homme avec ses activités qui est responsable de la libération d'une importante quantité de ces éléments dans l'environnement, ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants.

La pollution par les métaux lourds est une pollution sournoise car, à l'inverse des déchets plastiques ou des hydrocarbures, on ne la remarque pas et ses effets sur les organismes ou l'environnement sont plutôt tardifs et particulièrement dangereux du fait de leur incidence sur le développement de certaines maladies graves chez l'être humain, de leur effets néfastes aussi bien sur la faune que sur la flore.

Devant ces inquiétudes, plusieurs efforts ont été engagés par les communautés industrielles et scientifiques, tant sur le plan de récupération et recyclage que sur le plan de la préservation de l'environnement, conformément à la législation en vigueur qui devient de plus en plus étroite [2].

Dans ce contexte, les procédés de séparation, mettant en œuvre des membranes organiques ou minérales, sont largement utilisés actuellement dans différents domaines de l'activité industrielle, pour leurs nombreux atouts tels que leur bonne préservation des composés séparés, ce qui est capital dans les procédés bioalimentaires, la séparation physique sans ajout de produits chimiques, d'où l'appellation de technologie propre [3]. Par ailleurs les procédés membranaires sont, en général assez peu consommateurs d'énergie en comparaison aux procédés séparatifs plus conventionnel, Il s'agit de méthodes de séparation douces, économiques en énergie et respectueuse de l'environnement [4].

Parmi ces techniques, celles utilisant les membranes liquides d'affinité et celles employant les membranes liquides émulsionnées (MLE) s'avèrent tout- à-fait indiquées pour le traitement des effluents chargés en ions métalliques.

En effet, la technique de MLE permet la séparation sélective d'ions métalliques et d'opérer en continue sans besoin de régénération fréquente, associée à un bas impact chimique et à une consommation en énergie minimale.

Le présent travail s'inscrit dans cette thématique et a pour objectif l'exploration de l'efficacité de ce type de membranes, dans la récupération et la séparation d'ions métalliques se trouvant seuls ou en mélange dans des solutions aqueuses.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique sur les notions de base, d'une part sur les procédés membranaires et les membranes liquides émulsionnées en particulier, et d'autre part sur les trois métaux lourds concernés par cette étude (Chrome, Fer et Cobalt).
- Le deuxième chapitre est consacré à la mise en œuvre expérimentale.
- Le troisième chapitre englobe l'ensemble des résultats obtenus de cette étude, ainsi que leurs interprétations.

Une conclusion résumant les résultats les plus significatifs de ce travail, termine ce mémoire.

Chapitre I :
Revue bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique

Ce premier chapitre s'articule autour de deux grandes parties. Tout d'abord, des généralités sur les procédés membranaires et les membranes liquides émulsionnées en particulier, dans la deuxième partie sont présentées les caractéristiques et les propriétés physico-chimiques des trois métaux lourds étudiés.

Partie A : Généralités sur les membranes

Les procédés à membranes, se développent encore à un rythme élevé. 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 distincts.

I.A.1. Définition de la membrane

Une membrane est une couche mince de la matière condensée ayant des propriétés physiques et mécaniques propres. La membrane perm-sélective est une interphase séparant deux milieux, et contrôlant le transport des constituants d'une manière spécifique. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retentât et ce qui traverse cette dernière est appelée perméat [5].

La membrane peut être homogène ou composite, dense ou poreuse, isotrope ou anisotrope, solide ou liquide, ionique ou neutre. Il a fallu attendre les années 60 pour voir apparaître les premières membranes organiques industrielles. Il s'agissait de membrane hautement perméable dont la structure asymétrique permet d'obtenir à la fois une bonne sélectivité de séparation et une haute perméabilité aux solutés ioniques ou macromoléculaires.

I.A.2. Classification des membranes

La comparaison des membranes, selon 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 la séparation, grâce à certains critères tels que la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie [6].

La classification des membranes peut se faire selon plusieurs critères tels-que : le mécanisme de séparation, la morphologie, la géométrie, la nature chimique, la nature physique.

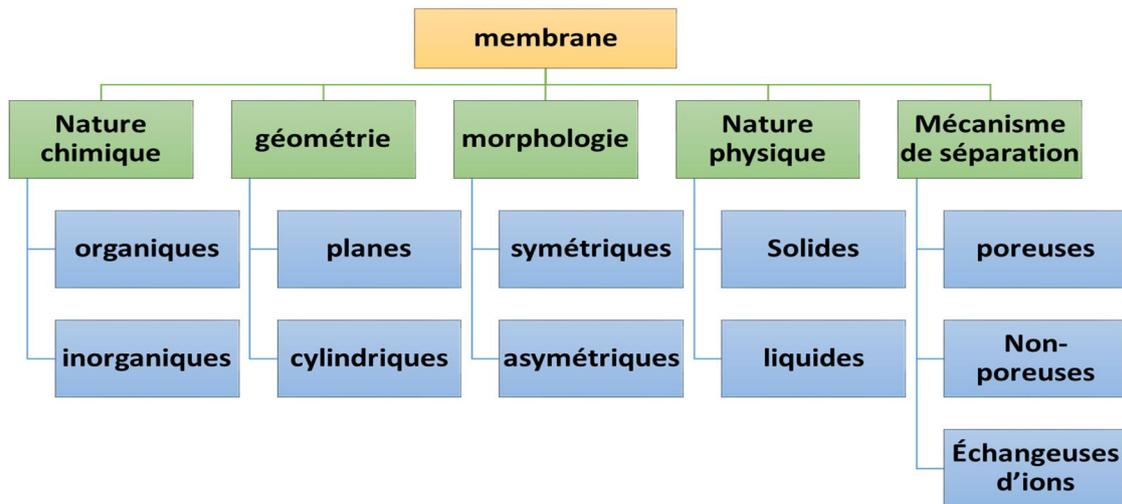


Figure I-1 : classification des membranes

Dans ce travail nous nous intéressons aux membranes liquides dont l'intérêt est donné dans ce qui suit.

I.A.3. Les membranes liquides

Les membranes liquides se définissent comme une phase organique non miscible à l'eau, séparant deux milieux aqueux. Elles se comportent comme une barrière semi-perméable permettant la migration d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase aqueuse source (phase 1) vers la phase aqueuse réceptrice (phase 2) [7].

I.A.3.1. Choix de la membrane liquide

La membrane liquide est utilisée pour isoler ou extraire une substance ou un groupe de substances d'un mélange. Elle est le principal facteur influençant l'efficacité de l'extraction.

Elle doit :

- ❖ être insoluble (ou peu soluble) dans l'eau,
- ❖ avoir une bonne stabilité chimique (être chimiquement inerte et thermiquement stable),
- ❖ avoir une viscosité plutôt faible, afin de ne pas limiter le transfert de matière,
- ❖ avoir une faible tension interfaciale, afin d'assurer un bon contact entre les phases
- ❖ n'être ni toxique, ni inflammable
- ❖ avoir une densité différente par rapport à celle de l'eau, afin que la phase aqueuse et la phase organique puissent se séparer par simple décantation [8].

I.A.3.2. Différents types de membrane liquide

Il existe trois types de membranes liquides : volumiques, supportée et à émulsion [7].

I.A.3.2.1 Membrane liquide volumique MLV

Ce type de membrane liquide consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait au moyen du dispositif « pont de Schulman » Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases d'alimentation et réceptrice, ce qui implique l'utilisation d'une quantité considérable de l'agent transporteur [9,10].

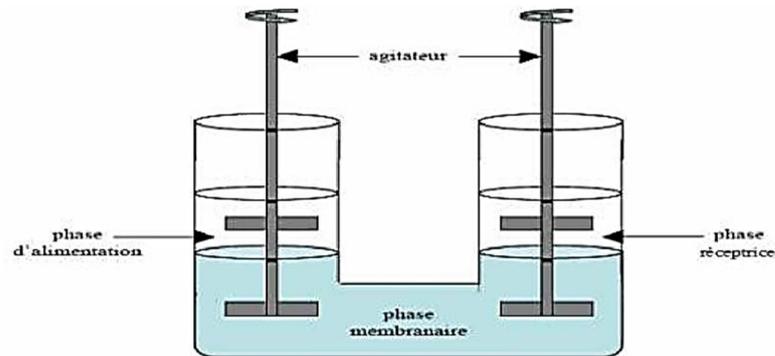


Figure I-2 : Membrane liquide volumique [10]

I.A.3.2.2 Membrane liquide supportée MLS

Dans ce type de membrane, la phase organique est introduite dans différentes formes de support poreux. Le terme membrane liquide supportée définit une phase organique liquide introduite dans les pores de films solides poreux. Des supports polymères poreux et inertes sont utilisés et ils existent le plus souvent sous forme plane ou sous forme de fibre creuse. La phase liquide organique contenant le transporteur (extractant) s'introduit par capillarité dans le support et doit donc être hydrophobe.

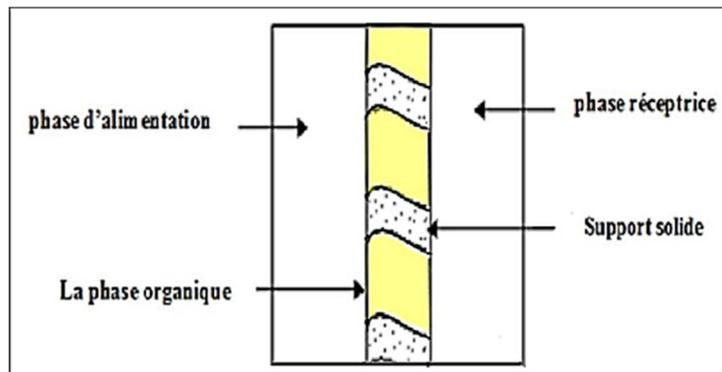


Figure I-3 : Membrane liquide supportée

I.A.3.2.3 Membrane liquide à émulsion

Ce dernier type fait l'objet de notre étude, et sera donc donné en détail dans ce qui suit.

I.A.4 Les émulsions :

Le terme émulsion désigne un système hétérogène comprenant au moins un liquide immiscible dispersé dans un autre sous la forme de gouttelettes et impose l'aspect blanc opaque connu à la plupart des émulsions. Une émulsion peut être fluide, crémeuse ou même gélifiée [11, 12]. La taille des gouttelettes d'émulsion est généralement comprise entre 0,05 et 100 μm . Pour des émulsions dont la taille est comprise entre 100 et 500 nm on parle de mini-émulsions, et de nano-émulsions pour des tailles inférieures à 100 nm [13, 14]

I.A.4.1 Types d'émulsions

Selon la nature de la phase dispersée, on distingue deux types d'émulsion [12] :

Emulsion simple :

Une émulsion simple est une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles, on distingue deux types :

- Emulsion directe « huile dans l'eau » notée H/E. Dans ce cas le milieu dispersant est l'eau et l'huile est la phase dispersée.
- Emulsion inverse « eau dans l'huile » noté E/H. Pour la quelle la phase dispersée est l'eau. Notre intérêt a porté sur ce type d'émulsion.

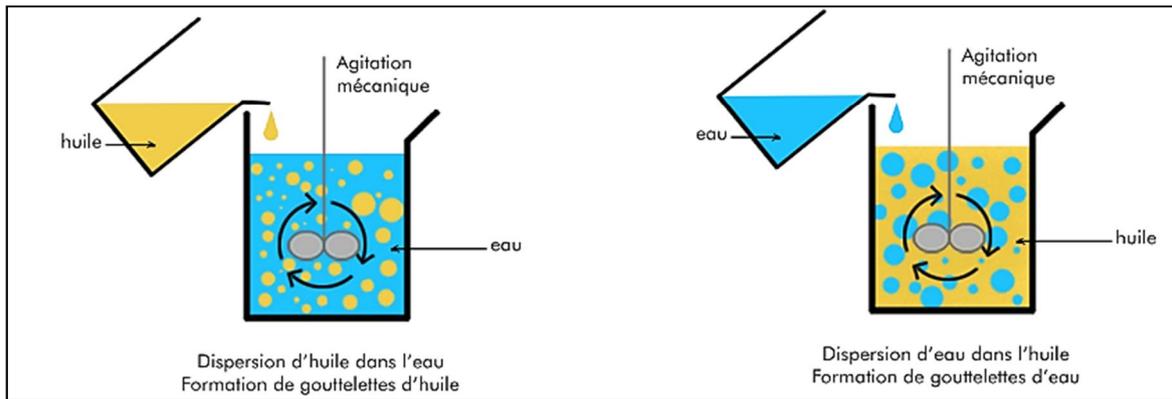


Figure I-4 : types d'émulsion simple

Emulsions doubles

Il s'agit d'émulsions ou de dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante :- la dispersion d'une émulsion E/H dans une phase aqueuse (E) donne une émulsion E/H/E ;- à l'inverse, la dispersion d'une émulsion H/E dans une phase huileuse (H) donne une émulsion H/E/H (figure I-5).

On y distingue trois phases : interne / intermédiaire/ externe.

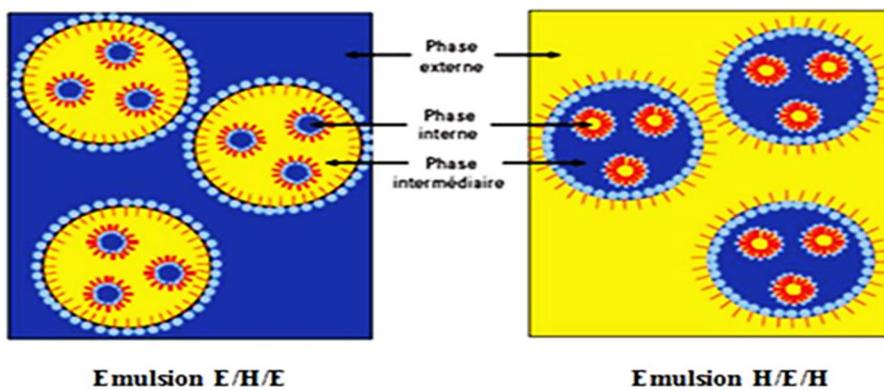


Figure I-5 : Représentation schématique des deux types d'émulsions doubles (E/H/E et H/E/H)

I.A.5 Les Membranes Liquides Emulsionnées (MLE) :

Parmi les trois types de membrane liquide, les membranes liquides émulsionnées (MLE) peuvent réaliser un grand transfert de matière par rapport aux deux autres types, et sont ainsi considérées comme des techniques de choix pour la résolution de problèmes environnementaux [15].

Inventée par Li en 1968, la membrane liquide émulsionnée était considérée comme une technologie de séparation, et a été largement étudiée pour des applications potentielles dans des domaines tels que l'hydrométallurgie, génie de l'environnement, biochimie...etc. Cette technologie a montré son efficacité pour la séparation des acides et des bases organiques, les séparations pharmaceutiques et les traitements des eaux usées industrielles contenant un éventail de contaminants toxiques tels que les composés phénoliques et les métaux lourds [16].

Le principe de cette technique est basé sur la formation d'une double émulsion, elle est typiquement formée en dispersant en premier lieu une phase interne (phase d'épuration, contenant le réactif d'épuration ou d'incarcération du soluté) dans un liquide immiscible organique (phase membranaire), L'émulsion résultante E/H est dispersée dans une phase aqueuse externe (phase d'alimentation) contenant le ou les solutés à extraire [16-19].

I.A.5.1 Mécanisme de transport dans les membranes liquides émulsionnées

Le flux de transfert du soluté de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice est dû à la différence de concentration du soluté entre la phase d'alimentation et la phase réceptrice. Dans l'extraction par MLE, il existe deux systèmes ayant différents mécanismes de transport :

I.A.5.1.1 Type I :

Dans ce système, la membrane liquide organique ne contient pas un agent de transport (extractant), ce type est connu par le transport non facilité ou transport simple.

La phase interne contient un composé (B) qui doit être insoluble dans la phase organique et réagit irréversiblement avec le soluté (A) qui a traversé la membrane liquide [17, 18, 20].

Le complexe formé (AB) entre le soluté et l'agent de piégeage(B) est insoluble dans la membrane afin d'empêcher sa rediffusion vers la phase externe.

La réaction en phase interne entre le soluté desextré et le composé (B) maintient la concentration en soluté (A) dans cette phase presque nulle ce qui favorise un gradient de concentration suffisant pour extraire le soluté au maximum à partir de la phase externe d'alimentation [6].

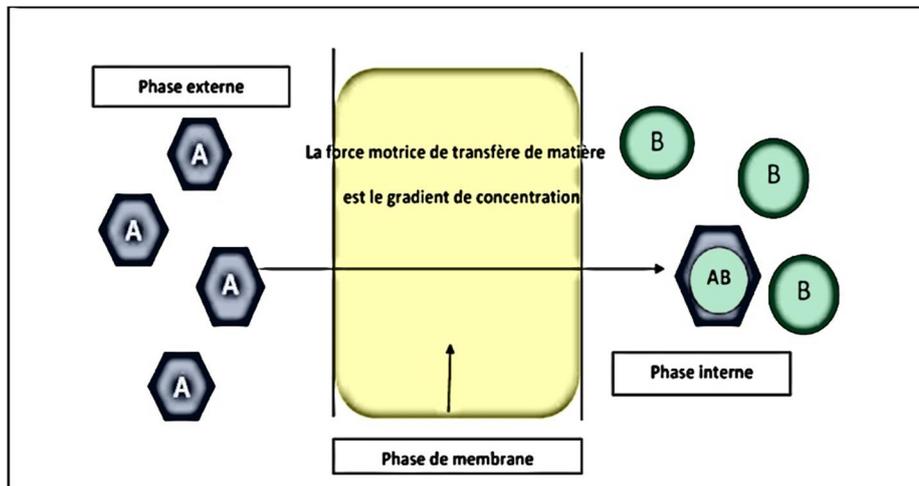


Figure I-6 : Mécanisme de transport de type I (transport non facilité) [6]

I.A.5.1.2 Type II :

Ce système est connu par le transport facilité. A cause de son insolubilité dans la phase membrane, le soluté à extraire ne peut traverser la phase organique qu'à l'aide d'un transporteur (extractant) pour le déplacer à partir de la phase aqueuse externe vers la phase aqueuse interne à travers la membrane.

Dans ce cas, un composé réactif (extractant ou transporteur) (X) est incorporé dans la phase membrane, il est complètement soluble dans la phase de membrane est totalement insoluble dans la phase externe d'alimentation et la phase réceptrice.

A l'interface phase externe/phase membrane, l'extractant (X) forme sélectivement et réversiblement avec le soluté (A) à extraire un complexe (AX) soluble dans la membrane. Grace à son gradient de concentration, le complexe (AX) diffuse à travers la membrane vers l'interface membrane/phase interne. A cette interface le complexe (AX) réagit alors avec l'agent de piégeage (B) contenu dans la phase interne pour former un complexe avec le soluté transporté (A) plus stable que le complexe formé avec le transporteur (X). En raison de cette réaction, la destruction de complexe AX est favorisée et le soluté A est irréversiblement lié à cet agent B, alors que l'extractant X est régénéré et retourne à travers la membrane vers la première interface

membrane/phase externe pour transporter de nouveau le reste du soluté (Figure I-7) [17, 18, 6, 19].

Ce mécanisme de transport est applicable pour la séparation des ions métalliques (métaux lourds) à partir des eaux usées et des solutions de lixiviations des mines [18].

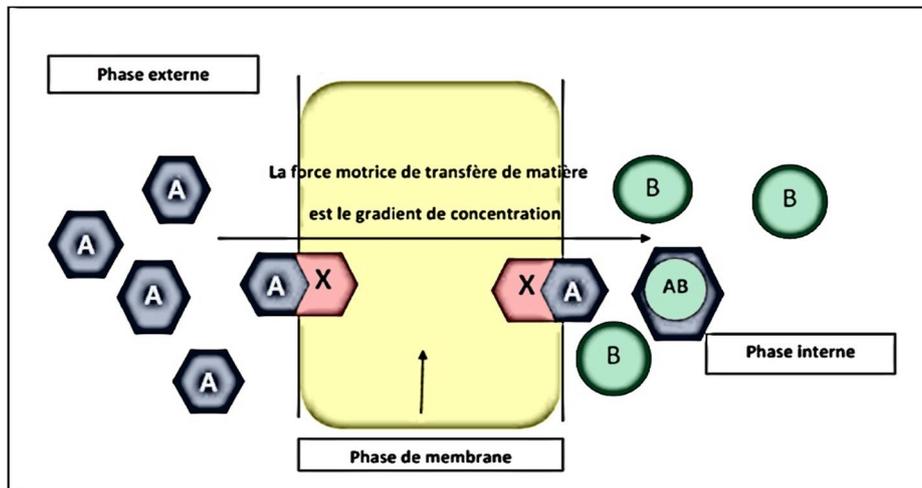


Figure I-7 : Mécanisme de transport de type II (transport facilité) [6]

I.A.5.2 Formulation de la membrane liquide émulsionnée

La membrane liquide émulsionnée se compose de trois composants principaux, il s'agit de :

1. **La phase interne** : appelée aussi « agent de stripping », est une phase aqueuse, composée de gouttelettes encapsulées, qui recevront le soluté, elle doit être choisie de sorte à ce qu'elle réagisse rapidement avec le complexe soluté-transporteur formé à l'interface interne de la membrane et doit former une espèce insoluble dans la phase membrane.
2. **La phase externe** (phase source ou la phase d'alimentation) : c'est une solution aqueuse continue (de phase d'alimentation) qui est la source des espèces à transporter.
3. **Une phase organique** qui sépare les gouttelettes internes dans l'émulsion de la phase externe.

Elle est généralement composée de trois constituants :

A. Le diluant (solvant organique) :

Le diluant est un liquide (ou un mélange homogène de liquides) dans lequel l'extractant (et éventuellement le modificateur) peuvent être dissouts afin de former le solvant, il représente le constituant principal d'un solvant d'extraction industriel (60 à 95%) et son coût est un facteur économique essentiel.

On a longtemps considéré qu'il s'agissait d'un constituant dont le rôle était surtout d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques de l'extractant : masse volumique, viscosité, volatilité, tendance aux entraînements mécaniques, etc. Divers études ont cependant montré que les diluants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique des échanges liquide-liquide [21].

La performance de la membrane est favorisée par l'addition de diluants aromatiques et aliphatiques grâce à leur faible solubilité dans l'eau. Par conséquent, ils donnent à l'émulsion une grande stabilité

B. Tensioactifs (surfactants) :

Les émulsifiants, surfactants (de l'anglais surface active agent), molécules tensioactives ou encore tensioactifs, sont des molécules composées de deux pôles, l'un hydrophile, l'autre hydrophobe et sont souvent représentés comme sur la (figure I-8) [22].

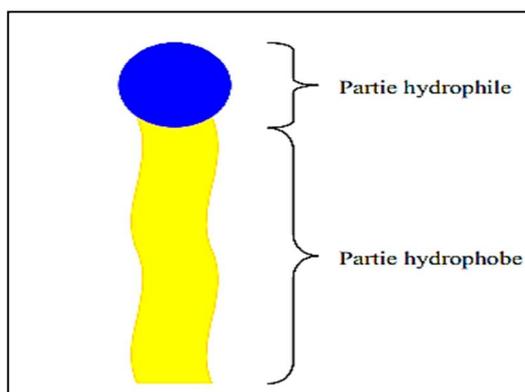


Figure I-8 : Représentation schématique d'un émulsifiant

Cette structure bipolaire leur confère un caractère amphiphile : chaque pôle aura tendance, par affinité, à se solubiliser dans une des deux phases de l'émulsion. Ceci leur permet de s'adsorber aux interfaces, qu'ils stabilisent en diminuant l'énergie nécessaire à leur création.

En règle générale, un émulsifiant est d'autant plus efficace à stabiliser une émulsion, qu'il diminue la tension interfaciale. En effet, plus la tension de surface est faible, plus l'état du système dispersé est énergiquement proche du système démixé, et plus l'émulsion sera stable dans le temps.

Le choix d'un émulsifiant répond à de nombreux critères :

- En premier lieu il faut définir son affinité pour chacune des phases. En effet, selon la loi de Bancroft, la phase continue de l'émulsion est la phase dans laquelle l'émulsifiant doit être le plus soluble. Ainsi un émulsifiant hydrosoluble stabilisera des émulsions directes (H/E) et un tensioactif liposoluble stabilisera des émulsions inverses (E/H). La solubilité des émulsifiants est généralement déterminée par une valeur empirique appelée HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance).

La balance hydrophile/lipophile (HLB) est une grandeur adimensionnelle traduisant l'importance relative des groupements polaires et de la partie apolaire d'un surfactant. Elle représente donc les affinités relatives de la molécule pour l'eau et pour les milieux organiques. Elle permet de classer les tensioactifs selon leur pouvoir émulsifiant.

Les propriétés (d'utilisation) de l'agent tensioactif sont fonction des valeurs HLB comme le montre le tableau I-1.

Tableau I-1 : Propriétés de l'agent tensioactif en fonction de sa valeur HLB [23]

Propriété de l'agent tensioactif	HLBmin	HLBmax
Anti-moussant	1,5	3
Emulsifiant eau dans l'huile	3	6
Mouillant	7	9
Emulsifiant huile dans l'eau	8	13
Détergent	13	15
Solubilisant	15	20

Le BLH peut être déterminé selon une équation empirique à partir de la formule chimique de tensioactif [24]

$$HLB = 7 + \Sigma (\text{valeurs des groupements hydrophiles}) + \Sigma (\text{valeurs des groupements lipophiles}).$$

Les émulsifiants ayant une valeur de HLB comprise entre 1 et 8 seront plutôt liposolubles (donc utilisés pour stabiliser des émulsions de type E/H) et les émulsifiants ayant un HLB supérieur à 12 seront plutôt hydrosolubles et seront employés dans les émulsions directes (H/E). Par exemple, le PGPR, ayant un HLB de 1 sera parfaitement indiqué pour une émulsion indirecte (E/H).

- La charge de l'émulsifiant, au pH utilisé, est d'une importance capitale pour la stabilité des émulsions [25,26]. Il existe quatre types d'émulsifiants au regard de leurs charges de surface
 - les anioniques (charges négatives),
 - les cationiques (charges positives),
 - les zwitterioniques (molécules présentant simultanément des charges positives et négatives),
 - les non-ioniques (ne présentent aucune charge).
- La concentration de l'émulsifiant est un paramètre important dans la formulation d'une émulsion. En règle générale, plus la concentration de l'émulsifiant augmente, mieux l'interface est couverte, plus la tension de surface diminue et plus l'émulsion aura tendance à être stable.

C. Agent d'extraction :

Un extractant ou transporteur est un agent de complexation non volatil, ajouté à la phase membrane afin de promouvoir le transfert du soluté à travers la membrane et d'améliorer la perméabilité du soluté et la sélectivité.

Selon leurs comportements chimiques, on distingue trois catégories de transporteurs : acides, basiques et neutres [27, 28, 7]. L'utilisation de l'extractant dans les membranes liquides présente quelques avantages, à savoir :

- ✓ Des flux plus élevés que ceux obtenus avec les membranes polymères. En effet, il combine les avantages des coefficients de diffusion élevés, dans les liquides organiques, avec la capacité de chargement.
- ✓ Des séparations très sélectives. Le caractère sélectif du transporteur fournit des séparations meilleures que celles obtenues uniquement à base de la solubilité relative et la diffusion.

Type d'extractants :**❖ Extractants solvatants**

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. Les extractants solvatants les plus utilisés sont : les éthers, les cétones, les alcools, les composés phosphorylés tels que l'oxyde de la trioctylphosphine (TOPO).

❖ Extractants acides ou échangeurs de cation

Ce sont des extractants chélatants ou non-chélatants contenant un ou plusieurs protons ionisables. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations (solutés à extraire) de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide pour former un complexe neutre.

❖ Extractants basiques ou échangeurs d'anion

Les extractants les plus courants sont les sels d'ammonium à haute poids moléculaire. Le soluté sous la forme d'une espèce anionique dans la phase aqueuse est extrait comme un ion par le sel d'amine.

Choix d'un extractant :

Il est très important de développer un transporteur mobile efficace pour d'ion métallique cible, et le choix du transporteur régit souvent le succès du processus. En tant que support approprié de membrane liquide émulsionnée, les conditions suivantes sont nécessaires.

- i) Haute sélectivité pour le métal séparé
- ii) Réagisse de manière réversible avec le métal de telle sorte que le métal peut être récupéré par une réaction d'épuration
- iii) Taux d'extraction élevé à l'interface externe des globules d'émulsion
- iv) Taux élevé de pré-concentration l'interface interne des gouttelettes d'eau dans l'émulsion.
- v) Avoir une très faible solubilité dans les phases aqueuses pour des raisons économique et environnementale.

I.A.5.3 Les étapes opératoires du procédé d'extraction par MLE

Le procédé d'extraction par MLE est basé sur quatre étapes (Figure I-9) :

1. Préparation de l'émulsion : elle consiste à disperser la phase aqueuse interne dans la phase organique (phase membranaire) sous une forte agitation ;
2. Extraction : c'est l'étape où sont mise en contact la MLE et la phase d'alimentation, sous une douce agitation, pour favoriser le transfert de matière ;
3. Séparation de la phase externe de l'émulsion : cette opération peut être réalisée par une simple décantation ;
4. Désémulsification : c'est la dernière étape, qui consiste à récupérer la phase interne contenant le soluté concentrée et la phase membranaire qui peut être recyclée.

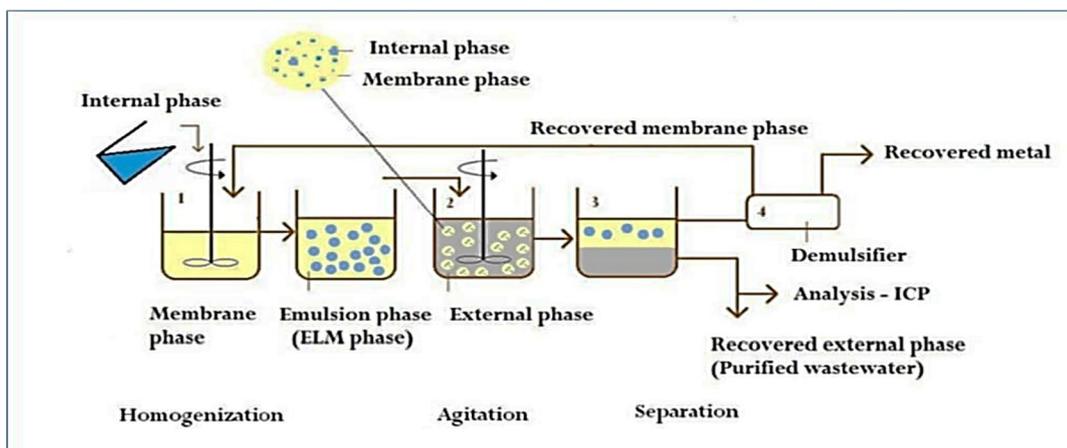


Figure I-9 : Représentation des étapes opératoires du procédé d'extraction par MLE [29]

I.A.5.4 Avantages et inconvénients de l'extraction par membrane liquide émulsionnée

Le procédé d'extraction par MLE possède plusieurs avantages comparativement aux procédés de séparation classiques (distillation, extraction liquide-liquide, adsorption) et récents (les techniques membranaires). Parmi ces avantages on peut citer [17, 18, 6, 19] :

- La possibilité d'exécuter simultanément un processus d'extraction et de dés extraction en une seule étape, ce qui réduit le volume d'équipement.
- Le procédé de MLE peut être réalisé en continu.

- Faible consommation d'énergie.
- La séparation des solutés est fortement sélective et particulièrement lorsqu'on utilise des extractants dans la phase membrane.
- L'absence de saturation de l'extractant d'où la possibilité d'utiliser des concentrations beaucoup plus faibles qu'en extraction liquide-liquide classique.
- Une très grande vitesse de transfert
- Le système a une grande aire interfaciale
- la prévention de dommages thermiques
- Extraction de diverses substances même à très faible concentration.
- Régénération de la phase organique par un processus de désémulsification.

L'inconvénient principal de ce système de séparation est lié à la stabilité de l'émulsion :

- La déstabilisation de l'émulsion provoque une rupture de la membrane qui conduit à une diminution de l'efficacité de l'extraction.
- Phénomène de gonflement dû au transfert de l'eau de la phase externe vers la phase interne provoquant une diminution de la concentration du soluté qui traverse la membrane

Partie 2 : les métaux lourds

Les métaux lourds sont étroitement liés à la civilisation. L'or, l'argent, le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie. L'homme a utilisé les métaux lourds et continué à les utiliser. Parfois avec excès, souvent avec inconscience, ou pire, en toute conscience. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire. Car les métaux lourds sont aussi des toxiques puissants.

I.B.1 Généralités sur les métaux lourds

On appelle en général, métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm³. Ils constituent un groupe d'éléments très différents.

L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique. La plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation « éléments en traces métalliques » -ETM- ou par extension « éléments traces » [30].

En pratique, elle est utilisée de façon assez imprécise pour désigner différents ensembles d'éléments très différents en termes de toxicité. La notion a une connotation négative et évoque un risque de toxicité ou de danger [31].

Un aspect particulier est que tous les métaux lourds sont une part constituante naturelle de la croûte terrestre et sont donc toujours présents dans le sol, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface.

Le comportement et les risques dépendent fortement des conditions de l'environnement. Certains métaux sont des éléments nutritifs essentiels, d'autres connus comme étant toxiques ; La plupart d'entre eux, sont nécessaires à la vie en faible dose mais peuvent cependant se révéler très nocifs en quantités trop importantes. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn) et du chrome (Cr).

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion.

Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres matrices. [32]

Dans l'eau, les métaux sont présents, à l'état libre, lorsque le milieu est acide ou basique, dans la majorité des cas, les métaux sont présents sous forme de mélanges ce qui complique leurs récupérations dans un état pur et nécessitent le développement de procédés d'extraction sélectifs et non polluants.

II.B.2 Sources de pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds qui polluent l'eau proviennent en général de cinq sources :

- l'altération géologique, qui représente la pollution de fond ;
- la transformation industrielle de minerais et de métaux ;
- l'utilisation de métaux et de composés métalliques, comme les sels de chrome dans les tanneries, des composés du cuivre en agriculture et le plomb tétraéthyle employé comme agent antidétonant dans l'essence ;
- les métaux lourds qui fuient des ordures ménagères et des décharges de déchets solides ;
- les métaux lourds contenus dans les excréments humains et animaux, notamment le zinc.
- Les métaux rejetés dans l'air par les automobiles, la combustion de carburants et les activités industrielles peuvent se déposer sur les sols et finir par ruisseler jusqu'à atteindre les eaux superficielles.

Trois de ces métaux lourds sont concernés par notre étude à savoir : le chrome (Cr), le fer (Fe) et le cobalt (Co).

I.B.3 Généralités sur le Chrome(Cr)

I.B.3.1 Introduction

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Berëzovski dans le minerai de plomb rouge (crocoïte) à la fin du XVII^{ème} siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763- 1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur). Les couleurs du rubis et de l'émeraude par exemple sont dues à la présence du Cr (III).

Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion. Il n'est pas surprenant, compte tenu de ses qualités, que de grandes quantités de chrome

soient utilisées dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement. Bien que le chrome en très faible quantité, soit essentiel pour la vie humaine, l'exposition répétée et régulière aux composés chromés peut entraîner des effets néfastes sur la santé. Par ailleurs, les quantités très importantes de chrome rejetées par certaines activités industrielles présentent aussi un réel danger pour les écosystèmes [33].

I.B.3.2 Propriétés physico-chimiques du chrome

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 g/mol, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer. Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875 °C, d'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau I-2 [34].

Tableau I-2 : Divers propriétés physiques du chrome

État ordinaire	Solide
Rayon de covalence	1,39 ± 0,05 Å
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	acide
Point de fusion	1 875 °C
Point d'ébullition	2 671 °C
Énergie de fusion	16,9 kJ mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	344,3 kJ mol ⁻¹
Volume molaire	7,23×10 ⁻⁶ m ³ mol ⁻¹
Pression de vapeur	990 Pa à 1 856,85 °C

I.B.3.3 Sources d'émission dans l'environnement

Sources naturelles :

L'élément chrome Cr ne se trouve pas à l'état libre dans la nature, il est plutôt trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeCr_2O_4) et la crocité (PbCrO_4) [35]. Le chrome est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Il s'agit d'un élément largement distribué dans la croûte terrestre.

Le principal minerai de chrome s'appelle la chromite (FeCr_2O_4). Le chrome est principalement concentré dans les roches, seuls les composés trivalents (chrome III) et hexavalents (chrome VI) sont détectés dans l'environnement en quantités significatives. Dans les sols, le chrome issu de la roche-mère est principalement sous forme trivalente. La thermodynamique indique que le chrome VI peut exister de manière naturelle dans les sols.

Sources anthropiques :

Les quantités de chrome détectées dans les écosystèmes sont liées à des émissions d'origine industrielle [35].

- On utilise de grandes quantités de chrome allié au fer et au nickel pour obtenir l'acier inoxydable, d'une part, et au nickel, au titane, au niobium, au cobalt, au cuivre et à d'autres métaux pour la fabrication d'alliages spéciaux,
- L'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, de boues contenant des composés chromiques d'huile et de charbon sont les principales sources d'émission de chrome dans l'atmosphère, Le transport par le vent des poussières de route, les usines de production de ciment, les industries utilisant le chrome ou des composés du chrome constituent d'autres sources d'émission atmosphérique.
- Les eaux provenant des installations de chromage peuvent contenir du chrome VI.
- Le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et pigments peuvent également libérer du chrome III et du chrome VI dans les cours d'eau. La majeure partie du chrome présent dans les sols ne se dissout pas facilement dans l'eau. La faible fraction soluble se propage en profondeur vers les eaux souterraines
- Les déchets contenant du chrome sont considérés comme problématiques en raison de leur comportement dans les couches profondes du sol lorsqu'ils sont stockés dans des décharges.

I.B.3.3 Les composés du chrome

Le Cr métallique [Cr(0)] ne se trouve pas naturellement dans l'environnement mais est d'origine humaine. Il existe de nombreux composés du chrome suivant leurs différents états d'oxydation. Les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates) ; l'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI, acide.

- Les composés trivalents [Cr(III)] sont très stables et se trouvent naturellement dans des minerais.
- Le Cr hexavalent [Cr(VI)], deuxième état le plus stable, se trouve rarement de façon naturelle dans l'environnement, excepté dans la crocoïte et résulte la plupart du temps de sources anthropogènes.
- Le Cr divalent [Cr(II)] est très instable et s'oxyde rapidement en Cr(III),
- les états d'oxydation (IV) et (V) sont essentiellement observés comme intermédiaires lors de la conversion entre les états (VI) et (III)

Les applications industrielles se limitent principalement aux composés à l'état VI (chrome hexavalent), avec quelques applications pour les composés du chrome à l'état III (chrome trivalent).

Les composés chromiques, par contre, sont très stables et entrent dans de nombreux produits aux multiples applications dans l'industrie, l'oxyde chromique et le sulfate basique de chrome étant les plus importants. La figure I-1 résume les états d'oxydation possible du chrome en milieux aqueux, en fonction du pH.

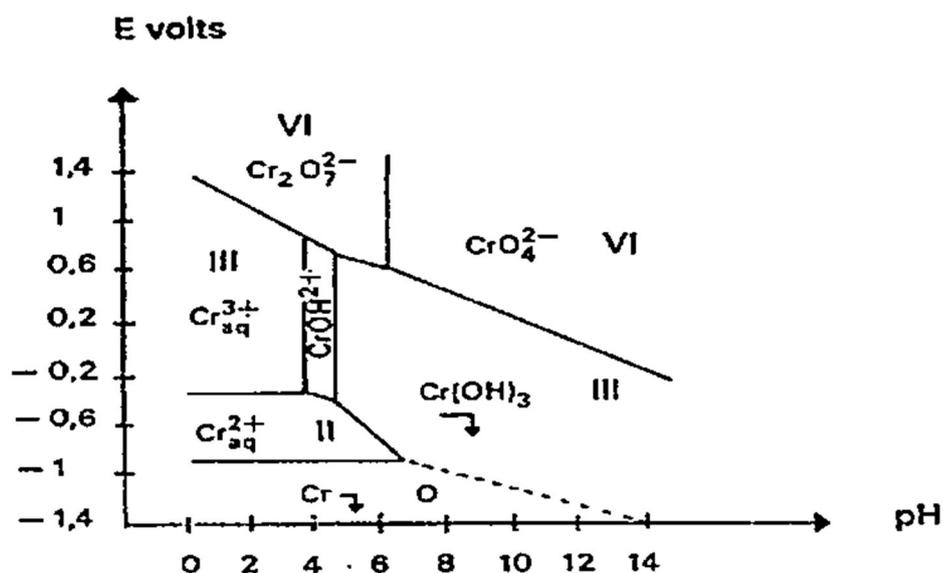


Figure I-10 : Diagramme potentiel-pH du chrome (solution aqueuse de chrome de concentration $10^{-2}M$) [36]

I.B.3.5 Le chrome hexavalent

Le chrome (VI) pour ses propriétés acides et oxydantes, et son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles est utilisé dans plusieurs applications industrielles. Il est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, chromate de calcium (CaCrO_4) , le trioxyde de chrome (CrO_3) , chromate de plomb (PbCrO_4) , le chromate de potassium (K_2CrO_4) , le bichromate de potassium $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, le chromate de sodium $(\text{Na}_2\text{CrO}_4)$, le chromate de strontium (SrCrO_4) et le chromate de zinc (ZnCrO_4) .

La cinétique et la toxicité des composés du Cr dépendent principalement de l'état d'oxydation du composé et de sa solubilité dans les milieux biologiques. Schématiquement, le Cr(0) est considéré comme biologiquement inerte, le Cr(III) comme l'élément trace essentiel, caractère discuté, et le Cr(VI) comme l'espèce la plus toxique.

Dans le milieu naturel, le chrome(VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette grande mobilité en milieu aqueux,

Les différents équilibres existant entre les espèces du chrome (VI) ont été décrits dans la littérature [37] et sont résumés ainsi :

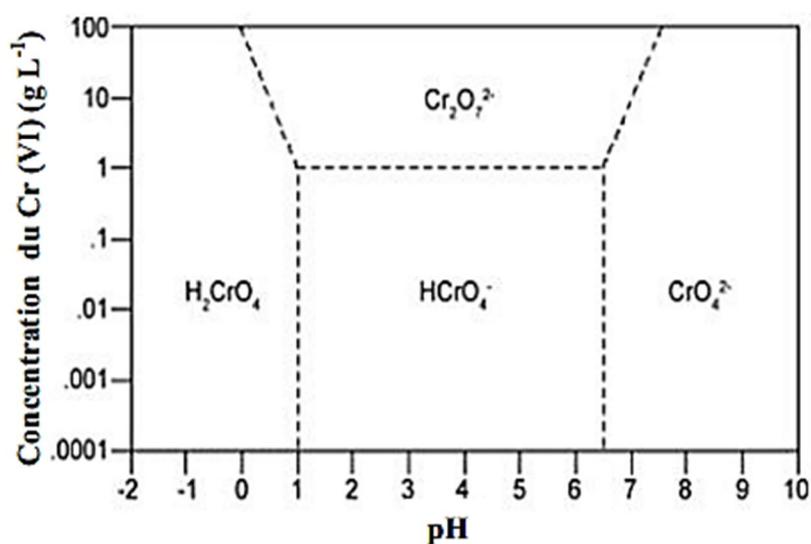


Figure I-11 : Diagramme de la répartition des espèces chromiques relatif à la concentration du chrome en fonction du pH.

I.B.3.6 Toxicité du chrome :

Les composés du Cr(VI) tels que l'acide chromique ou les dichromates sont des oxydants puissants, et l'exposition aiguë peut causer des effets irritants et corrosifs au site de contact.

Une exposition cutanée aux composés du Cr(VI) peut induire une toxicité systémique grave notamment rénale. L'inhalation prolongée de Cr(VI) peut, dans certaines circonstances, mener à l'ulcération et à la perforation du septum nasal, et au cancer de poumon. Le Cr, particulièrement le Cr(VI) mais également le Cr(III), est sensibilisant ; la dermatite allergique est l'effet le plus commun, l'asthme étant plus rarement rapporté [38].

Dans le cas d'une intoxication chronique au Cr (VI) peuvent survenir des affections allergiques cutanées (dermatite eczématiforme) et respiratoires (asthme). On a également mis en évidence une augmentation du risque de cancer pulmonaire en lien avec l'exposition au Cr hexavalent.

Les composés du Cr (VI) sont classés dans la catégorie des agents cancérigènes pour l'homme (groupe 1) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC).

Tableau I-3 : doses létales du chrome(VI) pour différents espèces animales. (DL) chez l'homme, DL50 chez le rat et concentrations létales CL50 chez les organismes aquatiques [39].

Organismes	DL (dose létale) ou CL (concentration létale)
Homme	DL : 0,5-1 g, voie orale (chromate de K) DL : 6-8 g, voie orale (bichromate de Na)
Rat	DL ₅₀ : 1,8 g.kg ⁻¹ , voie orale (chlorure chromique) DL ₅₀ : 3,25 g.kg ⁻¹ , voie orale (nitrate chromique)
Poisson d'eau douce	CL ₅₀ : 250-400 mg.L ⁻¹ (Cr(VI))
Poisson d'eau de mer	CL ₅₀ : 170-400 mg.L ⁻¹ (Cr(VI))
Daphnie	CL ₅₀ : 0,05 mg.L ⁻¹ (Cr(VI))
Truite commune et « arc-en-ciel »	CL ₅₀ : 0,2-0,3 mg.L ⁻¹ (Cr(VI))
Poissons (toutes espèces confondues)	CL ₅₀ : 60-728 mg.L ⁻¹ (bichromate de Na)

I.B.4 Généralités sur le Fer (Fe)

Le premier peuple à utiliser le fer au quotidien a été localisé dans le sud du Caucase. À cette époque, toutes les autres civilisations emploient encore le bronze. Cette technique de travail du fer est rapidement transmise aux Hittites. Ce n'est que quelques siècles plus tard que ce savoir sera connu des peuples d'Europe et de la Méditerranée.

Le fer était produit en petites quantités et servait essentiellement à fabriquer des armes (pointes de lances, des dagues...), des ustensiles et divers instruments pour l'agriculture (faux, haches, etc.). Son usage comme matériau de construction était inexistant mais les outils fabriqués étaient utilisés pour tailler la pierre et couper le bois (rabots, herminettes, etc.)

I.B.4.1 Propriétés physico-chimiques :

Le fer est ferromagnétique : les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ. Laisse à l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de l'hématite Fe_2O_3 . L'hématite étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal, contrairement, par exemple, à l'aluminium, qui forme une couche fine d'oxyde imperméable. En solution, il présente deux valences.

Principales :

- ✓ Fe^{2+} (le fer ferreux) qui présente une pale couleur verte ;
- ✓ Fe^{3+} (le fer ferrique) qui possède une couleur rouille caractéristique [40].

Le fer est insoluble dans l'eau et les bases. Il est soluble dans les acides

Tableau I-4 : Propriétés physico-chimiques du Fer [40].

Nom	Fer
symbole	Fe
Numéro atomique	26
Poids atomique	55.845
Valences	II, III
Point de fusion	1538°C
Point d'ébullition	2861°C
Densité	7.87
Solubilité dans l'eau	Insoluble
Pression de vapeur	7.05 Pa
classification	Métal de transition

I.B.4.2 Sources du fer dans l'environnement :

Sources naturelles :

Le fer (Fe) est le quatrième élément de la croûte terrestre par ordre d'abondance. Les minerais de fer les plus répandus sont : l'hématite ou minerai rouge (Fe_2O_3), qui comprend 70% de fer ; la limonite ou minerai brun ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), contenant 42% de fer ; la magnétite ou minerai magnétique (Fe_3O_4), particulièrement riche en fer ; la sidérite ou minerai spathique (FeCO_3) ; la pyrite (FeS_2), le plus répandu des sulfures minéraux ; et la pyrrhotite ou pyrite magnétique (FeS).

La contamination des eaux résulte du dépôt des particules atmosphériques provenant de différentes sources et le lessivage produit par les eaux de pluie lorsqu'elles traversent les sols ou les roches contenant du fer est également responsable de la contamination des eaux.

Sources anthropiques :

Les principales sources anthropiques sont [41] :

- Les rejets industriels (pollutions minières, métallurgiques, sidérurgiques) ;
- Corrosion des canalisations métalliques ou existence de dépôts antérieurs.
- Les fumées incluant du trioxyde de fer peuvent être émises lors de certains procédés industriels. Par exemple : en fonderie et dans le soudage à arc électrique.

I.B.4.3 Utilisations

L'utilisation du fer est largement appliquée sous forme d'acier dans la construction. Mais, le Fe est aussi utilisé dans l'industrie technologique sous forme de fer métallique et d'oxydes depuis des décennies pour fixer des informations analogiques ou numériques sur des supports appropriés (bandes magnétiques, cassettes audio et vidéo, disquettes) [40].

Le fer est employé à la confection de tôles, de boulons, de fils, de tubes. Ses propriétés magnétiques permettent de l'utiliser, à l'état recuit, dans des appareillages électromagnétiques (pièces polaires d'électroaimants, tôles de machines électriques, noyaux de relais, etc.).

La poudre de fer, réduit ou électrolytique, est utilisée pour fabriquer des pièces poreuses frittées ou pour constituer des enrobages d'électrodes de soudage et d'oxycoupage.

Les pièces à base de fer fritté sont utilisées dans plusieurs branches d'activité industrielle (construction automobile, fabrication de matériel électrodomestique et de produits magnétiques)

Le fer est également employé pour augmenter la densité des liquides de forage des puits de pétrole.

I.B.4.4 Effets biologiques et toxicité

Le Fer dans les eaux semble avoir un effet de stimulation sur la croissance algale vis à vis des poissons, la toxicité du fer dépend du pH et est reliée au dépôt d'hydroxyde ferrique sur les branchies.

Vis à vis des organismes inférieurs et microorganismes, la limite de toxicité est considérablement plus élevée et dans le plus défavorable des cas est de l'ordre de 80 mg /L.

Le Fer à une concentration de 0.52 mg/L cause la mort d'œufs de poissons incubés. Celle-ci résulterait d'une précipitation du fer sous forme d'oxydes sur la membrane de l'œuf [42].

Le fer est un oligo-élément indispensable à la vie et, de ce fait, il est indispensable dans le régime alimentaire de l'homme et des mammifères, l'Organisation Mondiale de la Santé recommande de ne pas dépasser 0.3 g/l, parce que ce n'est pas bon pour le système digestif [43]. La présence de fer à de trop fortes concentrations dans l'eau, si elle ne présente pas de problèmes de toxicité entraîne divers inconvénients : goût et odeur désagréables et plus particulièrement dans les systèmes de distribution d'eau, des dépôts dans les canalisations favorisant le développement de bactéries filamenteuses dont la présence peut être gênante dans certaines eaux à usage industriel .L'exposition chronique au Fer d'où l'inhalation des poussières risque une atteinte pulmonaire (sidérose).

La sidérose oculaire est une pathologie chronique grave pouvant aboutir à la perte de la vision de l'œil touché, elle survient lorsqu'un corps étranger contenant du Fer se retrouve dans l'œil ou à son contact [42, 44].

I.B.5 Généralités sur le cobalt (Co)

Dans l'Antiquité – en Perse, en Mésopotamie, en Égypte, en Chine, en Grèce, à Rome, des verres colorés en bleu par de l'oxyde de cobalt servaient à imiter le lapis-lazuli. On trouve du cobalt dans les verres de Venise les plus anciens. Au XVI^e siècle, en Bohême, on fabriqua le « saffre », puis le « smalt », utilisés en verrerie et en céramique. En 1705, Walchin prépara une encre sympathique à base de sels de cobalt et de bismuth. Le cobalt a été isolé en 1735 par le chimiste Suédois Georg Brandt et en 1745, il a démontré que le cobalt est la cause de la couleur bleue que le minerai de cobalt communique aux verres, alors que l'on attribuait précédemment celle-ci soit au bismuth, soit au fer et à l'arsenic

Le cobalt est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides. C'est un métal bleuâtre-blanc, brillant, très dur et inodore, avec des propriétés magnétiques.

Il existe de nombreux composés de cobalt, dont des sels organiques (Acétate ou naphtéate de cobalt), des sels inorganiques (chlorure, nitrate ou sulfate de cobalt) ou des complexes organométalliques, les principaux sont [45] :

- Chlorure de cobalt CoCl_2 (solide cristallisé)
- Nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (solide cristallisé)
- Oxyde de cobalt (CoO) (solide cristallisé)
- Sulfate de cobalt CoSO_4 (solide cristallisé)
- Sulfure de cobalt CoS (solide cristallisé)

I.B.5.1 Propriétés physico-chimiques du cobalt :

Tableau I-5 : propriétés physico-chimiques du cobalt

Nom	Cobalt
Symbole	Co
Numéro atomique	27
Poids atomique	58,9332
Valences	1, 2, 3, 4, 5
Point de fusion	1493°C
Point d'ébullition	3500°C
Densité	8,92
Tension de vapeur	Négligeable
Isotope naturel	59
Isotopes radioactifs	54 à 58, 60 à 64
Couleur	Blanc argenté, reflet gris bleu

I.B.5.2 Sources d'émission dans l'environnement :

Sources naturelles :

Le cobalt est une substance élémentaire qui n'est pas trouvée dans la nature sous forme de métal mais plutôt sous forme d'arséniures, de sulfures ou d'oxydes.

La carrolite ($\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{S}_4$), la cobaltite (CoAsS), la smaltite ($(\text{Co}, \text{Fe},\text{Ni})\text{As}_2$), la linnéite (Co_3S_4) l'érythrite ($\text{Co}(\text{AsO}_4)_2,8\text{H}_2\text{O}$) et l'hétérogénite sont quelques-uns de ces minéraux. On le trouve aussi dans certains minerais de cuivre, de nickel, d'argent, de plomb ou de fer, dont il est un sous-produit.

Dans la nature le cobalt représente environ 0,002 % de la croûte terrestre, c'est le 32^{ème} élément le plus abondant. La poussière entraînée par le vent, les éruptions volcaniques et les feux de forêts constituent les principales sources naturelles d'exposition. La contamination des eaux et des sols résulte du dépôt des particules atmosphériques provenant des diverses sources.

Le lessivage produit par les eaux de pluie lorsqu'elles traversent les sols ou les roches contenant du cobalt est également responsable de la contamination des eaux résurgentes.

Source anthropiques :

Les principales sources anthropiques sont :

- Les fumées des centrales thermiques et des incinérateurs ;
- Les échappements des véhicules à moteur thermique ;
- Les activités industrielles liées à l'extraction du minerai et aux processus d'élaboration du cobalt et de ses composés.

I.B.5.3 Utilisations et Sources d'Exposition :

Environ 75% de la consommation du cobalt est utilisé dans la production d'acier et d'alliages.

Il est employé [46].

- Dans la production d'alliages très résistants. On utilise l'alliage aluminium-nickel-cobalt dans la fabrication des aimants ;
- Dans l'industrie du métal dur ou des métaux frittés. Le mélange cobalt-carbure de tungstène est particulièrement résistant (dureté de 90% à 95% de celle du diamant). Il est employé pour fabriquer des dents de scies, foreuses, forets, mèches perceuses ;
- Dans l'industrie de la céramique et du verre les sels de cobalt sont employés pour la préparation des glaçures et des colorants ;
- Dans le cobaltage des métaux par électrolyse, ce qui les recouvre d'un brillant plus résistant que le nickel ;
- Dans le corps de certains outils comme matériau d'union avec leur extrémité de tungstène.
- Comme fertilisants agricoles et additifs alimentaires pour animaux.
- Dans l'industrie pharmaceutique pour la production de la vitamine B12.

Le meulage de prothèses chirurgicales et dentaires (alliage avec le nickel, le chrome et le molybdène) peut entraîner l'exposition au cobalt ainsi que le polissage des diamants à l'aide de disques composés de micro diamants dont le liant est le cobalt.

I.B.5.4 Risques toxicologiques :

En milieu de travail, l'exposition au cobalt se produit sous forme de particules telles que les poudres, poussières ou fumées, l'exposition aux particules de cobalt pur est rare mais peut survenir par exemple, lors du broyage, de la manutention, ou du mélange des poudres de cobalt utilisées pour fabriquer des métaux durs.

La VEMP de 0,02 mg/m³ peut être facilement atteinte dans l'air en milieu de travail si des manipulations ou des opérations mécaniques génèrent un nuage de poudres ou de poussières de cobalt ou d'un produit contenant du cobalt. La VEMP étant faible, elle peut être atteinte même si le cobalt n'est pas le constituant majoritaire du matériau ou du produit. La VEMP étant mille fois plus basse que la valeur de DIVS (20 mg/m³), un contrôle de la VEMP permet de prévenir l'atteinte de la valeur de DIVS [47].

I.B.5.5 Propriétés toxicologiques

Chez la population générale, les aliments et boissons représentent la source principale d'exposition au cobalt. Des traces de cobalt sont également présentes dans divers produits de ménage. Un atome de cobalt compose le noyau central et nécessaire de la vitamine B12, aussi appelée cyanocobalamine, molécule qui est une vitamine essentielle, sa carence peut causer de l'anémie.

Irritation et Corrosion : Exposition aux poussières : irritation possible des yeux (conjonctivite) et des voies respiratoires (possibilité d'œdème pulmonaire).

Effets aigus : Si ingéré ou inhalé (forte dose) : nausées, vomissements, diarrhée, douleurs épigastriques.

Effets chroniques : Maladie des "métaux durs" : possibilité de fibrose pulmonaire interstitielle diffuse ; polyglobulie ; possibilité de cardiomyopathie et d'altération de la fonction thyroïdienne.

Sensibilisation : Le cobalt est un allergène reconnu comme causant de l'asthme et une dermatite de contact chez les travailleurs exposés au cobalt seulement ou avec le cobalt en association avec d'autres métaux (poussières de métaux durs).

Effets cancérigènes : Outre le cobalt métal , le sulfate de cobalt, le chlorure de cobalt, l'oxyde de cobalt et le sulfure de cobalt sont les principales formes toxiques de cobalt. Seules deux de ces formes toxiques ont été classées par l'Union Européenne pour leurs effets cancérigènes[49].



Chapitre II :

Mise en œuvre expérimentale

Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, le matériel ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour le suivi de l'extraction à savoir : la spectroscopie d'absorption atomique à flamme (SAAF) et la spectrophotométrie ultraviolet/visible. Enfin, nous détaillerons la procédure expérimentale utilisée concernant l'extraction des ions métalliques par les MLEs.

II.1. Présentation du matériel

II.1.1. Produits chimiques

II.1.1.1. Les surfactants

Trois surfactants non ioniques ont été utilisés dans ce travail

A. Le tween 80

Le nom chimique du Tween 80 est le Polysorbate 80. C'est un tensio-actif hydrophile biodégradable de HLB=15, sa masse molaire est égale à 1310 g/mol et sa viscosité varie de 300 à 500 Cp.

Il est fourni par VWR international prolabo. Sa structure chimique est donnée ci-dessous :

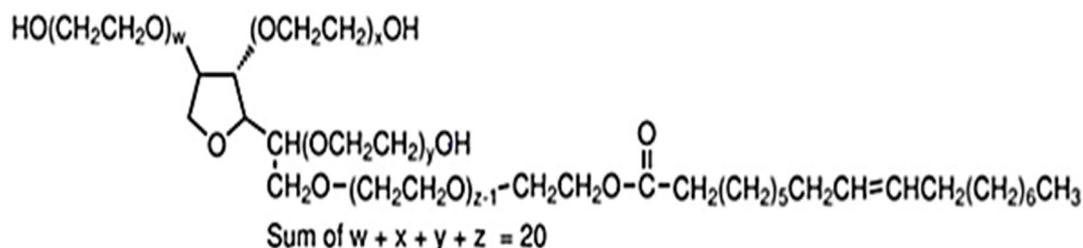


Figure II-1 : Structure chimique du Tween 80.

B. Le Span 80

Le Sorbitane monooléate (Span 80) est fourni par la société Sigma Aldrich. C'est un surfactant de type ester, d'une viscosité élevée (100 cP à 25°C), d'un caractère lipophile, la valeur de son HLB est égale à 4,3 ; sa masse moléculaire est égale à 428g/mole [50]. Sa structure chimique est donnée comme suit :

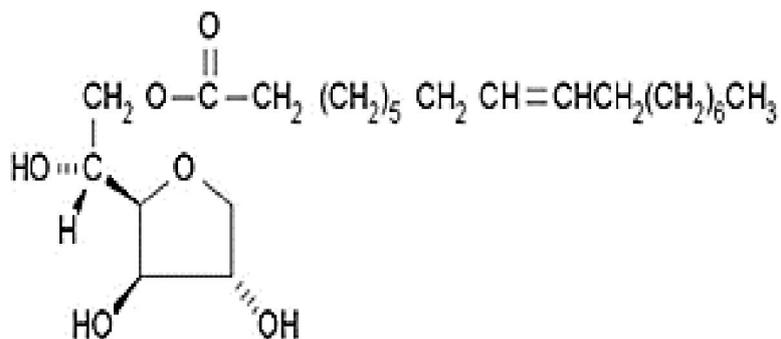


Figure II-2 : Structure chimique du Span80.

C. Le PGPR

Le PolyGlycérol PolyRicinoleate (PGPR) a été choisi comme émulsifiant dans cette étude, fourni par la société Brenntag AG. Le PGPR est un polymère formé de chaînes de glycérol auxquelles sont reliées des molécules d'acides ricinoléiques. C'est un tensioactif qui permet d'abaisser fortement et rapidement la tension superficielle de l'eau. Son HLB est égal à 3[51]. Sa structure chimique est donnée ci-dessous :

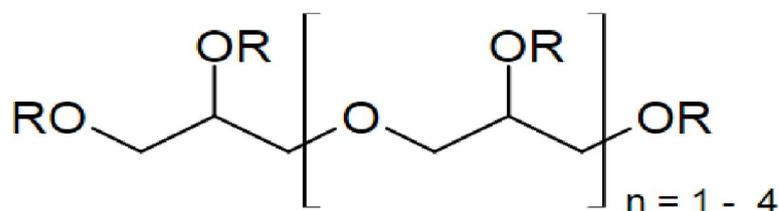


Figure II-3 : Structure chimique du PGPR

II.1.1.2. L'extractant TOPO

L'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) est un solide sous forme de poudre blanchâtre, il fait partie de la famille des extractants phosphorés neutres. Ce composé est très peu soluble dans l'eau [51,52]. Sa structure chimique est la suivante :

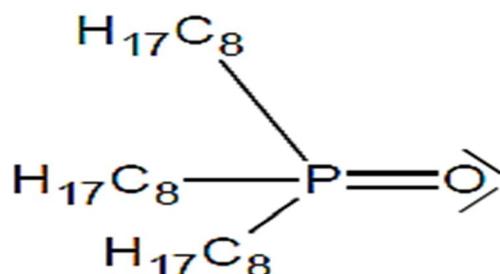


Figure II-4 : Structure du TOPO

Et ses principales propriétés physiques sont consignées dans le tableau II.1

Tableau II.1 : Quelques propriétés physiques du TOPO [53]

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

Le TOPO est un extractant solvatant neutre et une base au sens de Lewis. Cette molécule possède une partie lipophile due aux chaînes octyles et une partie polaire grâce au groupement oxyde de phosphine.

Le TOPO utilisé dans cette étude est un produit fourni par AVACADO à **98%** de pureté.

I.1.1.3. Le solvant

L'**huile de tournesol** a été choisie comme solvant pour la préparation de l'émulsion. C'est une huile végétale 'fleural' (100% tournesol) commercialisée par la société agro-industrie Cevital. Elle est pure, légère extraite de graines de tournesol donc d'une bio-source.

Cette huile est composée de 98% de triesters d'acides gras, les 2% restants sont, entre autres, des stérols et du tocophérol.

La composition en acides gras de l'huile de tournesol que nous avons utilisé est la suivante (en % massique) :

67% d'acide linoléique ;

19,7% d'acide oléique ;

6% d'acide palmitique ;

5% d'acide stéarique ;

2,3% d'autres acides.

Sa température de fusion est de -15°C , sa viscosité est comprise entre 55 et 61 cP.

I.1.1.4. Acides et bases

Pour ajuster le pH des solutions, nous avons utilisé l'acide chlorhydrique (HCl) 37,5%, de densité égale à 1,19, l'acide sulfurique (H_2SO_4) de densité 1,84 et de pureté égale à 98% et la soude NaOH (0.5M)

I.1.1.5. Chlorure de cobalt (II)

Le chlorure de cobalt utilisé est sous la forme hexahydratée ($\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$). Cette forme hexahydratée est violette.

Il est fourni par OSI

Masse molaire : 237,93 g/mol

I.1.1.6. Chlorure de fer(III)

Le chlorure de fer utilisé est sous la forme hexahydratée $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}, 2\text{H}_2\text{O}$. Cette forme hexahydratée est jaune.

Il est fourni par PROLABO

Masse molaire : 270,30 g/mol

Pureté : 98%

I.1.1.7. Chromate de potassium

Le chromate de potassium (K_2CrO_4) est un sel de couleur jaune, fourni par ACROS ORGANICS, de masse molaire égale à 194,2 g/mol

I.1.1.8. Carbonate de sodium

Le carbonate de sodium ($Na_2CO_3, 10H_2O$) que nous avons utilisé est un sel de l'acide carbonique appelé par fois cristaux de soude hydraté 10 fois.

Il est fourni par Prolabo.

II.1.2. Matériels

Nous avons utilisé une balance analytique électronique, un pH-mètre, un agitateur Ultra-Turrax et enfin un agitateur magnétique.

II.1.2.1. L'agitateur Ultra-Turrax

L'appareil Ultra-Turrax T25 digital de marque IKA est un instrument de dispersion et d'homogénéisation pour la préparation de solutions, de suspensions et d'émulsions de volumes pouvant aller jusqu'à 2L. Il permet de faire varier la vitesse d'agitation de 3400 à 24 000 tours par minute et la puissance électrique de l'appareil, qui est de 300W, est suffisante pour maintenir une vitesse de rotation du rotor constante même quand la viscosité du liquide est importante.

Pour la préparation de l'émulsion, nous avons utilisé cet agitateur en fixant une vitesse égale à 5000 tr/mn pendant 20 mn de telle manière à avoir une émulsion stable.



Figure II-5 : L'agitateur Ultra-Turrax.

II.1.2.2. L'agitateur magnétique

Dans ce travail, nous avons utilisé, lors de l'extraction, un agitateur pour un mélange radial de type plaque, multiposte, fourni par H+P Labortechnik.



Figure II-6 : L'agitateur magnétique.

II.1.2.3. Le pH-mètre

La mesure de pH est effectuée à l'aide d'un pH-mètre modèle HANNA instruments, pH 211.



Figure II-7 : pH-mètre.

II.1.2.4. Spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme (SAAF)

Principe

La SAAF est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état E_0 peut absorber des photons d'énergie $h\nu$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser. En SAAF, le phénomène d'absorption est détecté lorsque la radiation caractéristique d'un élément traverse un nuage de

vapeur atomique du même élément. Le spectromètre comporte une source lumineuse qui émet un rayonnement à une longueur d'onde spécifique de l'élément à analyser.

La solution à analyser est aspirée par effet venturi via un nébuliseur qui projette en fines gouttelettes la solution dans le brûleur, dont la flamme très chaude sert d'atomiseur. Les atomes excités par la source absorbent son énergie. La dispersion du signal est répercutée via des systèmes optiques puis détectée et amplifiée. On mesure une absorbance.

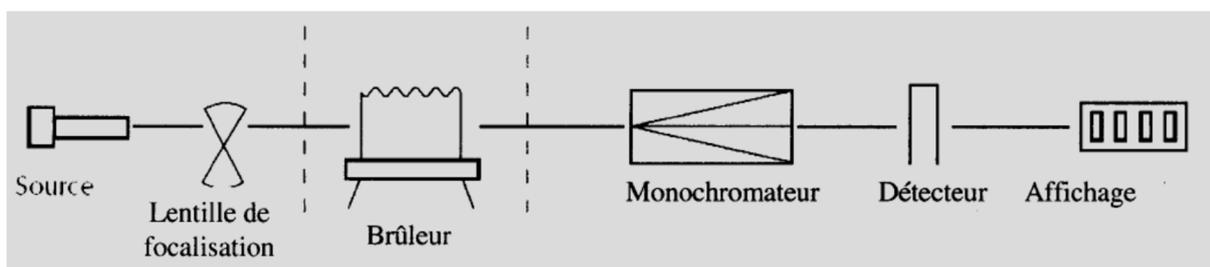


Figure II-8 : Schéma de principe de fonctionnement de la SAAF.

L'intensité de l'absorption atomique qui est proportionnelle au nombre d'éléments atomisés et excités, répond à la loi de Beer-Lambert selon laquelle :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon l C$$

Avec :

- I_0 et I : intensités de la lumière incidente et de la lumière transmise,
- A : absorbance
- ϵ : le coefficient d'absorption molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
- l : la largeur de cuve en cm
- c : la concentration de la solution en mol/L [54].

Dans cette étude, les mesures de la SAAF ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type ASC-6000 SHMADZU. Le passage de l'absorbance à la concentration des solutions analysées est réalisé à l'aide de la courbe d'étalonnage établie à partir d'étalons de concentrations fixées dans le domaine d'application de la loi de Beer-Lambert.

II.1.2.5. Spectrophotomètre UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre.

La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique DO_λ est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire ϵ_λ et de la longueur du trajet optique ℓ , [55].

$$DO_\lambda = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_\lambda \ell C \quad \text{où } \frac{I}{I_0} \text{ est la transmittance de la solution.}$$

Dans cette étude, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type SAFAS Monaco à une longueur d'onde de 542 nm correspondant au maximum d'absorbance du complexe chrome hexavalant-diphénylcarbazine. Le passage de l'absorbance à la concentration des solutions analysées est réalisé à l'aide de la courbe d'étalonnage établie à partir d'étalons de concentrations fixées dans le domaine d'application de la loi de Beer-Lambert.

II.2. Mode opératoire et méthode d'analyse

II.2.1. Préparation des solutions

A. Phase aqueuse interne

Dans une fiole de 250 ml, nous avons dissous 35,76 g de carbonate de sodium dans l'eau distillée pour avoir une solution de 0,5 M.

B. Phase aqueuse externe

Les solutions mères des différents métaux lourds étudiés ont été préparées dans des fioles de 250 ml pour une concentration de 50 ppm en métal concerné, C'est à partir de ces solutions, que toutes les autres solutions de plus faibles concentrations sont préparées par simples

dilutions à condition d'ajuster le pH à chaque fois.

C. Phase organique

Dans une fiole de 100ml, nous avons préparé un mélange composé de :

- 4% en extractant (TOPO) ;
- 5% en surfactants (1% Tween 80, 4% PGPR) ;
- 91% en solvant (huile de tournesol),

Cette solution a été mise sous agitation magnétique jusqu'à dissolution totale du TOPO et homogénéisation de la solution.

II.2.2. Préparation de l'émulsion

Dans un bécher de 10 ml, un mélange de 10 ml de la phase organique et 3 ml de la phase interne (carbonate de sodium à 0.5M) est porté sous une forte agitation (5000 tr/min) pendant 20 min en utilisant l'agitateur Ultra-Turrax.

II.2.3. Procédure d'extraction

Une fois l'émulsion préparée, nous passons à l'extraction.

Dans des béchers de 50 ml, contenant 10ml de la phase externe, à la concentration désirée, on ajoute l'émulsion et l'ensemble est porté sous agitation modérée en utilisant l'agitateur magnétique, dans un intervalle de temps [5-35] min.

A la fin de l'extraction, la phase externe est séparée et récupérée à l'aide d'une seringue, puis nous procédons à l'analyse de ces échantillons par :

- Un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme SAAF pour Fe(III).
- Un spectrophotomètre UV-visible pour Cr(VI).



Chapitre III :
Résultats et discussions

Chapitre III : résultats et discussions

Dans ce chapitre nous présentons en premier lieu, les résultats relatifs à l'étude classique des effets de quelques paramètres physico-chimiques sur l'extraction du chrome hexavalent par la membrane liquide émulsionnée formulée, Cette membrane a été préparée à la température ambiante et dans des conditions opératoires (déjà optimisées) [56] conduisant à une émulsion E/H stable.

En second lieu on présentera les résultats de l'optimisation de quelques paramètres physico-chimiques sur l'extraction du fer III par le même type de membrane. Les résultats de l'étude de l'extraction sélective d'un mélange Cr(VI) et Fe(III) dans leurs conditions optimales respectives, seront donnés en troisième partie.

On finira par les résultats relatifs à l'extraction de mélanges de trois métaux (Chrome, Fer, Cobalt) puis de huit métaux (Chrome, Fer, Cobalt, Plomb, Cuivre, Nickel, zinc, Cadmium) dans les conditions optimisées.

III.1 Extraction du chrome(VI) par la MLE

III.1.1 Influence du pH de la phase externe

Le pH de la phase externe est un paramètre important dans la procédure d'extraction du soluté particulièrement, dans le cas du transport facilité.

Cela est dû au fait que le pH de la phase d'alimentation a généralement une influence sur la distribution relative des différentes espèces de ce métal ce qui affecte le mécanisme de la complexation-décomplexation.

Pour étudier l'influence du pH sur la cinétique d'extraction du Chrome avec la MLE préparée, nous avons pris des valeurs de pH de : 0,5-1-2-3-5-7

Les rendements d'extraction du Cr(VI) en fonction du pH sont représentés graphiquement sur la figure III.1

On distingue trois zones : pour un pH allant de 0,5 à 1, le rendement d'extraction augmente jusqu'à une valeur optimale, soit 99,51%. Pour un pH allant de 1 à 3, le rendement chute brusquement et au-delà de 3, il n'y a pratiquement plus d'extraction perceptible. L'extraction du Cr(VI) en utilisant le TOPO est donc optimale pour une valeur de pH=1.

Sur la base de ces résultats, et tenant compte de la distribution des espèces chromates en fonction du pH et de la concentration en Cr(VI) (figure I.11), nous pouvons conclure que le transport du Cr(VI), est effectué selon un mécanisme d'association d'une paire d'ions (H^+ , $HCrO_4^-$) avec le TOPO, selon le mécanisme réactionnel donné par l'équation suivante :

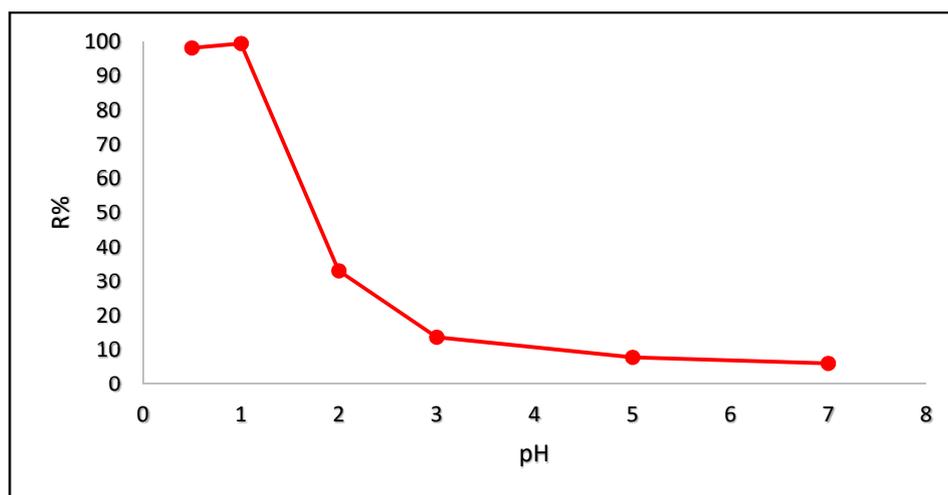
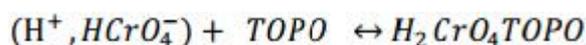


Figure III.1: Variation du rendement d'extraction en fonction du pH.

III.1.2 Influence du temps d'agitation

Un des paramètres les plus importants pour le procédé d'extraction par MLE est le temps d'agitation, Pour déterminer le temps pour lequel l'extraction du Cr(VI) atteint son optimum, nous avons suivi l'évolution du rendement d'extraction du Cr(VI) en fonction du temps, en opérant avec les mêmes solutions et aux pH optimisé (pH = 1).

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.2

On remarque que le taux d'extraction augmente avec le temps de contact avec la phase membranaire, il atteint 99.51% à $t = 20$ min. Au-delà de ce temps, le rendement augmente de manière non-significative et forme presque un palier. Cela nous montre que la MLE reste stable au-delà du temps optimal de l'extraction.

Un temps de vingt minutes est donc suffisant pour atteindre l'équilibre d'extraction des ions métalliques du chrome.

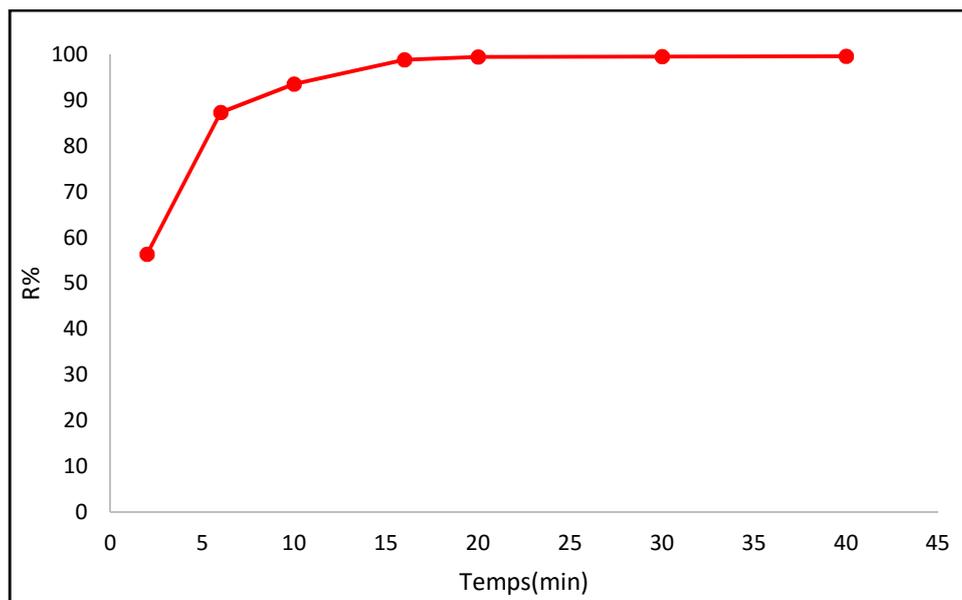


Figure III.2 : Variation du taux d'extraction du chrome (VI) par MLE en fonction du temps d'agitation

III.1.3 Influence de la concentration initiale en Chrome(VI)

La concentration initiale des métaux est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que ce paramètre est souvent étudié dans les procédés d'extraction et de récupération.

Dans ce travail, nous avons examiné l'influence de la concentration initiale en chrome(VI) dans la phase externe sur l'efficacité de son extraction pour des concentrations allant de 2 ppm à 50 ppm à un pH=1 avec un temps d'agitation de 20 min, (figure III.3).

Nous constatons que le rendement de l'extraction n'a pas un lien direct avec la concentration en chrome(VI) dans la phase externe pour les concentrations étudiées. Le rendement baisse de 98,86 % à 90 % environ quand on passe de la plus faible à la plus forte concentration (2 à 50 ppm). Cela peut être expliqué par la quantité de TOPO utilisée qui révèle être suffisante pour transporter la totalité des ions Cr (VI), même à la concentration la plus élevée.

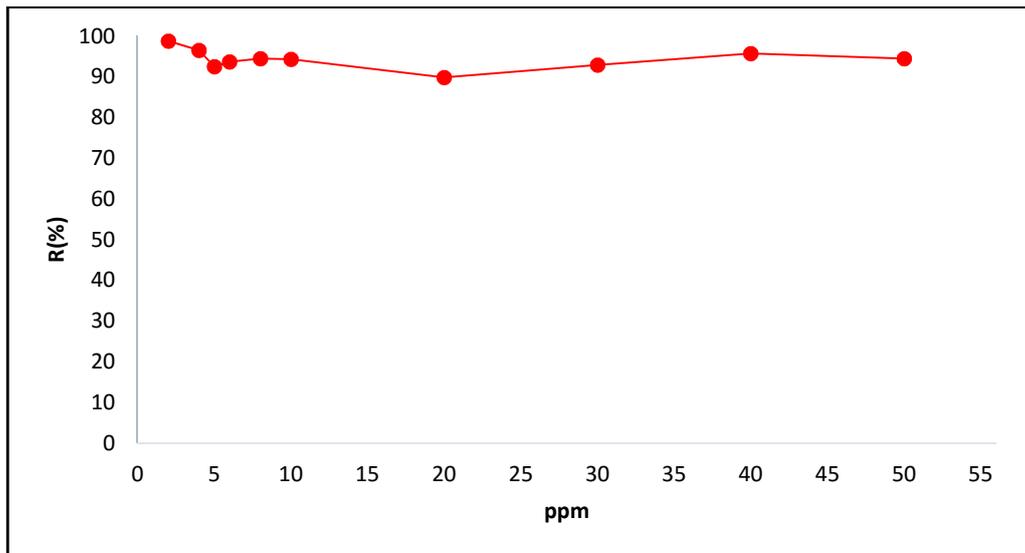


Figure III.3 : Evolution du rendement d'extraction du Cr (VI) en fonction de sa concentration.

III.2 Extraction du Fer(III) par la MLE

Un volume de phase aqueuse externe contenant les ions Fe (III) est mis en contact avec l'émulsion E/H, Cette dernière est préparée avec un mélange de 10 ml de la phase organique (91% huile de tournesol, 4% TOPO, 4% PGPR, 1% Tween 80) et 3 ml de la phase interne (carbonate de sodium à 0.5M). Et les paramètres étudiés sont : le pH, le temps d'agitation, la concentration en Fe (III), la vitesse d'agitation, la nature de la phase interne, la concentration de la phase interne, le type de surfactant, le rapport des volumes (émulsion/phase externe).

III.2.1 Influence du pH de la phase externe

La capacité et le taux d'extraction du fer(III) par membrane liquide émulsionnée dépend de nombreux facteurs et essentiellement du pH de la phase d'alimentation. Nous avons donc trouvé judicieux d'étudier au départ l'effet du pH de la phase externe sur le rendement de l'extraction, un intervalle de pH allant de 1 à 8.

La courbe donnant la variation du pourcentage du fer éliminé en solution en fonction du pH est donnée dans la figure III.4

On remarque que le taux d'extraction augmente progressivement pour un pH allant de 1 à 6 jusqu'à atteindre une valeur maximale de 85,39% à pH=6, puis le rendement décline rapidement entre les pH 6 et 8. Ceci peut s'expliquer par rapport au diagramme de spéciation du fer en fonction du pH et de la concentration totale en Fe(III)



Figure III.4 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction du pH.

III.2.2 Influence du temps d'agitation :

L'objectif ici est de mettre en évidence l'influence de la durée d'agitation sur l'évolution du rendement d'extraction du fer(III) par MLE, Pour cela nous avons varié le temps d'agitation entre 0 et 35 minutes.

Nous remarquons une augmentation progressive du taux d'extraction durant les vingt premières minutes d'agitation ou il atteint environ 65%. Au-delà de ce temps, il n'y a plus de changement significatif du rendement d'extraction (autour de 67%). Cela nous montre que la MLE reste stable au-delà du temps optimal de l'extraction, qui est de 20 minutes.

Les résultats obtenus montrent que l'équilibre est atteint au bout de 20mn, il s'agit donc d'une cinétique assez rapide.

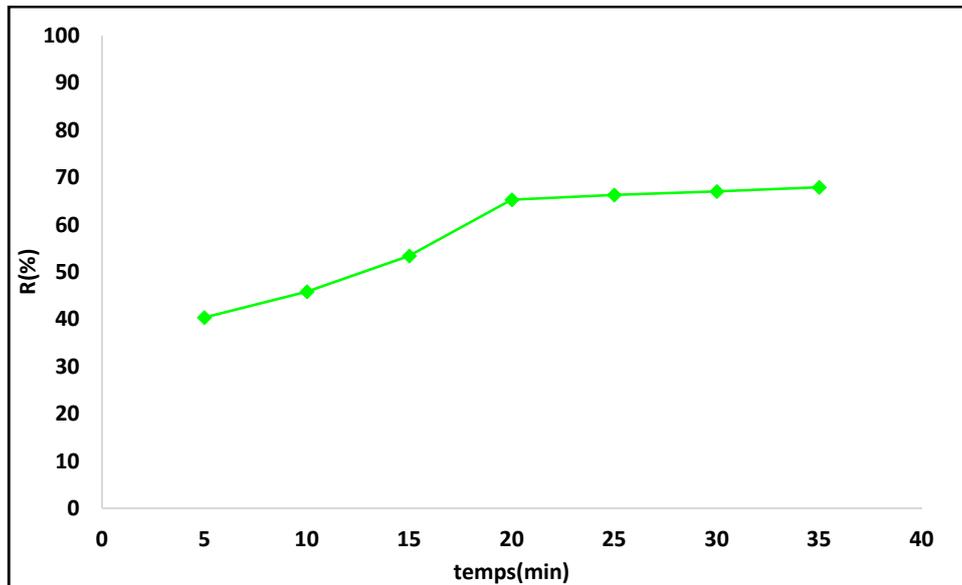


Figure III.5 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction du temps d'agitation

III.2.3 Influence de la concentration initiale en Fer(III)

Afin de définir l'influence de la concentration initiale en Fe(III) sur l'efficacité de son extraction, nous avons préparé des solutions (phase externe) avec des concentrations allant de 5 à 50 ppm, Les résultats du taux d'extraction sont représentés sur la figure III.6

Nous constatons que l'efficacité d'extraction diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale, ceci peut être expliqué par le fait qu'à faible concentration initiale, tout le soluté diffusant à l'intérieur du globule de l'émulsion subit rapidement un stripping par le réactif contenu dans les gouttelettes de la phase interne.

Cependant, pour des concentrations initiales importantes, le réactif contenu dans les gouttelettes de la région périphériques est rapidement épuisé par le soluté. Donc le reste du soluté doit pénétrer profondément à l'intérieur du globule avant son stripping.

Autrement dit une augmentation de la concentration du soluté correspond à une augmentation de la longueur de son trajet de diffusion dans le globule. Ce qui confirme le constat de Chakraborty et Datta [57] qui ont montré que l'extraction par (MLE) est plus efficace pour des faibles concentrations.

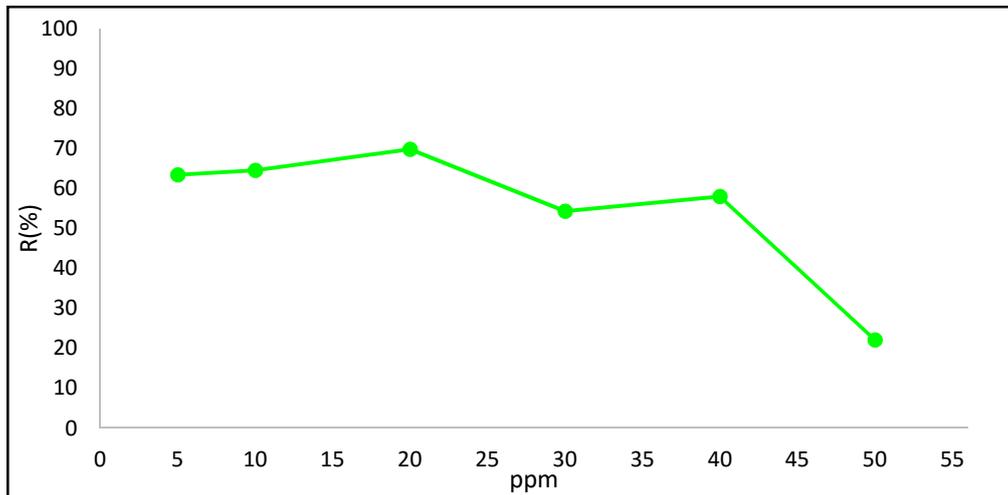


Figure III.6 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction de sa concentration initiale

III.2.4 Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle majeur dans la cinétique d'extraction. L'effet de ce paramètre a été étudié pour une gamme de vitesse d'agitation comprise entre 150 et 500 tr/min. Notons que la formulation et tous les autres paramètres opératoires sont gardés constants. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III.7

Nous remarquons qu'une augmentation de la vitesse d'agitation de 150 à 350 tr/min améliore la cinétique et l'efficacité d'extraction. Pour une vitesse d'agitation égale à 400 tr/min, le rendement d'extraction du fer atteint un optimum ($R = 61,94\%$) et forme un palier à partir de ce point ce qui prouve que l'émulsion est stable même au-delà de 400tr/min.

Plusieurs études ont montré que l'efficacité d'extraction par MLE augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation [58,59], puisque cela réduit les dimensions des gouttelettes d'émulsion ce qui engendre ainsi une surface de transfert très importante.

Cependant, si la vitesse d'agitation dépasse une certaine limite, les gouttelettes internes deviennent instables, conduisant ainsi à la rupture de la membrane et la fuite de la phase interne, par conséquent, la vitesse d'extraction diminue [60].

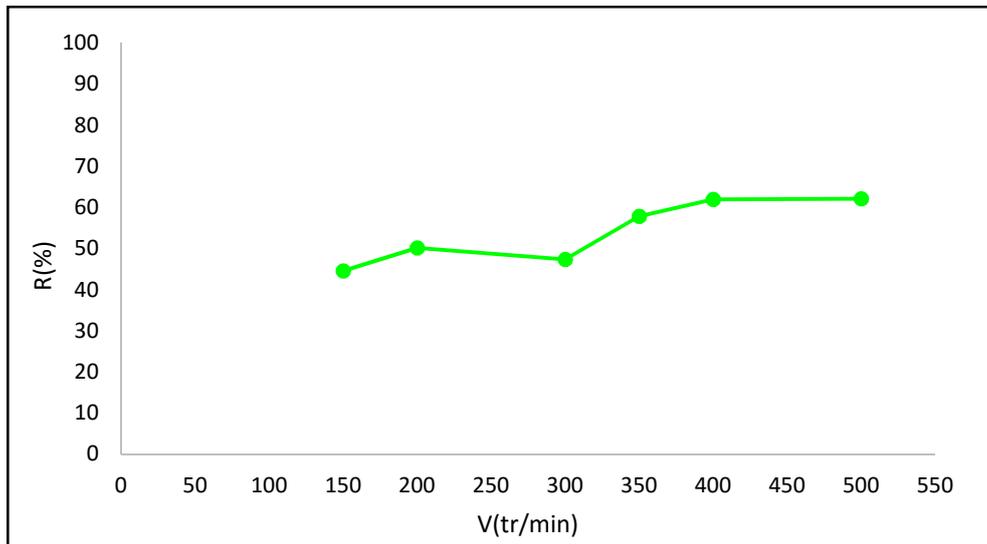


Figure III.7 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction de la vitesse d'agitation

III.2.5 Influence de la nature de phase interne

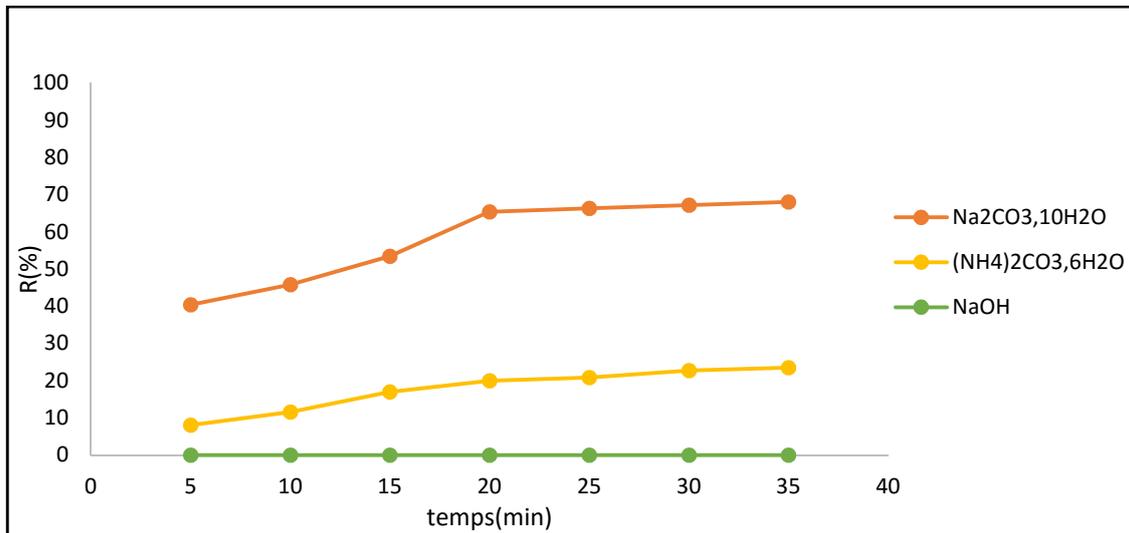
La sélection de la phase interne constitue un facteur clé dans l'efficacité de l'extraction par MLE, il est donc important d'étudier l'influence de la nature de la phase interne dans laquelle les ions métalliques du fer(III) seront incarcérés, [61].

Pour cela, trois solutions ont été utilisées pour l'extraction du Fe(III) par la technique de MLE ; le carbonate de sodium, carbonate d'ammonium et L'hydroxyde de sodium à 0,5 M.

Les résultats obtenus sont portés dans la figure III.8.

Ces résultats montrent que pour les différentes solutions de la phase interne préparées, la meilleure efficacité d'extraction du Fer(III) est obtenue en utilisant le carbonate de sodium 0.5M.

L'hydroxyde de sodium ne donne aucun résultat pour l'extraction du fer, l'utilisation de carbonate d'ammonium montre une légère amélioration de la cinétique et de l'efficacité d'extraction, mais ça reste insuffisant et négligeable par rapport aux résultats du carbonate de sodium. Pour cela, le carbonate de sodium a été choisi pour le reste des expériences.



La Figure III.8 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction de la nature de phase interne

III.2.6 Influence de la concentration de la phase interne

On a procédé à la variation de la concentration de la phase interne après l'optimisation de sa nature. Différentes concentrations en carbonate de sodium allant de 0,1 à 1M ont été testées dans l'extraction du Fe(III).

Les résultats relatifs à l'influence de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de l'extraction du Fe(III) par MLE est donnée sur la figure, III .9

Nous constatons que le meilleur rendement d'extraction du Fe(III) est obtenu en utilisant une concentration de 0,5 M.

Par conséquent, en tenant compte de ces résultats, une concentration de 0,5M en carbonate de sodium a été retenue comme phase interne pour la suite de notre étude.

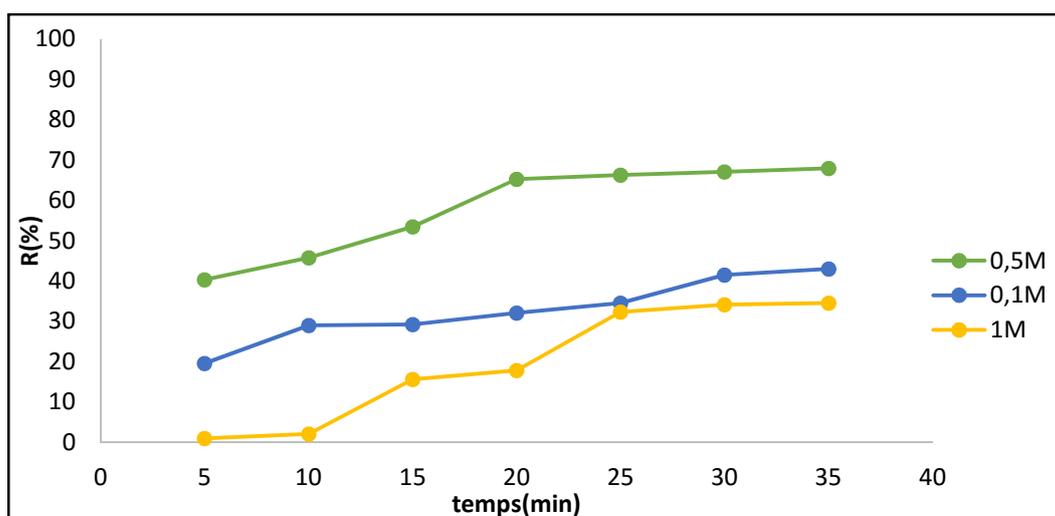


Figure III.9 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction de la concentration de la phase interne

III.2.7 Influence du type de surfactant

Dans un système de MLE, le tensioactif ajouté, comme émulsifiant affecte directement la stabilité de l'émulsion.

L'effet de ce paramètre a été étudié en utilisant deux types de tensioactifs le Span 80(4%) et le PGPR (4%). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III.10

La courbe donnant l'évolution du rendement d'extraction en fonction du temps en utilisant le PGPR nous permet de distinguer deux zones : pour un temps allant de 5 à 20 mn, le rendement d'extraction augmente jusqu'à une valeur optimale de 65,78%. Au-delà de 20 mn, le rendement reste constant. Cela signifie qu'il n'y a pas eu de rupture de la MLE, donc le PGPR est un bon émulsifiant pour garantir la stabilité de l'émulsion.

Les résultats de l'extraction du fer (Fe) par MLE formulée avec le Span80 montrent que le rendement maximal atteint est de 11,97% ; ce dernier reste très insuffisant pour considérer que le procédé est rentable, on estime donc que le Span80 n'est pas adéquat pour la formulation de ce type d'émulsion.

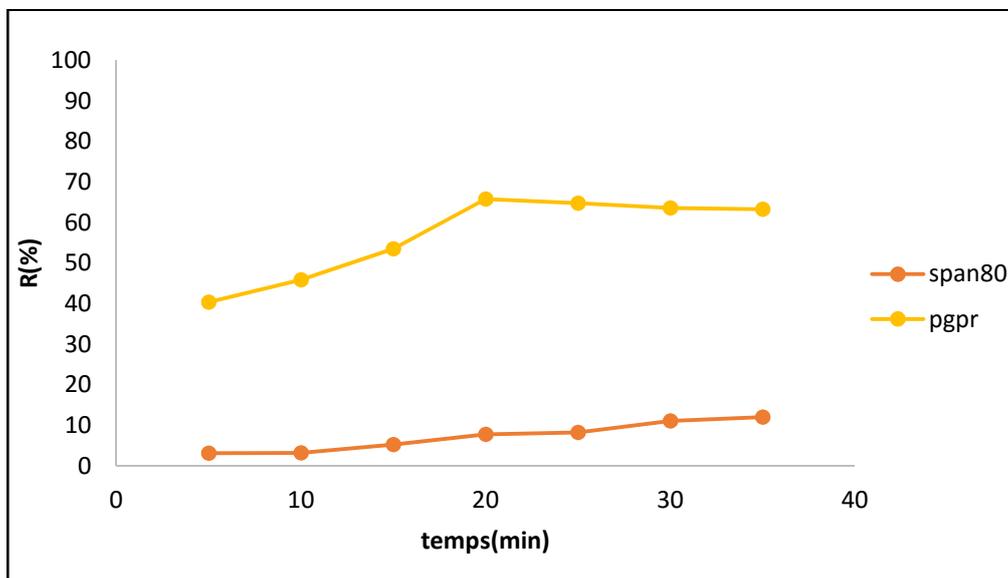


Figure III.10 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction du type de tensioactif

III.2.8 Influence du rapport des volumes (émulsion / phase. Externe)

Le rapport de traitement est défini comme étant le rapport volumique de l'émulsion sur la phase d'alimentation à traiter. Ce rapport joue un rôle très important dans le contrôle du transfert de matière à travers la membrane [62].

Des expériences ont été effectuées pour étudier l'effet de ce rapport sur l'extraction du Fe(III). Nous avons testé les rapports des volumes suivants : 0.5/10, 1 /10, 2/10, 3/10. Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure III.11

Les résultats obtenus montrent que l'accroissement du rapport de traitement améliore la cinétique de l'extraction. Les résultats expliquent bien que plus le volume d'émulsion augmente, plus le taux d'extraction n'est grand. De même qu'un grand volume d'émulsion est en faveur de la formation d'un grand nombre de globules par unité de volume de la phase externe, offrant une grande surface d'échange entre la phase aqueuse et les globules de l'émulsion entraînant un meilleur transfert du soluté vers la phase organique.

Les faibles rapports de traitement donnent des petits volumes d'émulsion pour extraire le soluté, ce qui est souhaitable d'un point de vue économique et pour assurer un maximum d'enrichissement [63]. Par conséquent, afin d'assurer une bonne dispersion d'émulsion dans la phase d'alimentation, un rapport de volume d'émulsion à la solution externe d'alimentation de 2/10 a été choisi comme meilleur rapport de traitement.

De plus à partir de cette valeur, on remarque que le rendement d'extraction reste plus ou moins stable, donc la membrane est saturée.

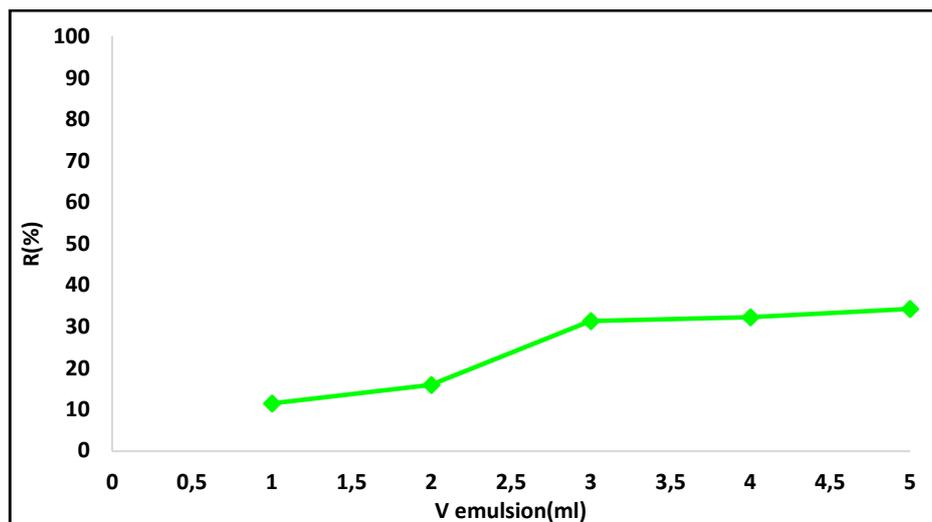


Figure III.11 : Variation du taux d'extraction du Fe (III) en fonction du rapport volumique (émulsion/phase externe)

III.3 Extraction des ions Co (II) par MLE

Les ions Co (II) peuvent se trouver en mélange avec des ions de Chrome et de Fer. Pour cela nous avons examiné l'extraction des ions Co (II) seule par MLE avant d'aller vers l'étude de l'extraction des mélanges avec les autres ions.

III.3.1 Effet du pH sur l'extraction du cobalt

Pour étudier l'influence du pH sur l'extraction des ions Co (II) de concentration égale à 20 ppm avec la MLE préparée, nous avons pris des valeurs de pH de : 1, 4, 6, 8.

Les rendements d'extraction en fonction du pH pour le métal étudié sont représentés graphiquement sur la figure III.12

Nous constatons qu'à pH =4 le rendement maximal est atteint ; ce dernier qui est de 6% reste très insuffisant pour considérer que le procédé est rentable, on estime donc que le cobalt n'est pas extractible par cette MLE.

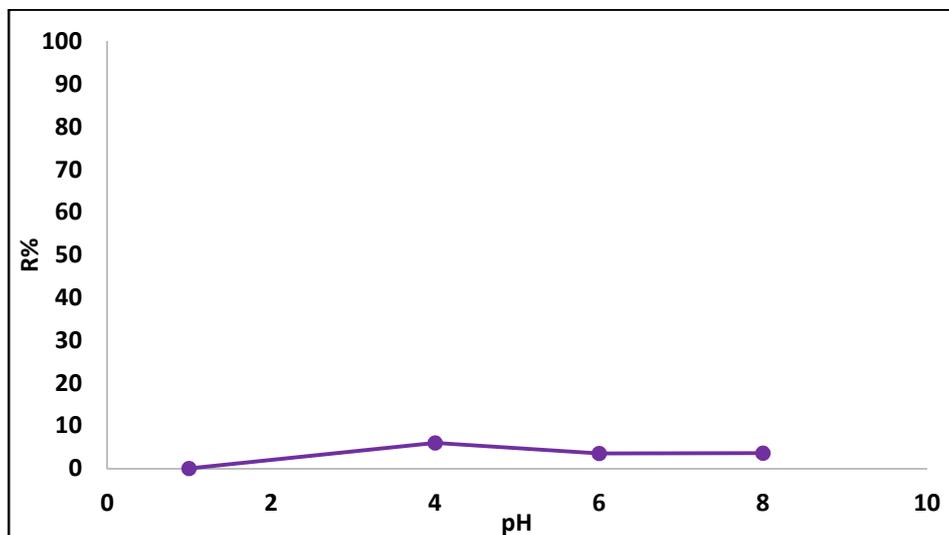


Figure III.12 : Variation du taux d'extraction du Co (II) en fonction du pH

III.4 Etude de la sélectivité de la MLE dans l'extraction des ions Fe (III) et Cr(VI) se trouvant en mélange

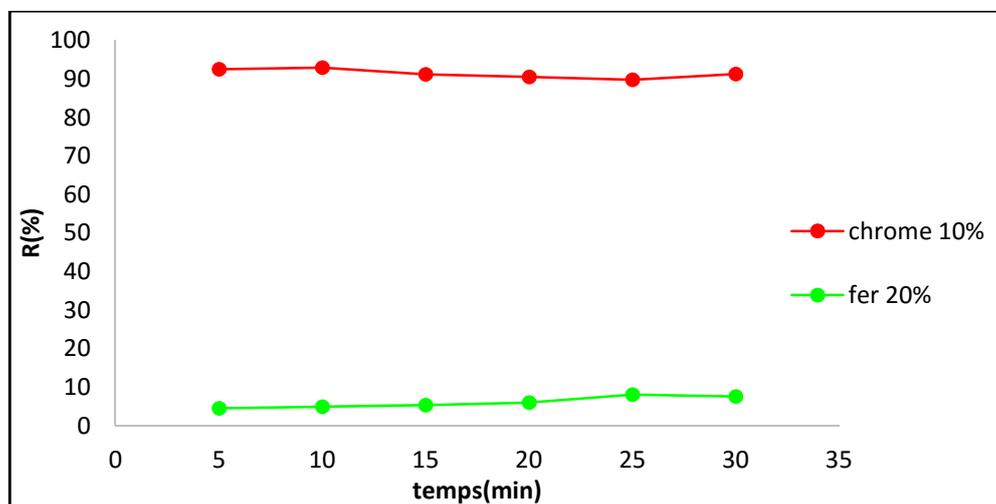
L'étude de la séparation des ions du Fe(III) et du Cr(VI) est réalisée à partir de mélanges à des proportions différentes en fer et en chrome et aux pH optimaux. Nous avons donc :

III.4.1 Etude de la Séparation du chrome et du fer à pH 1 :

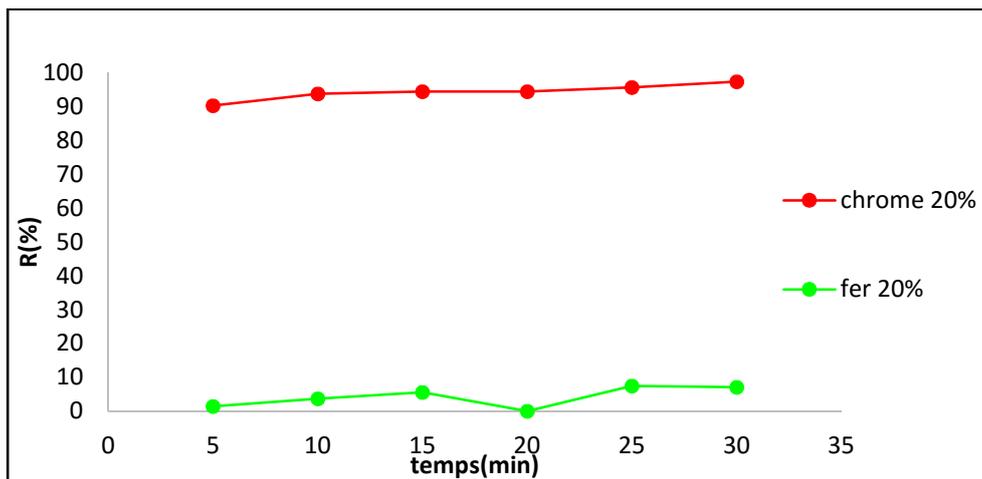
Cette expérience de séparation du Cr (VI) et du Fe (III) est faite sur la base de pH optimal d'extraction des ions Cr (VI) décrit précédemment, et en variant la concentration du mélange (Cr/Fe) comme suit : (10/20), (20/20), (50/20) et (20/50). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.13 (a, b, c et d)

Ces résultats montrent bien, que l'extraction du chrome à partir du mélange (Cr/Fe) est avantagée par rapport au Fer. Cela confirme les résultats précédents.

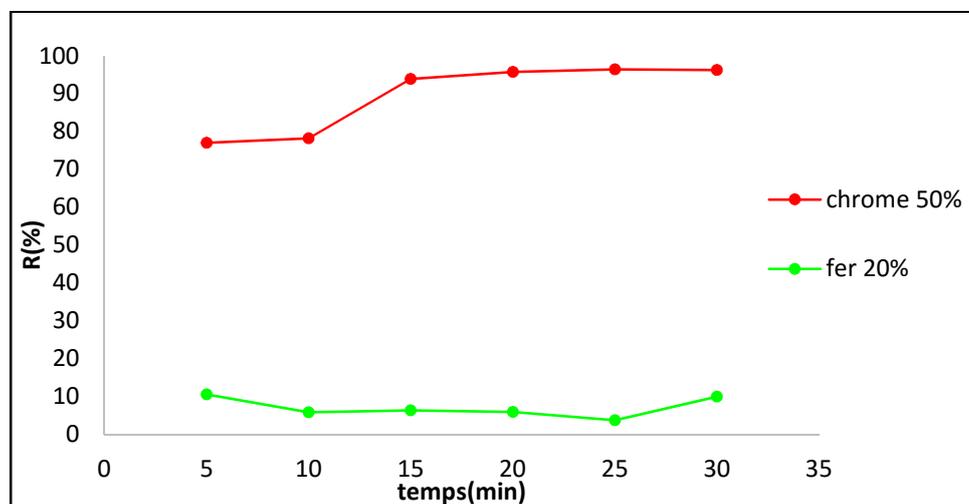
La MLE est dans ce cas sélective pour l'extraction du Cr (VI). Nous pouvons parler d'une bonne séparation des deux ions.



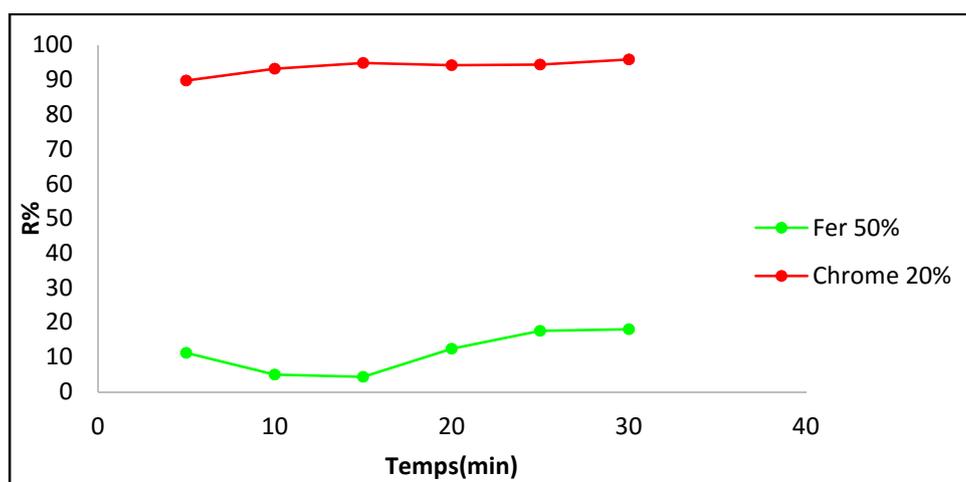
(a)



(b)



(c)



(d)

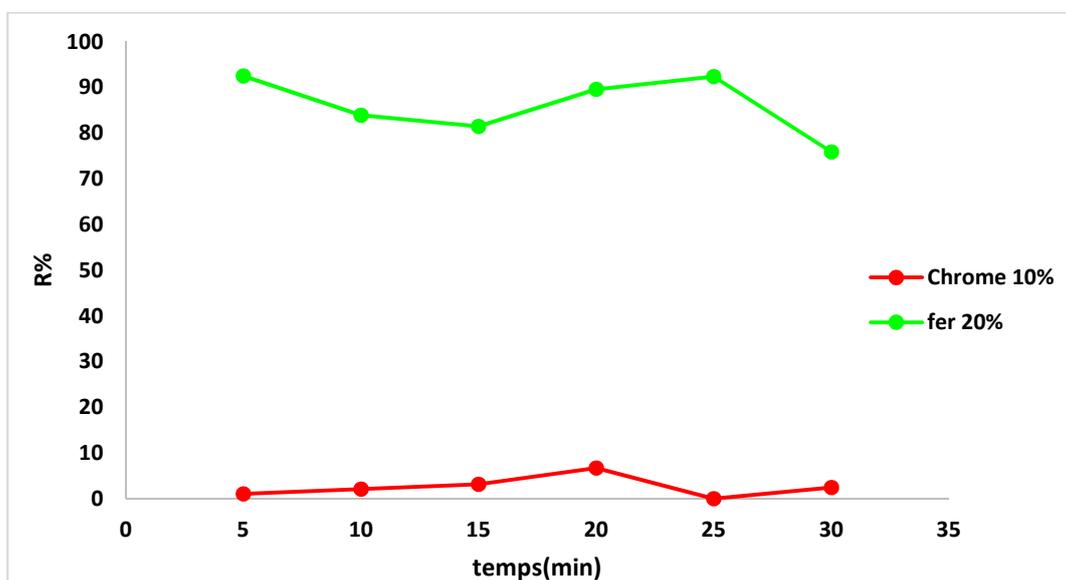
Figure III.13 : Evolution du taux d'extraction du mélange (Cr/Fe) à pH1 en fonction du temps pour différents rapports en pourcentage (Cr/Fe).

III.4.2 Etude de la Séparation du chrome et du fer à pH 6 :

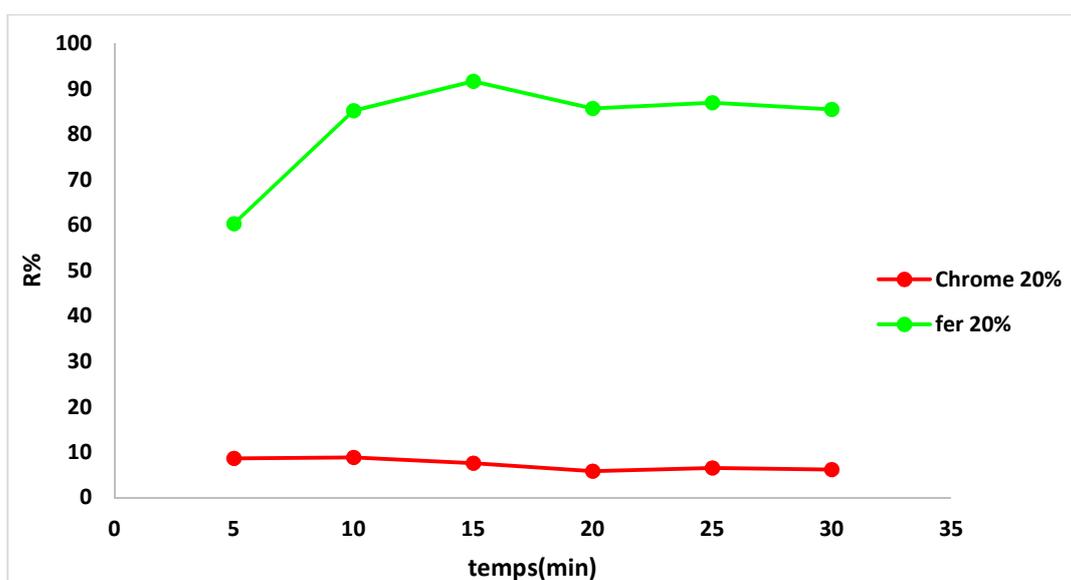
Cette expérience de séparation du Cr et du Fe est faite sur la base de pH optimal d'extraction du Fe décrit précédemment, et en variant la concentration du mélange (Cr/Fe) comme suit : (10/20), (20/20), (50/20) et (20/50). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.14 (a, b, c et d)

Ces résultats montrent bien, l'extraction du fer à partir du mélange (Cr/Fe) est avantagée par rapport au chrome. Cela confirme les résultats précédents.

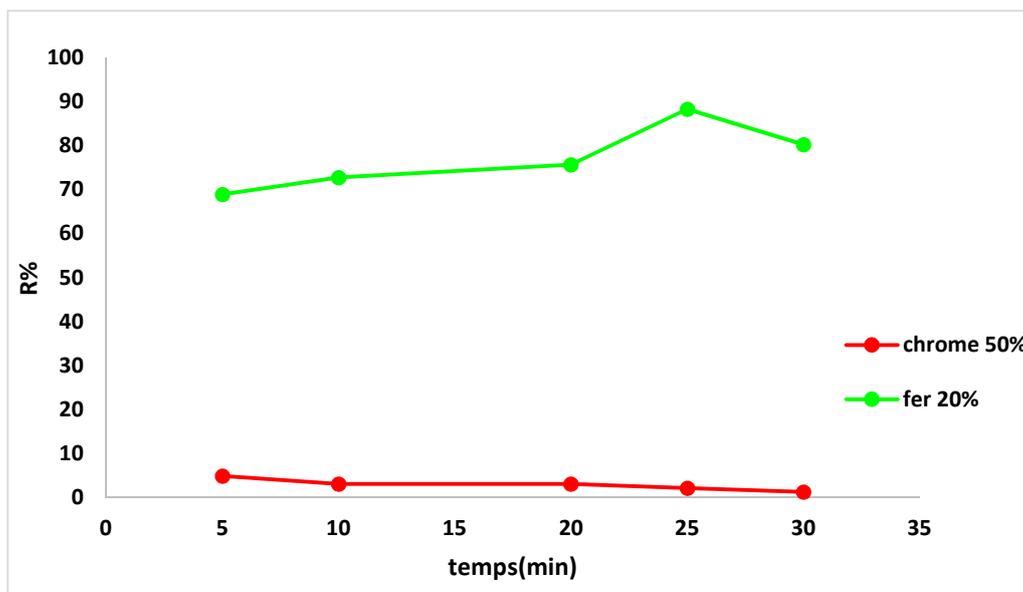
La MLE est dans ce cas sélective pour l'extraction du Fe (III). Nous pouvons parler d'une bonne séparation des deux ions.



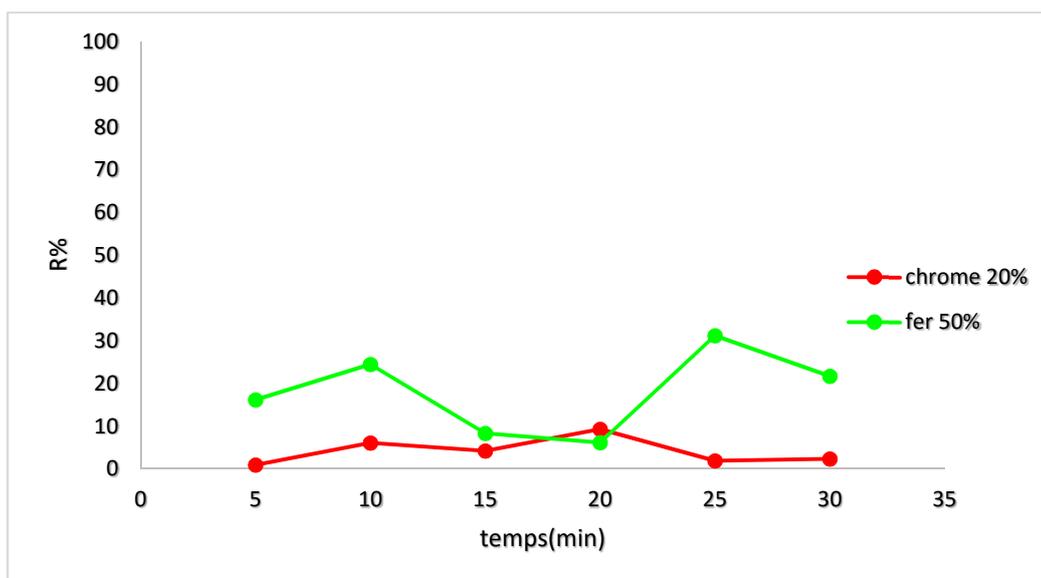
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.14 : Evolution du taux d'extraction du mélange (Cr/Fe) à pH6 en fonction du temps pour différents rapports en pourcentage (Cr/Fe).

III.5 Etude de la sélectivité de la MLE dans l'extraction des ions (Cr/Fe/Co) se trouvant en mélange

L'étude de la séparation des ions est réalisée à partir de mélanges à des proportions différentes en ces métaux.

Cette expérience de séparation d'un mélange contenant le Fer, le Chrome et le Cobalt, est faite sur la base de pH optimal d'extraction du Cr (VI) décrit précédemment, et en fixant la concentration du mélange (Cr/Fe/Co) comme suit : (20/50/20). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.15

Ces résultats montrent bien, que l'extraction du chrome à partir du mélange (Cr/Fe/Co) est avantagée par rapport aux deux autres métaux.

La MLE est dans ce cas sélective pour l'extraction du Cr (VI). Nous pouvons parler d'une bonne séparation des ions.

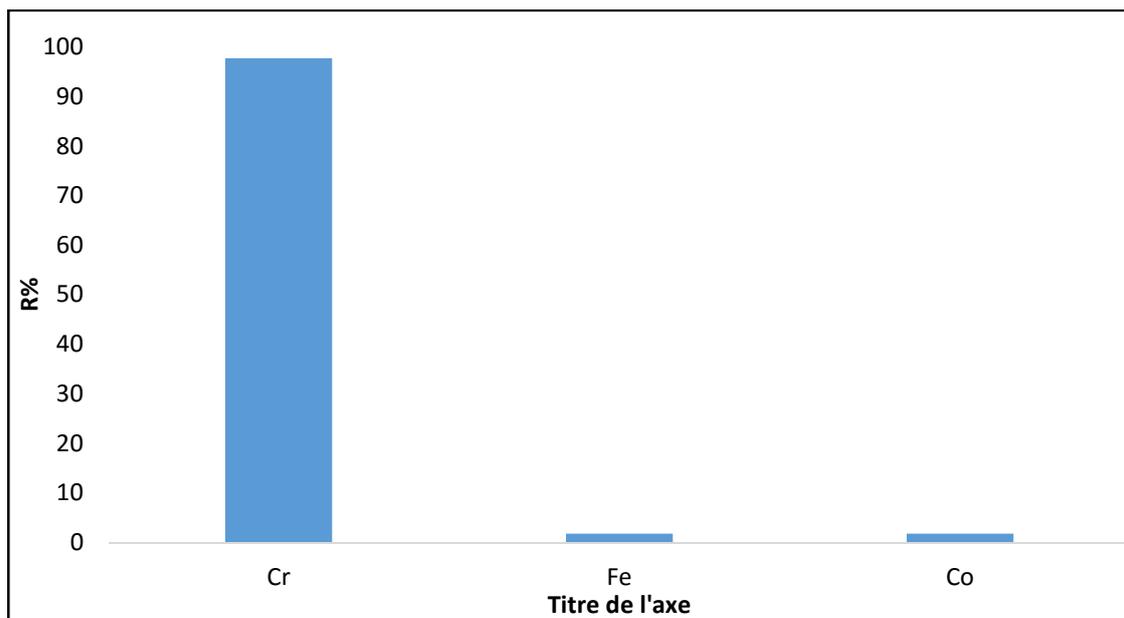


Figure III.15 : Taux d'extraction par MLE du mélange (Cr/Fe/Co).

III.6 : Etude de la sélectivité de la MLE dans l'extraction des ions (Cr, Fe, Co, Cu, Cd, Pb, Zn, Ni) se trouvant en mélange

Cette expérience de séparation d'un mélange contenant le Fer, le Chrome, le Cobalt, le Cuivre, le Cadmium, le Plomb, le Zinc, le Nickel, est faite sur la base du pH optimal d'extraction du Cr (VI) décrit précédemment, et en fixant la concentration de Fer à 50 ppm et tous les autres métaux à 20 ppm. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.16

D'après les résultats obtenus nous constatons que la MLE présente une bonne sélectivité par rapport au chrome, car il est largement séparé contrairement aux autres métaux lourds qui sont très faiblement ou pas du tout extraits, sauf dans le cas du plomb qui, aux conditions utilisées, donne un bon rendement d'extraction avec la MLE qui atteint 58.95%.

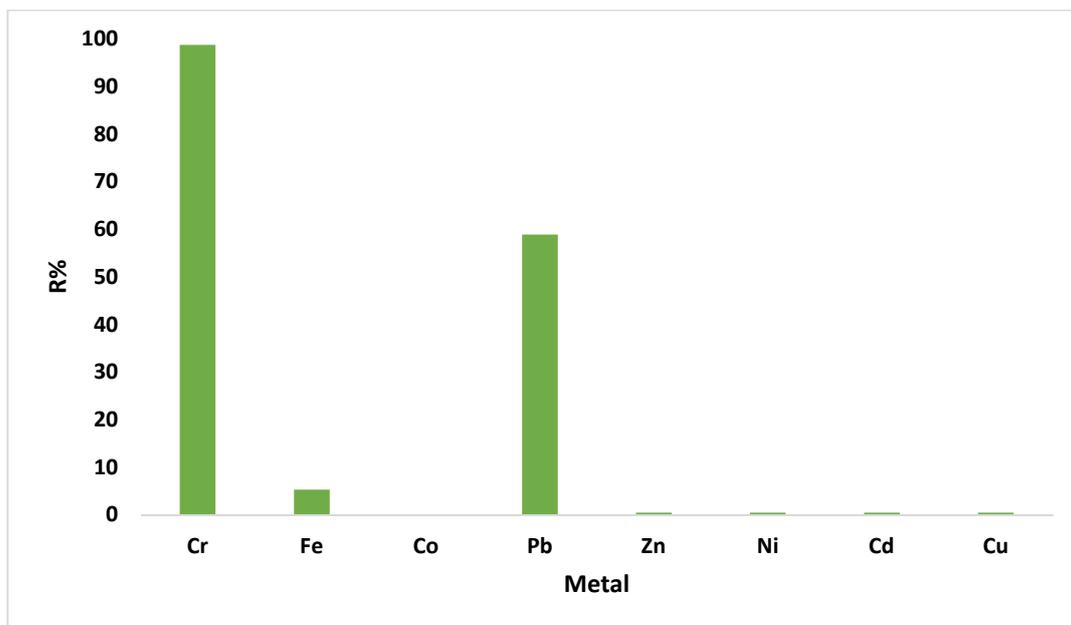


Figure III.16 : Taux d'extraction par MLE du mélange (Cr, Fe, Co, Cu, Cd, Pb, Zn, Ni).

Conclusion

Conclusion Générale

Cette étude est consacrée à la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds, elle a pour objectif d'étudier l'utilisation des membranes liquides émulsionnées (MLE) pour leur récupération à partir de solutions aqueuses.

Nous nous sommes intéressées en particulier à l'extraction du Chrome se trouvant en mélange dans les eaux contaminées. Pour cela nous avons procédé à des études sur les paramètres influençant son extraction puis sa séparation à partir de mélanges binaire (Cr/Fe) et ternaire (Cr/Fe/Co). Cela a nécessité l'étude des paramètres qui ont le plus d'influence sur l'extraction du Fer (ainsi que le Cobalt), que nous retrouvons souvent en quantités importantes dans les rejets contenant le chrome.

La recherche bibliographique nous a permis de constater que la technique d'extraction par membrane liquide émulsionnée est capable d'extraire les ions métalliques étudiés avec une grande efficacité et une cinétique rapide.

L'extraction par la technique de membrane liquide émulsionnée des différents ions métalliques cités, a été réalisée moyennant une phase membranaire composée de 4% en extractant (TOPO), 5% en surfactants (1% Tween 80, 4% PGPR) et 91% en solvant (huile de tournesol).

Les résultats de l'étude de l'extraction du chrome(VI) par membrane liquide émulsionnée pour un rendement optimal de 99.51%, ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- ✓ Le pH = 1 est défini comme valeur optimale pour le Cr(VI),
- ✓ Le temps d'agitation retenu est de 20 min,
- ✓ La quantité de TOPO (4% de la phase membranaire) utilisée est suffisante pour transporter la totalité des ions Cr (VI), même aux concentrations les plus élevées.

L'étude de paramètres influençant l'extraction du fer(III) par ce type de membrane, pour un rendement optimal de 99.51%, a abouti aux conditions opératoires optimales suivantes :

- ✓ pH = 6
- ✓ Temps d'agitation = 20 min
- ✓ Concentration initiale en Fe(III) dans la phase externe = 20ppm
- ✓ Vitesse d'agitation = 400 tr/min
- ✓ Phase interne : 0.5M de carbonate de sodium.
- ✓ Surfactant : PGPR (4%)

✓ rapport des volumes (émulsion / phase externe) : 2/10

Cette étude nous a aussi permis de montrer que le Cobalt n'est pas extractible par la membrane liquide émulsionnée utilisée, dans les conditions opératoires expérimentées.

L'étude de la séparation de mélanges contenant des proportions différentes en ions Fe(III) et Cr (VI) ($[Cr](ppm)/[Fe](ppm) = 10/20 ; 20/20 ; 50/20 ; 20/50$) par MLE, a révélé qu'il était possible de les récupérer et de les extraire sélectivement en opérant aux pH optimaux définis lors de l'étude de leurs extractions individuelles. Cela constitue l'un des résultats les plus concluants de cette étude, puisque nous sommes arrivés à une séparation quasi totale des deux ions.

Pour étendre encore plus l'étude de la séparation du Chrome, nous avons travaillé sur un mélange plus complexe contenant le Chrome, le Fer, le Cobalt, le Plomb, le Cuivre, le Nickel, le Cadmium, le Zinc. La MLE a montré une sélectivité spectaculaire pour le chrome qui est extrait à 98.8%. Nous avons aussi enregistré l'extraction des ions de Plomb à 58,95%. Le reste des ions métalliques sont pratiquement non transportés dans la phase interne.

En perspective, il serait donc intéressant d'approfondir cette étude par l'utilisation de la technique de membrane liquide émulsionnée afin d'extraire le Chrome de mélanges contenant du plomb ; en essayant une nouvelle formulation (extractant, tensioactif...)

Il est également souhaitable de réaliser l'extraction de polluants métalliques dans des matrices réelles (rejets industriels).

**Références
bibliographiques**

Références bibliographiques

- [1] M. G. Miquel, Rapport d'information de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. tech.n° 261 (2000-2001).
- [2] Z. Sayed, S.Tayebeh, A.Daryoush, M.Taher, M.Yar, Applicability of cloud point extraction for the separation trace amount of lead ion in environmental and biological samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometr, International Center for Science, High Technology & Environmental Sciences, Kerman, Iran, (2011).
- [3] M. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta, In Liquid Membranes, Principles and Applications in Chemical Separation and Wastewater Treatment, V.S. Kislik (Ed), (2010),pp. 141-199.
- [4] F. Valenzuela, J. Cabrera, C. Basualto, J.S. Hagar. Kinetics of copper removal from acidic mine drainage by a liquid emulsion membrane Miner. Eng, 18, (2005), 1224.
- [5] R.W.Baker, Membrane technology and application, Wiley and Sons (Ed), England, (2004).
- [6] J.P Brun, Procédés de séparation par membrane, applications, Paris, 1989, p 88-136.
- [7] Z.Ykene, Transport facilité des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP). Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [8] E. Moamer, Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur a disques tournants. Thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, (2011).
- [9] S. Schlosser, J.Martak;.Separation of mixtures by pertraction or membrane- based solvent extraction and new extractants; Institute of Chemical and Environmental Engineering, Slovak University of Technology, Radlinského 9,(2009), pp.812 37.
- [10] H. Jaouad ; Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix [4] arènes couronnes diamides en conformation cône Vis-à-vis des cations alcalins. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, (2004).
- [11] P. Becher; Emulsion - Theory & Practice, 2ème ed. Reinhold Pub. Corp., N. Y. 1966.
- [12] P. Brochette ; Emulsification élaboration et étude des émulsions ; Technique de l'ingénieur, vol. 2J2150, (1999), pp. J2150.1.
- [13] J.M. Gutiérrez, C. González, A. Maestro, I. Solè, C.M. Pey, J. Nolla. Current Opinion in Colloid and Interfaces Science. 13, (2008), 245-251.
- [14] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, J. Bibette. Emulsion Science: Basic Principles, 2007.

- [15] T. Kumamaru, Y. Okamoto, M. Yamamoto, Y. Obata and K. Onizuka, High enrichment method for the determination of ultra-trace levels of cobalt by liquid-liquid extraction using water/oil/water emulsions as liquid surfactant membranes. *Analytica chimica Acta*, 232, (1990), 389-391.
- [16] S.B. Rose, F. Karimi, A study of the heavy metal extraction process using emulsion liquid membranes. Thèse de doctorat, University Technology, Sweden, 2012.
- [17] R.D. Noble, S.A. Stern; *Membrane Separation Technology Principles and Applications*, Membrane Science and Technology Series 2, 1995.
- [18] V.S. Kislik, *Liquid Membrane: Principles & Application in Chemical Separation & Wastewater Treatment*; Elsevier, Amsterdam, UK, 2010, pp 165,368
- [19] H.B. Mat ; Selective emulsion liquid membrane extraction of silver from liquid photographic waste industries ; Thèse de doctorat, Université de technologie, Malaysia, 2006.
- [20] M.E.H. Samar, D. Pareau, A. Chesne, G. Durand, Membranes liquides échangeuses de cations, application à l'extraction du nickel, *Bulletin de la société Chimique de France*. 129, (1992), 259-264.
- [21] C. Larpant, *Tensioactifs, Traité Physico-Chimiques*, Techniques de L'ingénieur, K 342. 1995.
- [22] M.J. Rosen, *Surfactants and interfacial Phenomena*. Ed, Wiley-Interscience. (2004).
- [23] J. Poré. *Emulsions, micro-émulsions et émulsions multiples*, Technique des Industries des Corps Gras, Paris, France. (1992).
- [24] B. Cabane, S. Hénon ; *Liquides Solutions, dispersions, émulsions, gels ; Nouvelle édition* Belin, Paris Cedex, (2007), pp 256-257.
- [25] I.B. Ivanov, K.G. Marinova, K.D. Danov, D. Dimitrova, K.P. Ananthapadmanabhan, A. Lips. Role of the counterions on the adsorption of ionic surfactants. *Advances in Colloid and Interface Science*. (2007), pp 134-135, 105-124.
- [26] B.J. Park, J.P. Pantina, E.M. Furst. *Langmuir*. Direct Measurements of the effects of salt and surfactant on interaction forces between Colloidal particles at water-oil interfaces. 24, (2008), 1686-1694.
- [27] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre; *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*; Taylor & Francis Group; Boca Raton, FL, USA, (2009), 709-730.
- [28] G. Coté, *Extraction liquide-liquide ; Bases Physico-chimie des procédés ; Technique de l'ingénieur*, J2 761.

- [29] S.Bjorkeger, R.F.Kbrimi. A study of the heavy metal extraction process using emulsion liquid membranes. Mémoire de Master, Université de Malisie, 2012.
- [30] M.G. Miquel, les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2001.
- [31] J. Steketee, Cahiers SKB, métaux lourds, février 2010
- [32] O. Abderrahim, Etude de l'extraction Liquide-Solide de Différents Métaux par des Résines Imprégnées de D2EHPA/TOPO et par L'acide Polyethyleniminemethylene Phosphorique. Etude Comparative. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen 2006.
- [33] I.M. Trifi. Etude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2012.
- [34] J.H William., Office of Official Publications for the Commission of the European Communities, Bruxelles 1988.
- [35] K. Achelhi, Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux, Thèse de doctorat, Université Mohammed-V Rabat, 2012.
- [36] D. Bacha, Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2011.
- [37] E. Nieboer, A. Jusys. A Biologic chemistry of chromium. *Advances in environmental Sciences and Technology* 20, (1988), 21- 81.
- [38] P. Hoet. Chrome et composés. EMC - Pathologie professionnelle et de l'environnement ; 10(3) (2015) 1-11 [Article 16-002-C-40].
- [39] V Desjardin, Réduction du chrome(VI) par la souche streptomyces thermocarboxyidus NH50 isolée à partir d'un sol pollué, thèse doctorat, école doctorale de chimie de Lyon, 2002.
- [40] M. Aranguren, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers, thèse de doctorat, L'université de Toulouse, 2008.
- [41] B. Khiereddine, Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds, mémoire de master, université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2011.
- [42] H. Augier, R. Desmerger, M. Egea, E. Imbert, W. K. Park, G. Ramonda, M. Santimone, Study of heavy metal contamination in harbour-industrial zone of the gulf of Fos-sur-Mer (Mediterranean, France), using biological indicators (mussels and sea urchins). *Mar. Life* 4, (1994) ,59-67.

- [43] MM. Salvarredy Aranguran, Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [44] ATSDR - Toxicological profiles for copper. Agency for toxic substances and disease registry, atlanta, GA: US department of Health and Human Services, Public Health Services 1990.
- [45] A. Pichard, cobalt et ses dérivés, INRIS- fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, version N°2-1 avril 2006.
- [46] E. Bastarache, Cobalt toxicology de « Toxicologie, céramique, verrerie et métallurgie », ed tracy, Québec, 2003.
- [47] S.G. Cairelli, H.R. Ludwig, J.J. Whalen, Documentation for immediately dangerous to life or health concentrations (IDLHS).Springfield (VA): NTIS, 1994.
- [48] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Cobalt in Hard-metals and Cobalt Sulfate, Gallium Arsenide, Indium Phosphide and Vanadium Pentoxide. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon : International Agency for Research on Cancer, Vol. 86. 2006.
- [49] N. Boukaous, Extraction du colorant Noir Bleu Naphtol et du médicament Ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée. Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, 2014.
- [50] K. Ratisbonne-Zafimahov, Formulation d'un adjuvant phytosanitaire sous forme d'émulsion et optimisation de la pulvérisation. Thèse de doctorat, Université de Compiègne, 2013.
- [51] N. Belkhouche, Extraction liquide –liquide et par membrane liquide supportés de métaux lourds par des extractants organophosphorés synthétisé sous irradiation micro-ondes. Etude de l'effet synergique. Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2006.
- [52] Y. S. Kim, G. In, J. M. Choi, C. W. Lee, Studies on Equilibria and Analytical Applications of Synergistic Solvent Extraction (II). Determination of Trace Lithium in Sea Water using TTA and TOPO. Bull.Korean Chem. Soc, 21, (2000), 855-859.
- [53] R.B. Heslop et Robinson. Chimie Inorganique Ed. (1996) 789.
- [54] C. Mun, Etude du comportement du produit de fission ruthénium dans l'enceinte de confinement d'un réacteur nucléaire, en cas d'accident grave. Thèse de Doctorat, Université de Paris-XI, 2007.

- [55] M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Thèse de Doctorat, Université Toulouse III, 2010.
- [56] K. Anarakdim, Modélisation et Optimisation du Procédés d'Extraction du Chrome Hexavalent par Membranes Liquides Emulsionnées, Mémoire de master, université de Bejaia, 2012.
- [57] R. Chakraborty, S. Datta, Extraction of Te(IV) by liquid surfactant membrane, Hydrometallurgy 43, (1996), 169-174.
- [58] G.C. Sahoo, N.N. Dutta, Studies on emulsion liquid membrane extraction of cephalixin, Journal of Membrane Science, 145, (1998), 15-26.
- [59] C.C. Lin, R.L. Long, Removal of nitric acid by emulsion liquid membrane : Experimental results and model prediction, Journal of Membrane Science, 134, (1997), 33-45.
- [60] N. Othman, H. Mat, M. Goto, Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system, Journal of Membrane Science, 282, (2006), 171-7.
- [61] M. Gameiro, P. Bento, M. Ismael, M. Reis, J. Carvalho, Extraction of copper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54, Journal of Membrane Science, 293 (2007) 151–160.
- [62] A. Lamia, M.E. Samar, Extraction des colorants anioniques par membrane liquide émulsionnée, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2010.
- [63] N. Othman, S.N. Zailani, N. Mili, Recovery of synthetic dye from simulated wastewater using emulsion liquid membrane process containing tri-dodecyl amine as a mobile carrier, Journal of Hazardous Materials, 198, (2011), 103–112.

Résumé

L'objectif visé par cette étude est la récupération et la séparation d'ions métalliques par la méthode de membranes liquides émulsionnées.

L'extraction des ions Cr(VI) à partir de mélange binaire (Cr(VI)/Fe(III)) et ternaire (Cr(VI)/Fe(III)/Co(II)) a nécessité l'optimisation des paramètres qui ont le plus d'influence sur l'extraction du Fer (ainsi que le Cobalt), que nous retrouvons souvent en quantités importantes dans les rejets contenant le chrome.

Par ailleurs, l'étude de la séparation de mélanges à différentes proportions en ions Fe(III) et Cr (VI) par MLE, a révélé qu'il est possible de les récupérer et de les extraire séparément en opérant aux valeurs optimales de pH (1 & 6) définies lors de l'étude de leurs extractions individuelles.

L'étude de la récupération du Chrome à partir d'un mélange complexe d'ions métalliques (Cr/ Fe/ Co/ Pb/ Cu/ Ni/Cd/ Zn) en utilisant la MLE (avec la composition optimale), a montré une sélectivité spectaculaire pour le chrome qui est extrait à 98,8%, le plomb est aussi extrait mais avec un rendement beaucoup plus faible (58,95%), le reste des ions métalliques sont pratiquement non transportés dans la phase interne.

Ces résultats montrent l'importance du choix de la composition des différentes phases mises en jeu dans l'extraction par MLE, afin d'orienter cette opération selon les objectifs convoités.

Mots clefs : Membrane liquide émulsionnée, extraction, séparation, ions métalliques.