

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE: CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE: CHIMIE PHYSIQUE

Etude paramétrique de l'extraction
liquide-liquide du chrome hexavalent par
l'Aliquat 336

Présenté par : Melle ARABI LINA

Soutenu publiquement le 10 /11/2020, devant le jury d'examen composé de :

Mr SAHMOUNE Amar	Professeur	U.M.M.T.O	Président
Mme KLALECHE/MITICHE Lynda	M.C.A	U.M.M.T.O	Rapporteuse
Mme MELLIL Baya	M.C.A	U.M.M.T.O	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherche Physique et Chimie des Matériaux (I.P.C.M), au sein de l'équipe 7 : Extraction et séparation membranaires des métaux, de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mme **KLALACHE/MITICHELYNDA**, Maître de Conférences Classe A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'elle m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes plus respectueux remerciements à Mr. **SAHMOUNE AMAR**, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour toute sa gentillesse ainsi que pour son suivi et son soutien qu'il m'a toujours témoignés. Je le remercie également d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.*

*Mes sincères remerciements vont aussi à Mme **MELLIL BAYA**, Maître de Conférences Classe A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à Mr. **MALKI Mohamed**, étudiant en Doctorat à l'UMMTO, pour son aide technique et son témoignage de sympathie durant toute la période de réalisation de ce travail.*

Enfin, merci à tous ceux qui m'ont aidé de près et de loin, à ma famille et à mes proches pour leurs encouragements permanents.

DEDICACE

A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail

Avec joie, fierté et respect, je dédie ce mémoire :

- ❖ *A celle qui m'a arrosé de tendresse et d'espoir, à la source d'amour, je vous remercie pour tout le soutien que vous me portez depuis ma naissance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toute ma vie,*
 - ❖ *A mon très cher père, celui qui a toujours été à mes cotés pour me soutenir et m'accompagner. Que Dieu vous garde pour nous,*
 - ❖ *A ma chère petite sœur MOUNIA et mon adorable frère ANES qui m'ont toujours encouragé durant ces années d'études,*
 - ❖ *A toute ma famille source d'espoir et de motivation, tout particulièrement ma chère tante AICHA,*
 - ❖ *A toutes mes amies particulièrement AMINA et LILA,*
- Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite*

A. LINA

ANNEXES

ANNEXE DES FIGURES

Figure I.1 : Diagramme potentiel-pH de prédominance du chrome.....	08
Figure I.2 : Différentes structures du chrome hexavalent.....	10
Figure II.1 : Présentation d'une extraction liquide-liquide.....	12
Figure II.2 : Principe d'extraction liquide-liquide.....	15
Figure II.3 : Distribution d'un soluté entre les phases aqueuse et organique.....	19
Figure II.4 : Aspect cinétique de l'extraction liquide-liquide.....	22
Figure III.1 : pH-mètre utilisé.....	31
Figure III.2 : Appareillage de la SAAShimadzu AA-6800 utilisé.....	32
Figure III.3 : Structure de l'Aliquat 336.....	33
Figure III.4 : Schéma d'un agitateur.....	36
Figure III.5 : Schéma de séparation des deux phases A et B après décantation.....	36
Figure III.6 : Procédé d'extraction liquide-liquide du chrome.....	37
Figure III.7 : Les différentes étapes d'analyse par SAA.....	38
Figure III.8 : Courbe d'étalonnage du chrome.....	39
Figure IV.1 : Diagramme de répartition des espèces chromiques en fonction du pH	41
Figure IV.2 : Rendement d'extraction de Cr(VI) en fonction du temps.....	43
Figure IV.3 : Evolution du rendement d'extraction du chrome en fonction de la nature de l'acide.....	44
Figure IV.4 : Effet de la concentration initiale de Cr(VI) sur l'extraction.....	45
Figure IV.5 : Evolution du rendement d'extraction de Cr(VI) en fonction de la nature du diluant.....	46
Figure IV.6 : Influence de la concentration de l'Aliquat 336 sur le rendement d'extraction de Cr(VI).....	48

ANNEXE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments.....	04
Tableau I.2 : Exemples de composés communs du chrome.....	07
Tableau I.3 : Propriétés physiques et chimiques du chrome.....	07
Tableau I.4 : Solubilité du chrome hexavalent dans l'eau.....	10
Tableau II.1 : Classification des acides selon le principe HASAB de Pearson.....	17
Tableau II.2 : Principaux extractants.....	27
Tableau III.1 : Récapitulatif des produits chimiques utilisés.....	31
Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques de l'Aliquat 336.....	34
Tableau III.3 : Caractéristiques et propriétés des solvants organiques utilisés.....	34
Tableau III.4 : Condition standard d'analyse par SAA.....	39

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
------------------------------------	-----------

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : Généralités sur le chrome

I. Généralités sur le chrome.....	03
I.1. Les métaux lourds.....	03
I.1.1. Introduction.....	03
I.1.2. Généralités sur les métaux lourds.....	03
I.2. Aspect théorique sur le chrome.....	05
I.2.1. Utilisations.....	05
I.2.2. Propriétés fondamentales.....	06
I.2.2.1. Propriétés physiques et chimiques du chrome.....	06
I.2.2.2. Spéciation chimique du chrome dans les eaux naturelles.....	08
I.2.3. Chrome trivalent.....	09
I.2.4. Chrome hexavalent.....	10

CHAPITRE II : Aperçu sur le procédé d'extraction liquide-liquide

II. Aperçu sur le procédé d'extraction liquide-liquide.....	11
II.1. Introduction.....	11
II.2. Terminologie.....	11
II.3. Définition d'extraction liquide-liquide.....	12
II.4. Applications.....	12
II.5. Avantages et inconvénients.....	13
II.6. Principe physicochimique.....	14
II.7. Propriétés des composants de la phase organique.....	15
II.7.1. Extractant.....	15
II.7.1.1. Choix des extractants.....	16
II.7.1.2. Classification des extractants.....	17
II.7.2. Diluant.....	18
II.8. Paramètres de l'extraction liquide-liquide.....	18

II.8.1. Constante de distribution (P_M).....	18
II.8.2. Coefficient de distribution (D_M).....	20
II.8.3. Efficacité ou rendement de l'extraction.....	21
II.8.4. Facteur de séparation α_{MN}	22
II.9. Aspect cinétique de l'extraction liquide-liquide.....	22
II.9.1. Classification des systèmes d'extraction liquide-liquide.....	22
II.9.1.1. Extraction par solvatation.....	23
II.9.1.2. Extraction par échange cationique.....	24
II.9.1.3. Extraction par chélation.....	25
II.9.1.4. Extraction par échange anionique.....	25
II.9.2. Extraction synergétique.....	26
II.10. Liquides ioniques.....	28
II.10.1. Définition.....	28
II.10.2. Propriétés physicochimiques des liquides ioniques.....	28
II.11. Rappels bibliographique sur l'extraction liquide-liquide du chrome.....	29
II.12. Conclusion.....	30

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : Techniques expérimentales et méthodes d'analyses

III.1. Produits chimiques utilisés.....	31
III.2. Matériels utilisés.....	31
III.3. Extractant Aliquat 336.....	32
III.3.1. Propriétés physico-chimiques.....	33
III.3.2. Applications de l'Aliquat 336.....	34
III.4. Solvants organiques utilisés.....	34
III.5. Préparations des solutions.....	35
III.5.1. Solutions aqueuses.....	35
III.5.2. Solutions organiques.....	35
III.6. Procédure d'extraction liquide-liquide.....	35
III.7. Méthodes d'analyse et caractérisation	38
III.7.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).....	38

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	40
IV.2. Mécanisme d'extraction du chrome (VI).....	40
IV.3. Extraction liquide-liquide du chrome (VI) par l'Aliquat 336.....	42
IV.4. Effet du temps de contact.....	43
IV.5. Effet de la nature de l'acide.....	44
IV.6. Influence de la concentration initiale en métal.....	45
VI.7. Effet de la nature du diluant.....	46
IV.8. Influence de la concentration en extractant.....	47
 CONCLUSION GENERALE.....	 49
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	 50

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les activités humaines ont considérablement accru le rejet de divers polluants dans l'environnement, dont certains se révèlent toxiques non seulement pour la flore et la faune mais également pour l'espèce humaine. Ces activités comprennent notamment les industries agroalimentaires, métallurgiques, minières, pharmaceutiques, les centrales électriques, les raffineries de pétrole, les teintureries et les papeteries....

Le chrome est largement employé dans l'industrie de traitement de surface et dans la tannerie. Sous sa forme hexavalente, le chrome est réputé être toxique à cause de sa grande solubilité qui lui confère une mobilité élevée en solution. Par contre, sous la forme trivalente, il est très peu mobile et présente une toxicité relativement faible. Pour cela, la plupart des procédés industriels de traitement d'effluents contenant du chrome (VI) sont basés sur la réduction du chrome (VI) en chrome (III) par précipitation sous forme d'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Ce type de traitement s'est avéré inefficace car, il produit des boues qui posent un problème de stockage souvent difficile à gérer. D'autre part, il ne permet pas de respecter les normes requises de 0,1 mg/l en chrome (VI) restant dans l'effluent liquide traité.

Actuellement, un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles telles que l'extraction liquide-liquide, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'adsorption, la solubilisation,... etc sont utilisées. Parmi ces techniques, l'extraction liquide-liquide sur laquelle repose notre étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées contenant des métaux lourds comme le chrome, le cadmium, le plomb et le zinc.

Notre étude expérimentale, basée sur la technique d'extraction par solvant, a pour objectif d'étudier les performances des liquides ioniques de type ammonium : le chlorure trioctylméthyl ammonium (Aliquat 336), symbolisé par $(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+\text{Cl}^-)$ et d'en fixer leurs conditions optimales d'utilisation dans l'extraction du chrome (VI) à partir des solutions acides.

Le présent mémoire comporte les parties suivantes:

Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique traitant des généralités sur les propriétés physiques et chimiques du chrome.

Le chapitre II expose des généralités sur les procédés d'extraction par solvant qui sont suivis par une étude bibliographique sur la récupération du chrome hexavalent.

Le chapitre III est consacré à la présentation des moyens matériels, ainsi que la description des techniques d'analyse utilisées pour la réalisation de ce travail.

Le chapitre IV concerne l'étude des principaux paramètres affectant l'extraction liquide-liquide du chrome hexavalent par l'Aliquat 336 à partir des solutions acides tels que la nature du diluant, le temps de contact, la concentration de l'extractant, la nature de l'acide et la concentration du métal dans la phase aqueuse.

Enfin, nous terminons notre étude par une conclusion générale.

Chapitre I

**GENERALITES SUR
LE CHROME**

I. Généralités sur le chrome

I.1. Les métaux lourds

I.1.1. Introduction

Depuis l'antiquité l'homme utilise les métaux lourds, il a fabriqué des pièces de monnaie en or, en cuivre et en argent. Grâce aux métaux incorporés aux pigments, les peintures anciennes ont résisté. Avec ces métaux, l'eau potable à Rome a été distribuée par la canalisation en plomb... etc [1].

Aujourd'hui, l'homme toujours continue à utiliser les métaux lourds, mais parfois avec inconscience et excès. Par conséquent, la pollution représente un vrai problème pour l'environnement à cause des rejets de différents produits chimiques dont un grand nombre d'éléments métalliques relargué par les industries, l'agriculture et les communautés domestiques urbaines. La pollution des eaux par les métaux lourds est parmi les sérieux soucis qui s'aggrave de plus en plus avec le développement industriel. Par contre, les polluants organiques capables de se dégrader. Certains de ces éléments métalliques peuvent être nocifs pour tous les écosystèmes à cause de leurs stabilités et de leurs persistances dans la nature [2].

I.1.2. Généralités sur les métaux lourds

Les métaux lourds nommés autrement éléments de traces ou rares sont des éléments métalliques naturels dont la masse volumique est supérieure à 5g/cm^3 avec un numéro atomique élevé, présents naturellement en très faible quantité dans les trois compartiments (air, sol et eau) et ne sont pas biodégradables. Ils s'introduisent dans la nature de diverses manières : extraction minière, utilisation du combustible fossile, comme le charbon, combustion de déchets, feux de forêt, fumée de cigarette...etc.

On distingue deux catégories des métaux lourds selon leur caractère nécessaire ou non pour la vie. Ils peuvent apparaitre essentiels au déroulement des processus métaboliques (oligo-aliments) mais en faible dose, tel que le fer (Fe), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le nickel (Ni), le cobalt (Co), le vanadium (V), le sélénium (Se), le molybdène (Mo), le manganèse (Mn), le chrome (Cr), l'arsenic (Ar) et le titane (Ti)... D'autres, par contre ne sont pas nécessaires à l'organisme et s'avèrent toxiques en faible ou à forte dose tels que : le mercure (Hg), le plomb (Pb) et l'antimoine (Sb).

La toxicité des métaux lourds se développe par bioaccumulation [3], elle est due principalement à :

- Leur non-dérivabilité,
- leur toxicité même à des faibles concentrations,
- Leur capacité à se cumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques.

L'impact des métaux lourds sur la santé dépend de leur espèce chimique et de leur concentration. Ils peuvent causer des désordres importants : ils touchent le système nerveux et développent des maladies neurodégénératives avec le temps, touchent le sang, la moelle osseuse et provoquent des cancers [4], ils causent des allergies, ils changent notre code génétique et ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification [5].

Les métaux lourds menacent l'environnement vu qu'ils ne sont pas biodégradables. Certains de ces éléments se concentrent dans des tissus vivants et peuvent atteindre des taux très élevés par les biais de la chaîne alimentaire.

Face aux menaces posées par ces polluants, l'élimination des métaux lourds est donc un besoin majeur pour la protection de l'environnement. Pour ce faire, plusieurs procédés de traitement sont utilisés pour éliminer ou réduire leur contenu en rejets.

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté. Le chrome (Cr), numéro atomique 24, est entouré d'un cercle rouge. Le tableau est coloré par groupes et inclut les lanthanides et actinides.

Tableau I.1: Classification périodique des éléments.

Au cours de ce travail on s'intéresse à l'élément métallique : Chrome (Cr), qui est utile au monde vivant en très faibles quantités.

I.2. Aspect théorique sur le chrome

Le chrome a été découvert par le chimiste français Louis-Nicolas Vauquelin en 1797 dans l'Oural à Bescovsk dans du minerai de plomb. La dénomination du nom s'explique par le mot grec «chroma» signifiant «couleur», car les composés du chrome sont diversement colorés. C'est l'élément le plus abondant sur terre vu que plus de 40 minéraux contiennent cet élément.

Le chrome est un élément chimique de numéro atomique 24, de symbole Cr qui fait partie à la première famille des métaux de transition. Il existe dans les trois compartiments dans l'environnement mais pas à l'état natif ; c'est le 21^{ème} élément le plus largement distribué dans la croûte terrestre à l'état combiné. Naturellement, le chrome se trouve sous différentes forme comme le dichromate de potassium de formule chimique « $K_2Cr_2O_7$ ». Les plus importants minéraux chromés utilisables en industrie sont : la chromatite ($CaCrO_4$), la chromite ($FeCr_2O_4$) et la crocoïse ($PbCrO_4$).

Le chrome pur est obtenu par réaction d'aluminium et d'oxydes (III) de chrome, par électrolyse ou à partir d'iodure de chrome. Il fait parties des métaux les plus utilisés dans le monde : il est au 4^{ème} rang en tonnage, avec une production annuelle de 10 millions de tonnes. En 1994, au CANADA, on a estimé que les déchets contenant plus de 5000 tonnes de chrome sont éliminés chaque année. En 1988, les incinérateurs produisaient des cendres qui contiennent 830 tonnes de chrome rejetés dans le sol [6].

I.2.1 Utilisations

Le chrome joue le rôle d'un catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac, dans la préparation d'aciers chromés, d'aciers inoxydables et d'alliages ainsi que pour le chromage. Des complexes organiques sont utilisés comme colorants de développement dans la photographie couleur, et des dérivés inorganiques du chrome sont utilisés comme pigments [7].

L'utilisation du chrome est principalement liée à sa chimie, sa réactivité et ses propriétés (Barnhart, 1997), ses composés sont utilisés dans l'industrie :

- ✓ Comme oxydants, comme catalyseurs et pour la fabrication d'autres composés chromés,
- ✓ Des produits réfractaires pour le caractère inerte des oxydes de chrome (III),

- ✓ Des pigments de peinture, de verre, de céramique, de textile et pour le tannage des peaux,
- ✓ Pour la préservation du bois en tant qu'agent fixateur des substances actives bien que des recommandations aient été émises en 2007 au niveau européen pour encadrer l'utilisation du chrome (VI) dans ces produits.

I.2.2. Propriétés fondamentales

I.2.2.1. Propriétés physiques et chimiques du chrome

Le chrome se présente sous la forme d'un métal gris acier dur et inoxydable à l'air sec ou humide ; c'est à dire résistant à la corrosion et à la ternissure, à l'eau de pluie ou à l'eau de mer, capable d'oxyder certaines espèces chimiques, soluble dans les acides minéraux non oxydants et insoluble à froid dans l'eau ou dans l'acide nitrique concentré ou dilué.

Comme tous les métaux de transition, l'isotope le plus abondant est le ^{52}Cr , mais il existe aussi sous différents états d'oxydation allant de Cr(0) ; la forme élémentaire (métallique) jusqu'au Cr(VI). Ses formes les plus connues au milieu naturel sont le chrome trivalent sous forme d'ions libre Cr^{3+} en solution ayant la propriété de réducteur et le chrome hexavalent sous forme d'espèces anioniques, il est particulièrement oxydant. Les autres formes sont rarement rencontrées dans la nature car elles ont des configurations instables. Le tableau I.2 présente quelques exemples de composés communs du chrome que l'on peut trouver sous ses différentes formes:

Bivalent Cr (II)	Chlorure chromeux (CrCl_2) Sulfate chromeux (CrSO_4)
Trivalent Cr (III)	Oxyde chromique (Cr_2O_3) Sulfate chromique ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) Minerai de chromites ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)
Hexavalent Cr (VI)	Trioxyde de chrome (CrO_3) Acide chromique (H_2CrO_4) Anhydrides de l'acide chromique : - Chromate de sodium (Na_2CrO_4) - Chromate de potassium (K_2CrO_4)

	Bichromates : - Bichromate de sodium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) - Bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) - Bichromate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
--	---

Tableau I.2: Exemples de composés communs du chrome.

Le tableau I.3 résume les différents paramètres physico-chimiques du chrome :

Symbole	Cr
Groupe, période, bloc	6, 4, d
Numéro atomique	24
Série chimique	Métal de transition
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Masse atomique	51.996 g/mol
Densité (20°C)	7.14 g/m ³
Electron par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Point de fusion	1907 °C
Point d'ébullition	2671 °C
Rayon atomique	51.9961μ
Rayon covalent	139 pm
Structure cristalline	Cubique centré sur le corps
Electronégative	1.66
Isotope les plus stables	52Cr stable avec 28 neutrons (83,789 %), 53Cr stable avec 29 neutrons (9,501 %), 54Cr stable avec 30 neutrons (2,365 %), 50Cr avec une demi-vie supérieure à 180

	millions de milliards d'années (4,31 %).
--	--

Tableau I.3: Propriétés physiques et chimiques du chrome.

I.2.2.2. Spéciation chimique du chrome dans les eaux naturelles

Le chrome peut être trouvé dans le milieu aquatique en deux états oxydation stable : Cr(III) et Cr(VI). La répartition des différentes espèces chimiques correspondant à ces deux états étant en théorie régi par le diagramme de potentiel-pH du chrome dans l'eau (Figure I.1).

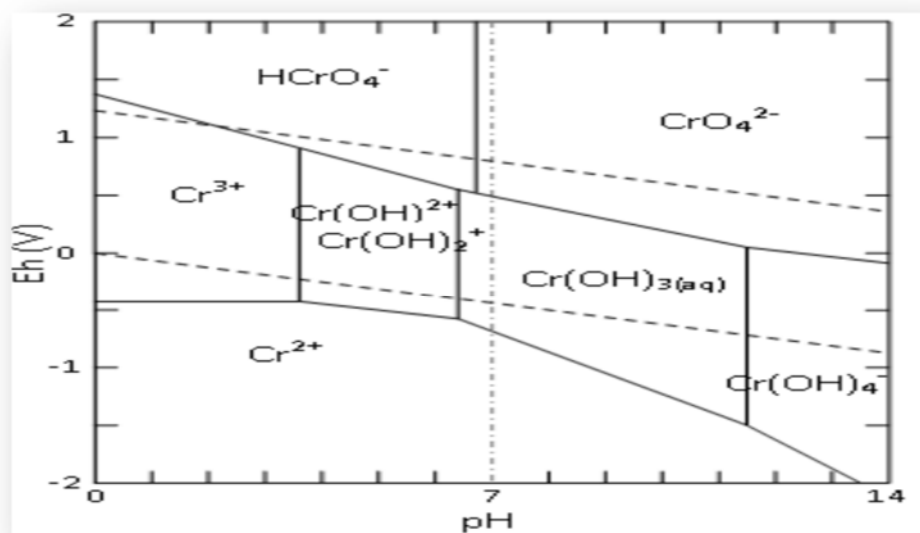


Figure I.1: Diagramme potentiel-pH de prédominance du chrome.

Le chrome (VI) existe en solution sous forme d'ions monomères [acide chromique (H_2CrO_4), chromate d'hydrogène (HCrO_4^-) et chromate (CrO_4^{2-})] qui donne une coloration jaune à l'eau quand sa concentration est supérieure à 1 mg/l, comme il existe sous forme d'ions dimères (dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)) qui donne une coloration orange à des concentrations élevées.

Les ions HCrO_4^- prédominent dans l'eau acide tandis que la forme CrO_4^{2-} devient prédominante à pH neutre ou plus élevé. À des concentrations inférieures à 1 mg/l, les formes prédominantes du chrome (VI), chargées négativement, s'adsorbent uniquement sur les surfaces chargées positivement, tels que les oxydes et hydroxydes de fer, de manganèse et aluminium. En général, L'adsorption est limitée et diminue avec l'augmentation pH.

La répartition entre le chrome (III) et le chrome (VI) dans les eaux de surface est très variable. Des concentrations relativement élevées de chrome (VI) peuvent être observées dans certains contextes spécifiques (pollution anthropique).

Le chrome (VI) est facilement réduit par le fer (II), les sulfures dissous et certains composés organiques avec des groupes sulfhydriles. Le chrome (III) est oxydé rapidement par un grand excès de dioxyde de manganèse (MnO_2) et lentement par l'oxygène dans les eaux naturelles.

Le chrome (VI) est un oxydant puissant qui peut réagir avec la matière organique ou d'autres agents réducteurs pour former du chrome (III). Ce dernier peut précipiter et sédimenter en fonction du pH et de la teneur en matière organique des eaux.

I.2.3.Chrome trivalent

Le chrome se produit principalement à l'état trivalent qui est considéré comme la forme la moins mobile, la moins toxique et la plus stable avec la plupart des systèmes à l'équilibre. Sa biodisponibilité par les organismes vivants est limitée [6], il apparaît sous forme d'hydroxydes chromique en se complexant d'une manière significative avec les ions OH^- : $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. On le trouve dans les chromites contenant l'oxyde chromique (Cr_2O_3) [3].

Les sels du chrome (III) : chlorure, nitrate et sulfate ; sont totalement solubles sauf l'hydroxyde et le carbonate, ils sont utilisés en teinture des textiles, en céramique et industrie du verre ainsi qu'en photographie, et employés comme des agents inhibiteurs de corrosion [7]. Ils jouent un rôle important dans le métabolisme du glucose, des protéines et des lipides [8].

I.2.4. Chrome hexavalent

L'organisation mondiale de la santé a fixé la concentration de Cr(VI) à 0,050 mg/l dans l'effluent traité. Le chrome (VI) est un oxydant fort, il se trouve nécessairement sous formes d'oxo-anions comme le montre la figure I.2 suivante :

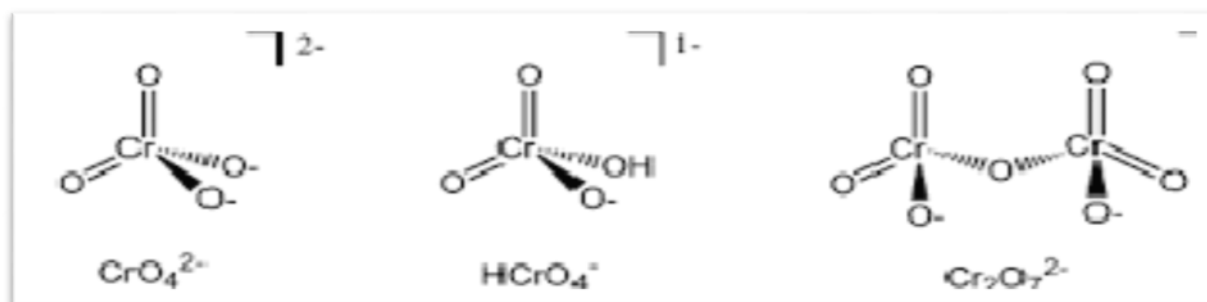


Figure I.2 : Différentes structures du chrome hexavalent.

Il présente une grande solubilité dans le milieu aqueux, cette solubilité dépend du cation auquel il est associé (Tableau I.4).

Complexes	Solubilité
K_2CrO_4	38.96 g.l ⁻¹ à 20 °C
$PbCrO_4$	0.005×10^{-3} g.l ⁻¹ à 18 °C
$CaCrO_4$	0.2 g.l ⁻¹ à 18 °C
$BaCrO_4$	50.10^{-3} g.l ⁻¹ à 25 °C

Tableau I.4 : Solubilité du chrome hexavalent dans l'eau [9].

Les sels du chrome (VI) sont plus solubles dans l'eau que ceux du chrome (III), ce qui rend le Cr(VI) plus mobile. Ils sont utilisés dans le traitement des métaux : galvanoplastie et anodisation de l'aluminium, en tannerie, peinture, teinture, explosifs, céramique et papeterie [5]. Les chromates (CrO_4^{2-}) et les bichromates ($Cr_2O_7^{2-}$), qui sont observés dans la nature sont dus ordinairement de rejets industriels [10]. Les effets toxiques du chrome sont associés à la forme hexavalent à faible ou à forte concentration, tels que les éruptions cutanées, les ulcères d'estomac et les effets cancérigènes [11].

Chapitre II

**APERÇU SUR LE PROCÉDE
D'EXTRACTION LIQUIDE-
LIQUIDE**

II. Aperçu sur le procédé d'extraction liquide-liquide

II.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide a connu au cours de la seconde moitié du XX^{ème} siècle, un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire [12]. Cette technique est considérée comme une opération importante du point de vue technologique et économique, en raison de ses nombreuses applications dans divers secteurs, elle est largement utilisée en chimie organique, minérale, analytique, nucléaire (purification de l'uranium), pétrochimique (séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques). Ces applications touchent des domaines aussi variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie (purification des principes actifs exemple de pénicilline, les antibiotiques...), l'industrie alimentaire et le traitement ou détoxification des effluents industriels (recyclages des métaux tels que le chrome) [13].

Des recherches récentes montrent que l'extraction liquide-liquide est de plus en plus utilisée dans le domaine industriel pour la récupération de métaux lourds à partir des effluents aqueux résiduels pour éviter la contamination des eaux et de l'environnement. Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont développées brusquement pendant 25 ans. Le procédé EDLENU a été le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole pour éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide [14].

II.2. Terminologie

Soluté : substance ou molécule à extraire.

Solution : liquide contenant le(s) soluté(s) et le diluant.

Phase aqueuse : mélange à résoudre.

Phase organique : solvant extracteur.

Diluant : liquide contenant le(s) soluté(s).

Solvant : liquide destiné à extraire le(s) soluté(s).

Raffinat : solution d'alimentation qui a perdu une partie ou la majorité de ces solutés par transfert vers l'autre phase, cette phase résiduelle est appauvrie en soluté.

Extrait : phase séparée (phase organique) contenant le soluté extrait de l'autre phase (raffinat).

Décantation : opération de séparation mécanique qui permet de séparer deux liquides non miscibles par différence de densité et gravité. Cette séparation s'effectue sous l'action de la pesanteur, en les laissant reposer après avoir retiré le bouchon de l'ampoule à décanter.

II.3. Définition d'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide nommée également extraction par solvant est un procédé de chimie séparative qui permet d'extraire avec une grande sélectivité une ou plusieurs espèces chimiques de la phase aqueuse contenant les ions métalliques à extraire vers la phase organique non miscible dans laquelle sont dissous un extractant et un diluant. Une grande variété de soluté (métaux, acides, molécules organiques...) est extraite à partir de solutions aqueuses telles que les jus de lixiviation et les effluents industriels. Cette séparation est effectuée en formant un complexe chimique électriquement neutre [ion métallique-extractant] [15] par décantation gravimétrique ou centrifugation (Figure II.1).

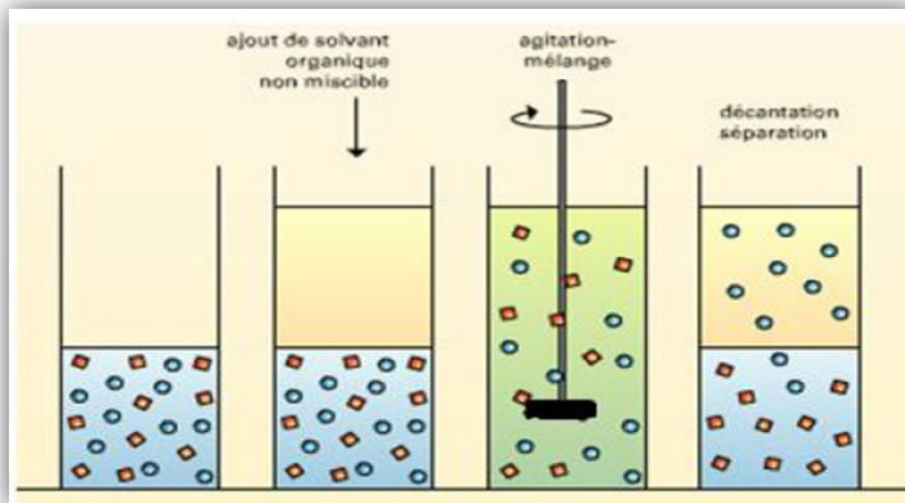


Figure II.1: Présentation d'une extraction liquide-liquide.

II.4. Applications

L'extraction liquide-liquide est une méthode de séparation, de purification et de concentration efficace et économique. Parmi ces nombreuses applications on cite [16] :

- Recyclage des solvants,
- Séparation de produits thermiquement sensibles (à basses températures),

- Séparation de produits ayant des volatilités similaires à faible ou à forte concentration en solution aqueuse,
- Extraction des composés organiques dans une solution de sel (exemple de caprolactame),
- Extraction de sels d'une solution polymère (exemple de polyols),
- Extraction des métaux dans les eaux usées et les minerais (exemple de l'extraction du chrome),

Dans le domaine de traitement des effluents industriels, des ions métalliques ont été récupérés et éliminés dans le but de l'extraction des métaux toxiques [17], tels que :

- La récupération du chrome (VI) à partir des solutions acides par le TPP et par l'Alamine 336,
- L'extraction de chrome (VI), de Mo (V) et de W(VI) contenant dans une solution d'acide sulfurique par une amine primaire,
- L'extraction d'Hg (II) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique par l'Aliquat 336.

II.5. Avantages et inconvénients

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages, on cite parmi eux[18]:

- ☞ Méthode simple, facile à utiliser et qui ne demande pas de gros matériel ou de réactifs avec des équipements compacts et très performants,
- ☞ Elle présente une haute purification,
- ☞ Séparation facile des phases aqueuse et organique,
- ☞ Pas besoin de séchage des solutions organiques après séparation,
- ☞ Préparation simultanée de plusieurs échantillons,
- ☞ Application à un grand nombre de substances,
- ☞ Capacité de travail sur des matrices très variées,
- ☞ Isolement de grandes quantité de substance, même des infimes traces,
- ☞ Elle peut devenir sélective (choix du solvant, variation de pH, formation de chélates ou de paires d'ions),
- ☞ Elle consomme peu d'énergie par rapport à la distillation pour récupérer des produits lourds ayant des points d'ébullitions élevés, car la quantité d'énergie

thermique à fournir est peut-être importante pour vaporiser le composant à séparer ou évaporer le diluant (exemple de phénol).

L'extraction liquide-liquide a quand même des inconvénients, par exemple :

- ☞ Elle consomme de grandes quantités de solvants organiques qui sont potentiellement toxiques,
- ☞ Perte de solvants organiques et d'extractant (dans la phase aqueuse),
- ☞ C'est une technique manuelle qui consomme beaucoup de temps dont la lenteur de la séparation des phases aqueuses et organique par décantation et la formation d'émulsion stables,
- ☞ La nécessité d'un ou plusieurs traitements supplémentaires à cause des traces de solvants organiques et des extractants marqués dans le raffinat et dans le but de l'obtention d'un bon rendement,
- ☞ Difficulté d'extraire les molécules très polaire.

II.6. Principe physicochimique

L'extraction liquide-liquide est un procédé hydro-métallurgique qui doit son origine à la chimie analytique dont les techniques d'identification des espèces en solution sont basées sur des méthodes de séparation. Son principe de base est de séparer deux ou plusieurs constituants d'un mélange en profitant de la répartition inégale entre deux liquides non miscible [14]. Ce procédé requiert deux étapes successives comme (Figure II.2). D'abord, on met en contact une solution d'alimentation contenant le(s) soluté(s) à séparer avec un solvant pendant une durée de temps suffisante, jusqu'à l'atténuation de l'équilibre thermodynamique dans lequel le ou les solutés sont diffusés de la phase d'alimentation dans les solvants. Après leur contact, une séparation ultérieure des deux phases non miscible (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle, de la force centrifugeuse ou du champ électrique [19].

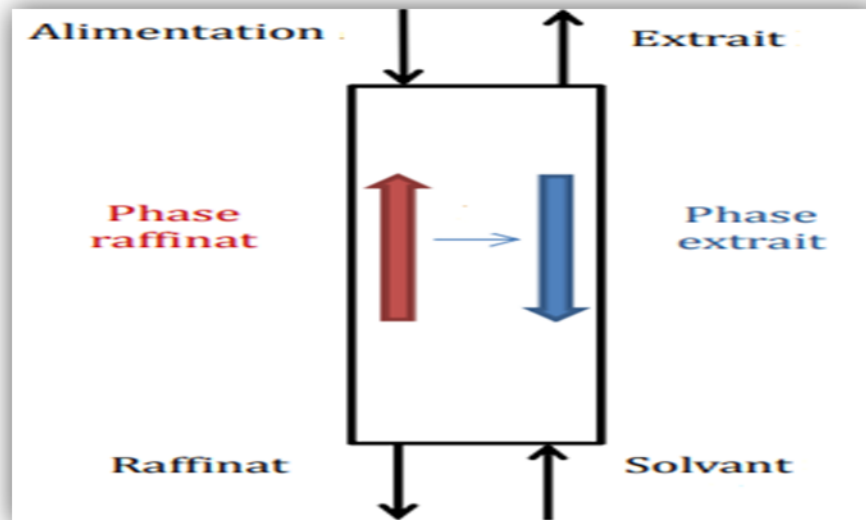


Figure II.2 : Principe de l'extraction liquide-liquide.

Généralement, les opérations précédentes sont complétées par une troisième opération (réextraction ou dés extraction) qui consiste à régénérer le solvant et l'extractant.

Même si le principe de l'extraction liquide-liquide semble simple, mais sa mise en œuvre est assez complexe, il faut bien choisir le soluté, le système liquide-liquide, le procédé et l'appareil qui donne les meilleures performances.

II.7. Propriétés des composants de la phase organique

II.7.1. Extractant

L'extractant est appelé aussi agent d'extraction ; c'est une molécule organique, son rôle est de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique [20]. Ce paramètre présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquelles on cite [21, 22] :

- Avoir une grande capacité de chargement du métal,
- Ne doit pas être cher et facile à purifier,
- Avoir une faible solubilité ou même une insolubilité dans la phase aqueuse pour minimiser la perte en extractant dans la phase raffinat et empêcher l'opération de se transformer en un simple transfert de pollution,
- Avoir un coefficient de distribution élevé par rapport au soluté à extraire,
- Avoir une solubilité élevée dans les diluants aliphatique est aromatique,

- Doit présenter une grande stabilité physicochimique, il ne doit pas être influencé par l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH, il ne doit pas participer à des réactions irréversibles avec les solutés,
- La tension interfaciale joue un rôle important vu qu'elle détermine l'efficacité de la dispersion. Une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion de la phase de contact et donc moins efficace. D'autre part, une valeur trop faible de la tension interfaciale conduit à la formation d'une émulsion stable : la décantation s'installer devient alors presque impossible,
- Une différence de densité d'environ 10% entre les phases concernées (organique et aqueux) est nécessaire. Ceci afin d'assurer une décantation facile. Souvent, un deuxième élément est introduit dans la phase organique (diluant) pour modifier la densité de l'extractant en l'augmentant ou en la diminuant selon son rapport à la densité de l'eau,
- Avoir une faible viscosité, la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qui doit être fournie au système (agitation, pompes, etc.) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière,
- Pour la mise en œuvre du procédé, l'extractant doit être inflammable, moins volatil, non toxique et non corrosif pour éviter des pertes importantes.

II.7.1.1. Choix des extractants

Le choix de l'extractant est une étape obligatoire pour obtenir une bonne extraction. Ce choix dépend du type de métal à extraire. D'après le principe HASAB (Hard and Soft Acids and Bases) établi par Pearson (Tableau II.1), les métaux sont classifiés en trois catégories selon la nature du métal et les interactions ligand/métal :

- **Les métaux durs** : ce sont les métaux alcalins et alcalino-terreux qui réagissent sélectivement via des interactions électrostatiques avec des ligands ayant des atomes d'oxygène (ligands durs) : Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Sn^{4+} .
- **Les métaux intermédiaires** : ce sont des métaux ayant des affinités pour les deux types de ligands (doux et durs) : Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} et le Pb^{2+} .
- **Les métaux mous** : ce sont des métaux qui forment des liaisons covalentes avec les ligands intermédiaires (atome d'azote) et mous (atome de soufre) : Cd^{2+} , Cu^+ , Hg^{2+} . Un

ordre d'affinité est défini selon la nature du métal et les fonctionnalités du ligand. Pour les métaux mous, l'ordre est $O < N < S$; il est inversé pour les métaux durs. Dans le cas d'un ligand bidenté, l'ordre dépendra des deux fonctions : $(O, O) < (O, N) < (N, N) < (N, S)$ pour un métal mou, l'ordre étant également inversé pour le groupe I. Les compétitions entre métaux ont lieu entre les métaux durs et les métaux intermédiaires ou ces derniers et les métaux mous.

Durs	Doux
H^+, Li^+, Na^+, K^+	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+$
$Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$	$Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}$
$Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}$	$CH_3^+Hg, Co(CN)_5^{2-}, Pt^{4+}$
$Gd^{3+}, Lu^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, As^{3+}$	Te^{4+}, Br^+, I^+
$Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}$	
$Pu^{4+}, Ce^{4+}, WO^{4+}, Sn^{4+}$	
$UO^{2+}, VO^{2+}, MoO^{3+}$	
INTERMEDIAIRES	
$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+},$	
$Sn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+}, B(CH_3)_3$	

Tableau II.1 : Classification des acides selon le principe HASAB de Pearson.

II.7.1.2. Classification des extractants

Les interactions rencontrées lors d'une extraction liquide-liquide sont multiples, cette multiplicité est le résultat de types de réactions régissant le transfert de soluté. Lo, Brain et Hanson ont classés les phénomènes d'extraction en quatre grandes catégories [23] :

- ✓ Extractants solvatants,
- ✓ Extractants chélatants,
- ✓ Extractants échangeurs de cations,
- ✓ Extractants échangeurs d'anions.

II.7.2. Diluant

C'est un liquide ou mélange de liquides dans lequel l'extractant est dissous. Il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui présente l'avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. Son rôle est de dissoudre les extractants, diluer les solvants et stabiliser les propriétés physicochimiques de la phase organique en diminuant la viscosité de l'extractant et minimisant la formation des émulsions [22,24]. Les solvants les plus utilisés sont les hydrocarbures aliphatiques (Kérosène, Hexane,...), aromatiques (Benzène,...) et leurs dérivés halogénés (CH_2Cl_2 , CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{HNO}_2$,...). Le diluant doit être :

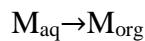
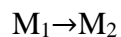
- Insoluble dans l'eau,
- Stable chimiquement et non toxique,
- Présentant une faible volatilité, faible viscosité et une faible tension superficielle avec l'eau (inférieur à 10 Nm^{-1}),

II.8. Paramètres d'extraction liquide-liquide

II.8.1. Constante de distribution (P_M)

L'extraction liquide-liquide est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre est organique.

On a un équilibre entre les deux phases liquides non miscibles ou très peu miscibles (eau/ solvant organique) (Figure II.3) :



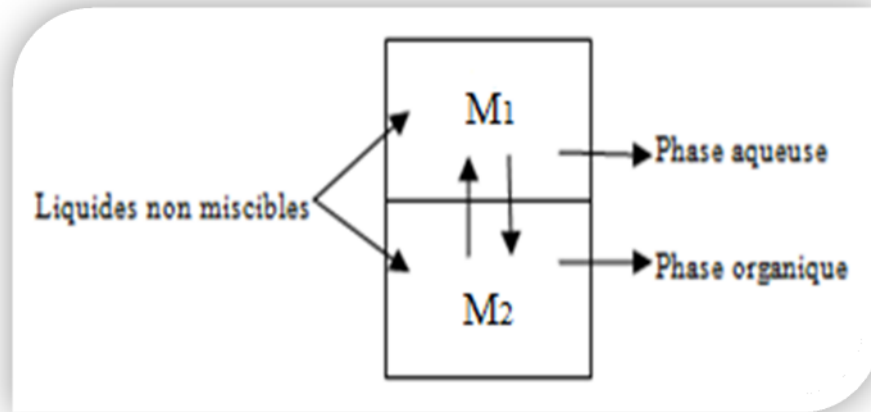


Figure II.3 : Distribution d'un soluté entre les phases aqueuse et organique.

Le partage de l'espèce M entre les deux phases liquides et non miscible se fait par agitation. Un transfert de M d'une phase à l'autre est observé.

A l'équilibre, on a l'égalité des potentiels chimiques μ et M dans les deux phases :

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)} \quad (I.1)$$

Les indices (aq) et (org) désignent respectivement les phases aqueuse et organique.

Par définition :

$$\mu_{M(aq)} = \mu^{\circ}_{M(aq)} + RT \ln a_{M(aq)} \quad (I.2)$$

$$\mu_{M(org)} = \mu^{\circ}_{M(org)} + RT \ln a_{M(org)} \quad (I.3)$$

Avec :

$\mu^{\circ}_{M(aq)}$: potentiel chimique standard de M dans la phase aqueuse.

$\mu^{\circ}_{M(org)}$: potentiel chimique standard de M dans la phase organique.

$a_{M(aq)}$: activité thermodynamique de M dans la phase aqueuse.

$a_{M(org)}$: activité thermodynamique de M dans la phase organique.

R : constante des gaz parfaits $8.314 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$.

T : température absolue (K).

A l'équilibre d'extraction, on a :

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)} \leftrightarrow a_{M(aq)} / a_{M(org)} = e^{\Delta\mu^{\circ}/RT} = P_M \quad (I.4)$$

Cette équation (I.4) est dite loi de distribution, c'est une loi thermodynamique qui s'applique qu'à température et pression constante. Le rapport $a_{M(aq)}/a_{M(org)}$ est constant à l'équilibre

$$P_M = a_{M(aq)} / a_{M(org)} \quad (I.5)$$

Avec :

P_M : constante de distribution.

L'activité a été liée à la concentration de l'espèce M par la loi de Berthollet-Nernst :

$$a_M = f_M \cdot [C_M] \quad (I.6)$$

Avec:

a_M : activité thermodynamique de l'espèce M.

f_M : facteur d'activité de l'espèce M.

$[C_M]$: concentration de l'espèce M.

$$P_M = f_{M(\text{org})} \cdot [C_M]_{\text{org}} / f_{M(\text{aq})} \cdot [C_M]_{\text{aq}} = e^{\Delta\mu^\circ/RT} \quad (I.7)$$

On peut déterminer la constante de distribution P_M si :

- On connaît le facteur d'activité f_M qu'on peut calculer par la loi de Debye-Huckel,
- On travaille avec des solutions très diluées ($f_M \rightarrow 1$) $\rightarrow a_M \approx C_M$
- On travaille à force ionique de la phase aqueuse constante.

La constante P_M peut-être intégrée par une constante conditionnelle P'_M :

$$P'_M = [C_M]_{\text{org}} / [C_M]_{\text{aq}} \quad (I.8)$$

II.8.2. Coefficient de distribution (D_M)

Les relations (I.7) et (I.8) ne sont valables que si le soluté ou l'espèce à extraire se trouve en phase aqueuse sous la même forme chimique dans les deux phases (aqueuse et organique). Comme cela est rarement le cas dans l'extraction des métaux, on utilise un autre paramètre qui est le coefficient de distribution D_M .

Le coefficient de distribution ou de partage est un paramètre expérimental à une température donnée qui exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) $C_{M(\text{org})}$ et $C_{M(\text{aq})}$ d'une espèce M entre ces deux phases une fois l'équilibre est réalisé. Ce dernier mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de plusieurs facteurs tels que la nature et la concentration du soluté, la température, le pH et la composition du solvant.

Pour l'extraction des métaux se trouvant dans l'eau sous forme cationique ou anionique, on peut définir le coefficient de distribution D_M comme étant égale à :

$$D_M = \Sigma C_{M(\text{org})} / \Sigma C_{M(\text{aq})} \quad (I.9)$$

Avec :

$\Sigma C_{M(\text{org})}$ et $\Sigma C_{M(\text{aq})}$: concentrations totales de M sous toutes ces formes respectivement dans les deux phases aqueuse et organique.

Remarque :

- Si ($D_M < 1$), une faible extraction correspond.
- Si ($D_M \gg 1$), une forte extraction correspond.

II.8.3. Efficacité ou rendement de l'extraction

Le rendement ou l'efficacité de l'extraction $R(\%)$ des espèces chimiques extraites en phase organique est exprimé par le rapport de la quantité extraite en phase organique sur la quantité initiale. Autrement dit, c'est le pourcentage de la quantité totale d'une espèce chimique M initialement dans un volume $V_{M(\text{aq})}$ de solution aqueuse qui est passé vers un volume organique $V_{M(\text{org})}$.

$$R(\%) = 100 \times C_{M(\text{org})} \cdot V_{M(\text{org})} / [(C_{M(\text{org})} \cdot V_{M(\text{org})}) + (C_{M(\text{aq})} \cdot V_{M(\text{aq})})] \quad (\text{I.10})$$

Avec :

$V_{(\text{aq})}$: volume de solution aqueuse contenant l'espèce à extraire à la concentration $C_{(\text{aq})}$.

$V_{(\text{org})}$: volume de la solution organique contenant l'espèce extraite à la concentration $C_{(\text{org})}$.

D'après la relation (I.9), on aura donc :

$$R(\%) = 100 \times D_M / [(D_M + V_{M(\text{aq})} / V_{M(\text{org})})] \quad (\text{I.11})$$

Remarque

- Le rendement $R(\%)$ augmente si le coefficient de distribution D_M augmente.
- Si $V_{M(\text{aq})} = V_{M(\text{org})} \rightarrow R(\%) = 100 \times D_M / (D_M + 1)$ (I.12)
- Le rendement $R(\%)$ augmente si $V_{M(\text{aq})} > V_{M(\text{org})}$.
- Le rendement $R(\%)$ diminue si $V_{M(\text{aq})} < V_{M(\text{org})}$.

Pour augmenter le rendement de l'extraction d'une espèce chimique dans la phase organique, on peut jouer sur :

- ✓ la nature des solvants utilisés,
- ✓ le partage du composé entre la phase organique et la phase aqueuse,
- ✓ le volume de la phase organique,
- ✓ la solubilité de la phase organique,

Et aussi en réalisant des extractions multiples ou successives.

II.8.4. Facteur de séparation α_{MN}

Le facteur de séparation ou le coefficient de sélectivité entre deux espèces métalliques M et N est défini comme le rapport de leurs coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions expérimentales :

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N \quad (\text{I.13})$$

On obtient une séparation d'autant plus efficace si les valeurs D_M et D_N ne sont pas très élevés.

II.9. Aspect cinétique d'extraction liquide-liquide

Le transfert du soluté s'effectue en trois étapes (Figure II.4):

- ✓ La diffusion en phase aqueuse qui conduit l'extraction du soluté à la première interface (phase source/phase organique),
- ✓ La formation du complexe à l'interface après une réaction chimique,
- ✓ La diffusion de l'espèce complexée en phase organique.

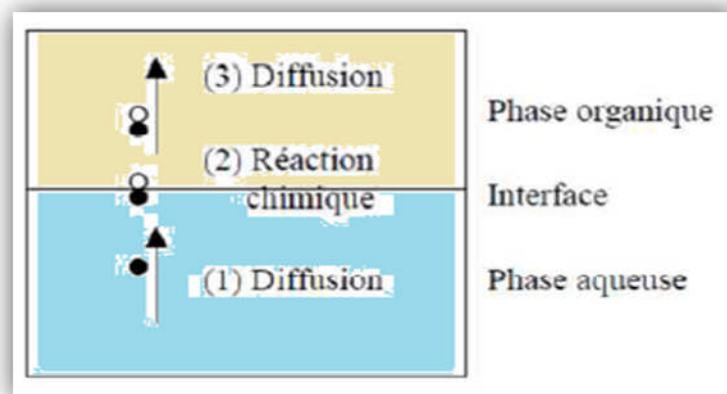


Figure II.4 : Aspect cinétique de l'extraction liquide-liquide.

II.9.1. Classification des systèmes d'extraction liquide-liquide

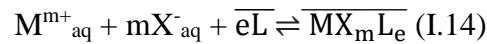
Hanson et Lo Baird ont classé les phénomènes d'extraction en quatre catégories selon la nature des interactions chimiques mises en jeu entre le solvant organique et le soluté par l'extractant [23] :

- ☞ Extraction par solvatation,
- ☞ Extraction par chélation,

- ☞ Extraction par échange cationique,
- ☞ Extraction par échange anionique.

II.9.1.1. Extraction par solvation

La solvation est définie comme étant la coextraction d'un cation et d'un anion présents initialement en phase aqueuse et transférés ensemble en phase organique grâce à un extractant [25]. L'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



Où les formes surlignées désignent les espèces et les paramètres de la phase organique. Cette convention sera utilisée par la suite.

M^{m+} : cation métallique.

X^{-} : anion en phase aqueuse.

L : extractant solvant.

Le complexe ($\overline{MX_mL_e}$) hydrosoluble est extrait par L suivant le principe de solvation, L possède un ou plusieurs groupements donneurs (O, N, S, P...) qui forme une liaison de coordination avec les cations métalliques de la phase aqueuse, et qui lui permet d'extraire le complexe neutre en phase organique en éliminant les molécules d'eau qui hydratent le complexe en phase aqueuse. La constante d'extraction (K_{ext}) est :

$$K_{ext} = \frac{[\overline{MX_mL_e}]}{[M^{m+}][X^{-}]^m[\bar{L}]^e} \quad (I.15)$$

Le coefficient de distribution:

$$D = \frac{[\overline{MX_mL_e}]}{[M^{m+}]} = K_{ext} [X^{-}]^m[\bar{L}]^e \quad (I.16)$$

De (I.15) et (I.16) dérive la relation suivante :

$$\text{Log}D = \text{Log} K_{ext} + m\text{Log}[X^{-}] + e\text{Log} [\bar{L}] \quad (I.17)$$

Cette dernière formule (I.17) montre que l'augmentation de la concentration de l'extractant augmente le rendement d'extraction, ainsi que l'addition d'un sel NX ou N en phase aqueuse non extractible (effet d'ion en commun).

II.9.1.2. Extraction par échange cationique

L'extraction d'un cation métallique par un échange d'un cation se déroule par un simple échange de proton H^+ de l'extractant contre le cation métallique M^{m+} de la phase aqueuse pour former un complexe soluble en phase organique (organosoluble).

Cette extraction concerne les ligands qui comportent un ou plusieurs fonctions d'acides carboxyliques lipophiles, caractérisés par un groupement échangeur de proton (-OH, -COOH, ASO_3H_2 , -SH, PO_3H_2 , =NH, -NH₂,...). L'extraction est décrite par l'équilibre (I.20) suivant :



La constante d'extraction :

$$K_{ext} = \frac{[\overline{ML}_m] [H^+]^m}{[M^{m+}] [\overline{HL}]^m} \quad (I.19)$$

Le coefficient de distribution:

$$D = K_{ext} \frac{[\overline{HL}]^m}{[H^+]^m} \quad (I.20)$$

Donc :

$$\text{Log} D = \text{Log} K_{ext} + m \text{Log} [\overline{HL}] - m \text{pH} \quad (I.21)$$

Sachant que $\text{pH} = -\text{Log} [H^+]$, le coefficient stœchiométrique de l'espèce H^+ peut être déterminé en portant $\text{Log} D = f(\text{pH})$ et en gardant la concentration de l'extractant, dans la phase organique, constante.

On a:

$$\text{Log} \alpha_{MN} = \text{Log} (D_M / D_N) = \text{Log} (K_{ext}^M / K_{ext}^N) + (m-n)\text{pH} + (m-n)\text{Log}[\overline{HL}] \quad (I.22)$$

Le facteur de séparation (α_{MN}) des deux cations métalliques, de différentes charges m et n est meilleur si le pH du milieu aqueux et la $[\overline{HL}]$ sont élevés et si les phénomènes d'hydrolyse n'interviennent pas.

II.9.1.3. Extraction par chélation

Dans ce cas, l'extractant fonctionne à la fois comme échangeur cationique et comme solvant. Il s'agit d'un composé ayant un groupement fonctionnel acide proche d'un atome donneur de doublet électronique. Les réactifs les plus souvent utilisés sont de forme HR. L'équilibre de l'extraction dans ce cas est comme suit :



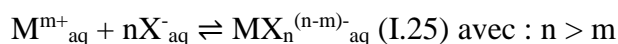
La constante d'extraction :

$$K_{ext} = [H^+]^n [\overline{MR}]^m / [\overline{HR}]^n [M^{m+}] \quad (I.24)$$

L'extractant forme avec le cation métallique un complexe soluble en phase organique sous forme d'un chélate métallique. Ce type d'extraction est intéressant pour la séparation de métaux de valences différentes.

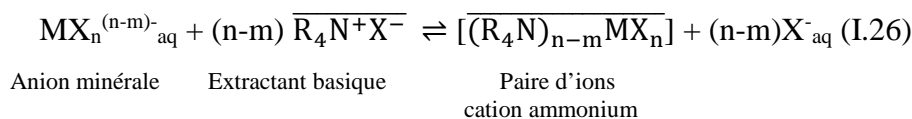
II.9.1.4. Extraction par échange anionique

L'extraction d'un cation métallique par échange d'anions ne peut avoir lieu que dans le cas où sa nature et celle des espèces chimiques présentes dans la solution aqueuse sont favorables à son engagement dans un complexe de charge négative. Dans ce cas l'interaction entre un cation métallique M^{m+} et un anion minéral X^- donne naissance à une espèce anionique $[MX_n^{(n-m)-}]$ en phase aqueuse.



Anion extractible
pour L'échangeur d'anion

Ce complexe anionique $MX_n^{(n-m)-}$ peut-être extrait dans la phase organique s'il existe dans ce milieu des cations à caractère organique marqué susceptible de former avec le complexe anionique une paire d'ion soluble transférable en phase organique. On trouve dans cette classe les sels d'amines primaires, secondaires et tertiaires, ainsi que les sels d'ammonium quaternaires. L'équilibre d'extraction s'écrit :



II.9.2. Extraction synergétique

On appelle synergie en extraction liquide-liquide l'effet conjugué de deux extractants présentant dans la phase organique qui conduit à une extraction supérieure à la somme des extractions obtenues par les deux extractants pris séparément.

- Dans le cas où $D_M^{L1L2} > D_M^{L1} + D_M^{L2}$, on dit qu'il y a un phénomène de synergie (augmentation ou évaluation de l'extraction).
- Dans le ca où $D_M^{L1L2} < D_M^{L1} + D_M^{L2}$, on dit qu'il y a un phénomène d'Antagonisme (inhibition ou diminution de l'extraction).

Avec :

L_1 : premier extractant.

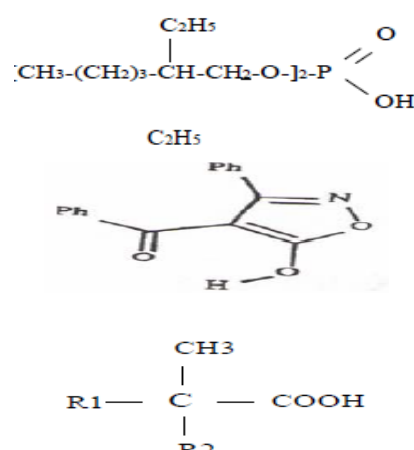
L_2 : deuxième extractant.

D_M^{L1} : coefficient de distribution du métal en phase aqueuse et organique obtenu par l'extractant (L_1).

D_M^{L2} : coefficient de distribution du métal en phase aqueuse et organique obtenu par l'extractant (L_2).

D_M^{L1L2} : coefficient de distribution du métal en phase aqueuse et organique obtenu par le mélange (L_1 et L_2).

Les quatre types d'extractants les plus utilisés sont rassemblés dans le tableau II.2 suivant :

<i>Nom chimique et marque commerciale</i>	<i>Structure chimique</i>	<i>Principe d'utilisation commerciale</i>
<p><u>Echangeurs cationiques</u></p> <p>-Acide diéthyl-2-hexyl phosphorique (HDEHP)</p> <p>*Acide 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI)</p> <p>*Acide carboxylique</p>	 <p>The image shows three chemical structures. The first is HDEHP: $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{O}]_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})$. The second is HPBI: a benzoylisoxazolone ring with a phenyl group at position 3 and a benzoyl group at position 4. The third is a general carboxylic acid structure: $\text{R}_1-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{R}_2)-\text{COOH}$.</p>	<p>U, Zn, Cu, Fe, Cd</p> <p>Cu, Zn, Cd</p> <p>Cu, Co, Ni, Fe, Zn</p>

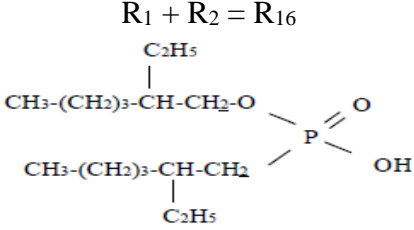
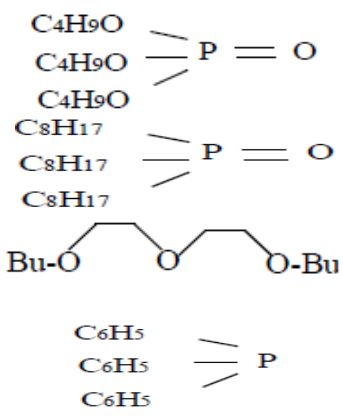
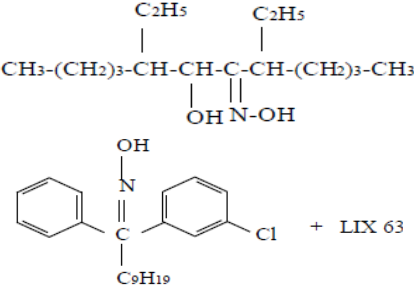
<p>*Acide versalic 10 *Acide di(ethyl-2-hexyl) phosphorique (PC-88A)</p>	<p>$R_1 + R_2 = R_{16}$</p> 	<p>U, Zn, Mo, Fe</p>
<p><u>Echangeurs anioniques</u> *Amines primaires Primène JMT Arimène 81K *Amines secondaires Amberlite LA1 et LA2 *Amines tertiaires Alamine 336 Adogen 363 Tri-n-octylamine *Ammoniums quaternaires Aliquat</p>	<p>-RNH₂ R radical en C₁₈ à 24 R radical en C₁₂ à 14 -R₂NH R radical en C₁₂ à 14 -R₃N R radical en C₈ à 12 Trilaurylamine (Oct)₃-N -(R₃NCH₃)⁺Cl⁻ avec R radical en C₈ à 10</p>	<p>Th, U, Terre rares Th, U, Hg, Fe, Zn Cu, Cd, Pb, Mo, ... U, V, W, Cu, Co Fe(Cl), Hg, Fe, Zn, Cu, Pb Ag, Hg, Zn, Pb</p>
<p><u>Agent solvatants</u> *Tri-n-butyl phosphate (TBP) *Oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO) *Di-butyloxyéthane glycol (Butex) *Tri phényle phosphine (TPP)</p>		<p>U, Zn, HF, Fe, Terres rares U, H₃PO₄ Mo, Zn, Cd Cd, Mo, Cr, Pb, Zn</p>
<p><u>Agents chélatants</u> *Hydroxyoxyme *LIX 63 *LIX 70</p>		<p>Cu, Ni, Co Cu</p>

Tableau II.2: Principaux extractants.

II.10. Liquides ioniques

II.10.1. Définition

Les liquides ioniques sont des sels complètement ioniques ayant un point de fusion inférieur à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais certains d'entre eux sont liquides à la température ambiante [26].

Les liquides ioniques sont composés d'un cation organique (ammoniums ou phosphoniums tels que les tétraalkylammoniums, les tétraalkylphosphoniums, lesalkylpyridiniums, les triazoliums ou encore les alkylpyrrolidiniumset les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone)[27] associé à un contre-anion soit organique (CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CF_3CO_2^- et CH_3CO_2^- etc....) soit inorganique (BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , NO_3^- , AlCl_4^- , SbF_6^- etc....). Les combinaisons cation/anion possibles sont très nombreuses.

Au cours de ces dernières années, de nouveaux liquides ioniques qui sont synthétisés et utilisés pour des taches spécifiques plus qu'à la nature des ions qui les constituent. Cette spécification est dû au fait que le cation et / ou l'anion possèdent un groupe fonctionnel [28].

II.10.2. Propriétés physicochimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques possèdent une ininflammabilité et une faible volatilité qui est due à sa faible pression de vapeur. C'est l'avantage qu'ils présentent pour séparer des produits par distillation par exemple et pour éviter l'explosion aux vapeurs non contrôlées. Ils sont tolérant aux acides forts, très stable thermiquement et chimiquement, peu couteux et faciles à synthétiser. Ils ont une viscosité modulable et une densité ionique élevée. Certains solutés organiques et inorganiques peuvent-être dissous grâce à leur forte solvation dans le milieu non coordinat. Toutes ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte.

Les liquides ioniques sont utilisés dans de nombreux domaines industriels notamment dans l'industrie chimique dont leurs applications pour les procédés de séparations telles que l'extraction liquide-liquide.

II.11. Rappels bibliographique sur l'extraction liquide-liquide du chrome

La Tri-iso-octylamine a été utilisée par Huang [29] pour l'extraction de Cr(VI) dans l'oxylène à différentes concentrations en milieu chlorhydrique, les espèces extraites sont : $(\text{TiOA H})\text{HCrO}_4$ et $(\text{TiOA H})\text{HCrO}_4\text{HCl}$.

Schrotterova [30] a étudié l'extraction de Cr(VI) par la primene JM-T en milieu sulfurique, il a constaté que le chrome est extrait sous forme de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à pH compris entre 2 et 4.

Certaines amines ont été utilisées pour l'extraction de Cr(VI), telle que la Di-Laurylamine en milieu sulfurique et la TOA dans le benzène et le cyclohexane [31].

Benhamla et coll [32] ont utilisé l'Aliquat 336 pour l'extraction de Cr(VI). Elles ont constaté que le paramètre le plus influençant sur l'extraction liquide-liquide est la concentration de l'Aliquat 336. Cette dernière influe négativement sur le rendement. Par contre, le volume, la température et la concentration en chrome ont une influence positive sur la performance de l'extraction.

Deputala [31] a étudié l'extraction de Cr(VI) par la tri-n-octyl amine dans différentes solutions d'acides minéraux. Il a constaté que le Cr(VI) est extrait sous forme de CrO_3Cl^- dans l'acide HCl et sous forme de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à partir d'autres acides minéraux. Il a également observé une diminution du rendement d'extraction par l'augmentation de la concentration d'acide pour différents acides utilisés sauf HCl. Cette diminution peut-être due à la modification de la composition des espèces extraites.

Senol [33] a étudié l'extraction de Cr(VI) à partir des milieux acides par le système Aliquat 336/xylène. Il a montré que l'efficacité d'extraction de Cr(VI) est meilleure dans H_2SO_4 que dans HNO_3 . Une étude comparative entre l'Alamine 336 et l'Aliquat 336 sur l'efficacité de l'extraction du chrome(VI) pour des pH entre 1 et 7 a été réalisée, les résultats ont montré que l'Aliquat 336 est plus efficace pour l'extraction du chrome à des valeurs de pH allant de 2 à 6 et 100% de Cr(VI) est extrait.

S. Karmakar et coll [34] ont appliqué le procédé d'extraction par solvant pour la récupération de Cr(VI) en utilisant l'Aliquat 336 comme extractant. Ils ont étudié

l'efficacité de l'extraction dans différentes conditions expérimentales, ils ont constaté que le milieu acide est meilleur que le milieu basique. Le taux de récupération de Cr(VI) est de 99.78% après 30 min de contact en milieu HCl.

Une étude a été faite par Lo, SL et Shiue [35] qui ont utilisé l'Aliquat 336 à 0,1 M pour l'extraction de Cr(VI) dans un mélange de kérosène et xylène comme diluants. Ils ont indiqué que l'efficacité d'extraction est meilleure en solution acide. L'espèce extraite est sous cette forme HCrO_4^- à pH entre 3,53 et 3,75. En diminuant le rapport $V_{\text{aq}}/V_{\text{org}}$, la solution récupérée est 10 fois plus concentrée en Cr(VI). Ils ont aussi remarqué que l'Aliquat 336 peut être réutilisé pour l'extraction de Cr(VI), car après cinq cycles d'extraction, la solution Aliquat 336/ kérosène/ xylène ne présente aucune perte de volume significative et conserve la même capacité d'extraction.

Mitiche et coll [36] a mis en évidence les propriétés extractives d'un ligand organophosphoré le triphényl phosphine (TPP) vis-à-vis du chrome (VI) à partir d'un milieu sulfochromique. Le triphényl phosphine est un très bon extractant d'acide chromique, l'espèce extraite prédominante dans la phase organique est une paire d'ions $[(\text{H}_3\text{OE})^+\text{HCr}_2\text{O}_7^-]$. Les sulfates sont faiblement coextraits, malgré la présence d'une forte concentration d'acide sulfurique en phase aqueuse.

II.12. Conclusion

En conclusion, l'extraction liquide-liquide est un procédé de séparation équivalent à un processus de transfert de masse. Elle présente de nombreux avantages : c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé, tant pour l'isolement de quantités importantes de substances que pour des traces infimes. Le choix de l'extractant est un élément clé du procédé d'extraction. Ces propriétés doivent être satisfaites quelles que soient la nature et la composition des solutions aqueuses traitées.

Chapitre III

**TECHNIQUES
EXPERIMENTALES ET
METHODES D'ANALYSES**

III. Techniques expérimentales et méthodes d'analyses

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

III.1. Produits chimiques utilisés

Le tableau III.1 rassemble certaines caractéristiques et propriétés des produits chimiques utilisés :

Produit	Formule chimique	Etats physique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseur
$K_2Cr_2O_7$	Dichromate de potassium	Cristaux	294.18	99	Riedel-de Haen
HNO_3	Acide nitrique	Liquide	63.01	40	Cheminova
H_2SO_4	Acide sulfurique	Liquide	98.07	96	Biochem Chemopharma
HCl	Acide chlorhydrique	Liquide	36.46	36.5-38	Sigma-Aldrich
NaOH	Hydroxyde de sodium	Cristaux	40	99	Riedel-de Haen
$C_{25}H_{54}ClN$	Aliquat 336	Liquide visqueux	404.16		Sigma-Aldrich

Tableau III.1 : Récapitulatif des produits chimiques utilisés.

III.2. Matériels utilisés

- Un pH-mètre muni d'une électrode combinée de type WTW 526-538a été employé pour mesurer les valeurs de pH dans les phases aqueuse (Figure III.1),



Figure III.1 : pH-mètre utilisé.

- Une balance analytique électronique de type Sartorius BP 121S a été utilisée pour les différentes pesées,
- L'agitation a été assurée par un banc vibrant multiposte de type GFL 3006,
- L'utile de verrerie ordinaire : pipettes, micropipette de 500 μ l, fioles jaugées, béchers, ampoules à décanter, tubes à essais, erlenmeyers,... La verrerie doit-être bien rincé et lavé après chaque usage avec de l'eau distillée et de la cétone si c'est la peine, ensuite séché dans l'étuve,
- Le dosage du chrome a été effectué sur une spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme air-acétylène (Shimadzu AA-6800) (Figure III.2).



Figure III.2: Appareillage de la SAA Shimadzu AA-6800 utilisé.

La maintenance du matériel est une partie intégrante de l'analyse, considérant qu'une absence de besoin à ce niveau peut avoir des répercussions sur le résultat final (erreurs de manipulation qui peuvent-être dues aux fioles endommagées ou mal calibrées, aux contaminations, de prélèvement... etc).

III.3. Extractant Aliquat 336

L'Aliquat 336 est un produit commercial (catalyseur de Starks), fournie par Sigma-Aldrich. C'est un mélange de C₈ (octyle) et C₁₀ (décyl) en C₈ prédominante. Il s'agit d'un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme catalyseur de transfert de phase et comme un extractant efficace de nombreux solutés, tels que les espèces anioniques (Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻...), les acides minéraux et organiques, les enzymes et les hormones.

L'Aliquat 336 est une amine quaternaire insoluble dans l'eau, obtenue à partir de la méthylation mixte de l'octylamine/tridényle, qui est capable de former des sels solubles dans l'huile d'espèces anionique à pH neutre ou légèrement alcalin.

L'Aliquat 336a été utilisé dans:

- La récupération et la purification des métaux suivants : Cadmium, Cobalt, Fer, Molybdène, terres rares, Tungstène, l'uranium, vanadium et zinc,
- Le traitement des déchets,
- La purification de divers acides.

III.3.1. Propriétés physico-chimiques

Le chlorure de méthyl trioctyl ammonium est un liquide jaunâtre visqueux, composé d'un cation organique volumineux associé à un ion chlorure (Figure III.3).

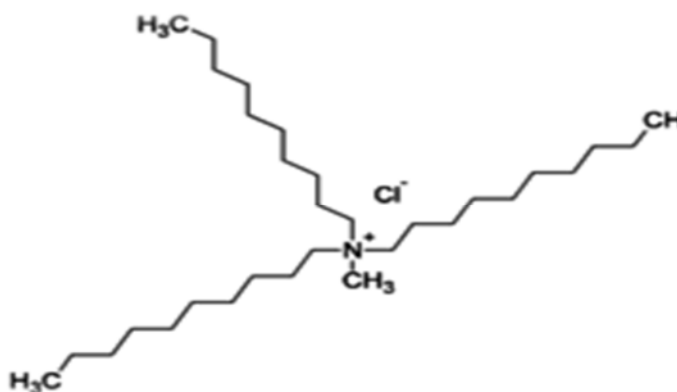


Figure III.3 : Structure de l'Aliquat 336.

La structure de l'ammonium quaternaire possède une charge positive permanente, qui permet la formation des sels avec des anions sur une gamme très large de pH. C'est pour cette raison que l'Aliquat 336 trouve des applications environnementales.

Certaines propriétés physico-chimiques de l'Aliquat 336 sont résumées dans le tableau III.2:

Formules chimiques	C ₂₅ H ₅₄ NCl
Masse molaire (g/mol)	404.16
Température d'ébullition (°C)	225
Température de fusion (°C)	-20
Densité (g/cm³)	0.884
Viscosité (mPa.s)	1500
Point d'éclair (°C)	132
Tension de surface	28

Tableau III.2: Propriétés physico-chimiques de l'Aliquat 336.

III.3.2. Applications de l'Aliquat 336

- Utilisé en tant qu'un liquide ionique vu qu'il possède une température de fusion inférieure à 100 °C,
- Utilisé comme tensioactif pour diminuer la tension superficielle ou d'agent d'émulsion dans certains procédés de séparation,
- Agent antistatique pour la fabrication des textiles et la menuiserie,
- Décolorant et désodorisant des bouillons de fermentation.

III.4. Solvants organiques utilisés

Dans ce travail, trois solvants organiques ont été utilisés : le chloroforme, le xylène et le dichlorométhane dont leurs caractéristiques et propriétés sont rassemblés dans le tableau III.3.

Solvant	Masse molaire g/mol	Constante diélectrique	Densité Kg/m³	Solubilité dans l'eau	Fournisseur
Chloroforme CHCl ₃	119	4.80	1.479- 1.483	Insoluble	Sigma- Aldrich
Xylène C ₈ H ₁₀	100.17	2.57	0.88	Insoluble	Merk
Dichlorométhane CH ₂ Cl ₂	8.93	8.93	1.324- 1.326	Insoluble	Sima-Aldrich

Tableau III.3 : Caractéristiques et propriétés des solvants organiques utilisés.

III.5. Préparations des solutions

Afin de réaliser une extraction liquide-liquide, il doit y avoir la présence de deux phases liquides essentiellement non-miscibles, l'une est aqueuse et l'autre est organique.

III.5.1. Solutions aqueuses

Les solutions aqueuses sont des solutions préparées à partir de sel de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dilué dans différents acides à pH entre 3.5-3.7 :

- Des solutions de concentration de 12 ppm de chrome ont été préparées. Les acides utilisés sont : H_2SO_4 , HNO_3 et HCl à 10^{-3} M.
- Une solution de concentration de 6 ppm de chrome a été préparée. L'acide utilisé est : HCl à 10^{-3} M.
- Une solution de concentration de 20 ppm de chrome a été préparée. L'acide utilisé est : HCl à 10^{-3} M.

III.5.2. Solutions organiques

Les solutions organiques sont constituées de l'Aliquat 336 à différentes concentrations dissoute dans différents solvants organiques :

- Aliquat 336 à 10^{-2} M dissoute dans le chloroforme, le xylène et le dichlorométhane.
- Aliquat 336 à 10^{-1} M et à 10^{-4} M dissoute dans le chloroforme.

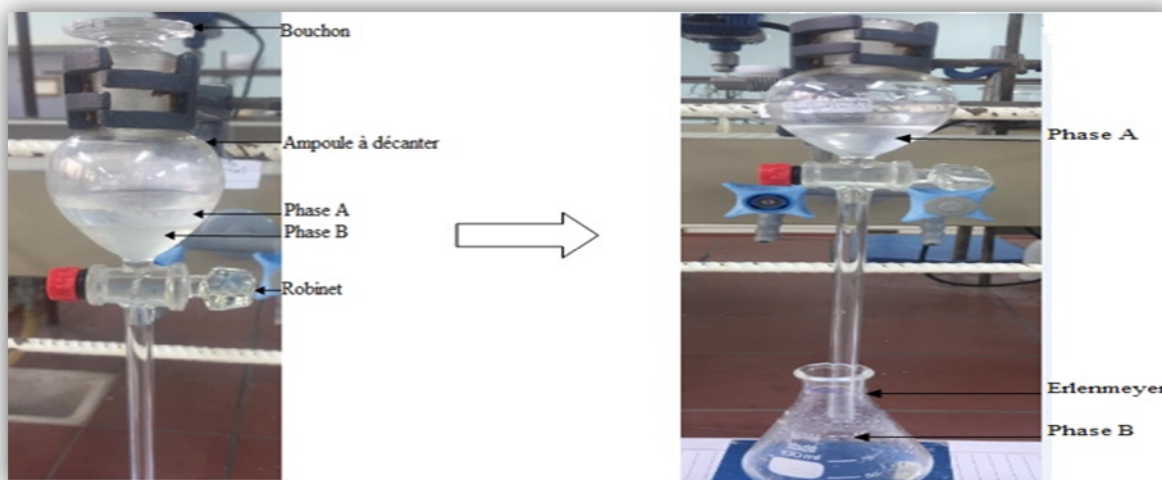
III.6. Procédure d'extraction liquide-liquide

Les expériences de l'extraction liquide-liquide ont été effectuées dans des erlenmeyers de 100 ml fermés avec des bouchons en verre, en mélangeant des volumes égaux de phase aqueuse contenant l'espèce à extraire avec la phase organique chargée en extractant ($V_{aq} = V_{org} = 10ml$) (Figure III.4). Les solutions sont mises en contact sous agitation pendant un temps considéré comme suffisant pour atteindre l'équilibre extraction liquide-liquide (pendant 24h avec une vitesse d'agitation de 200trs/min).



Figure III.4 : Schéma d'un agitateur.

Une fois l'équilibre est atteint, les deux phases aqueuse et organique sont séparées par décantation à l'aide d'une ampoule à décanter par simple gravité (Figure III.5).



« Décantation »

« Séparation »

Figure III.5: Schéma de séparation des deux phases A et B après décantation.

La densité de différents solvants permet de savoir si la phase organique se trouve au-dessus ou en-dessous de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter (si la phase A est la phase aqueuse donc la phase B sera la phase organique et le vise vers ça). Les phases aqueuses sont généralement plus denses que les phases organiques à l'exception des solvants chlorés.

On procède à l'analyse de la phase aqueuse après dilution adéquate par la spectrophotométrie d'absorption atomique ShimadzuAA-6800 à flamme air-acétylène. La figure III.6 représente le schéma d'extraction liquide-liquide.

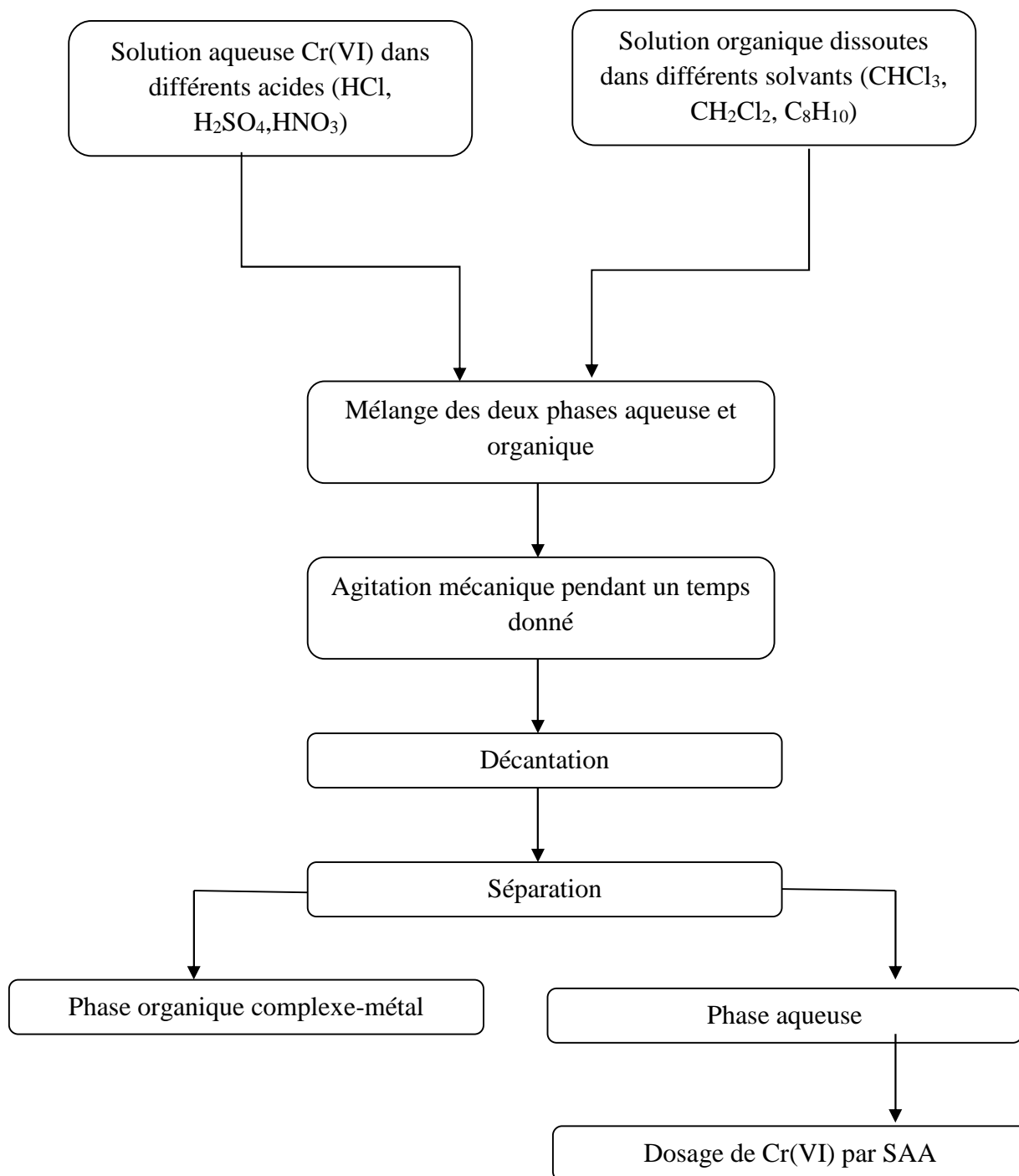


Figure III.6: Procédé d'extraction liquide-liquide du chrome.

III.7. Méthodes d'analyse et caractérisation

III.7.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode physique d'analyse qui permet le dosage mono-élémentaire des cations majeurs à l'état de trace (ordre de ppm) dans des échantillons liquides.

Le métal chrome étudié a été analysé par la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme air-acétylène à l'aide d'un appareil Shimadzu AA- 6800.

• Principe

Les solutions contenant l'espèce métallique sont d'abord aspirées à travers un capillaire et dirigée vers un nébuliseur. Sous l'effet d'une flamme qui est produite par combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air), l'échantillon est à l'échelle atomique. Une lampe à cathode creuse émet une onde lumineuse de longueur d'onde typique de l'élément métallique à analyser. La quantité de radiation adsorbée dépend du nombre d'atomes de l'élément étudié se trouvant devant le faisceau. La mesure de l'absorbance de chaque échantillon est traduite en valeur de concentration à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec des solutions de concentrations connues de l'espèce métallique à doser (Figure. III.7).

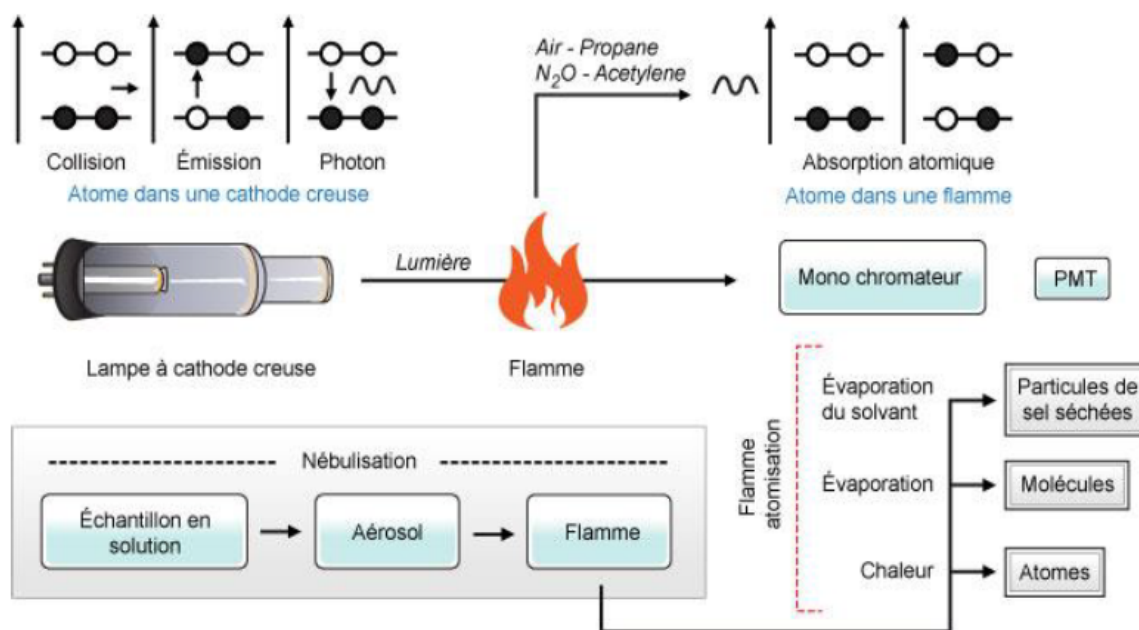


Figure III.7 : Les différentes étapes d'analyse par SAA.

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

$$\text{Log} (I_0/I) = K I C$$

I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation transmise.

l : longueur du chemin optique.

C : concentration de l'élément considéré.

K : constante caractéristique de l'appareil.

Des conditions spectrales de dosage du métal étudié (chrome) sont résumées dans le tableau III.4 présent ci-dessous :

Elément	Domaine de linéarité (μg)	Longueur d'onde λ (nm)
Cr	0.5-2	357.90

Tableau III.4 : Condition standard d'analyse par SAA.

- **Préparation des étalons**

Les solutions étalons du chrome ont été préparées à partir d'une solution initiale de dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) à 100 ppm de façon à obtenir des solutions de concentrations finales 0.5 ppm, 1 ppm et 2 ppm. La droite d'étalonnage est portée sur la figure III.8.

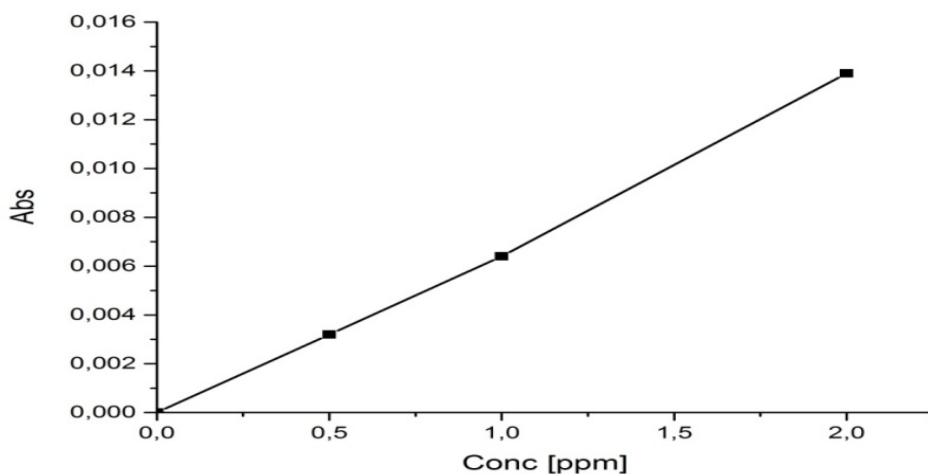


Figure III.8 : Courbe d'étalonnage du chrome.

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV. Résultats et discussions

IV. 1. Introduction

On s'intéresse dans cette partie du travail à étudier l'extraction liquide-liquide du chrome (VI) à partir de différents milieux acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique comparable aux bains usés de chromage en utilisant l'Aliquat 336 comme extractant.

Afin de déterminer les meilleurs conditions pour l'extraction liquide-liquide du chrome (VI) par l'Aliquat 336, différents paramètres ont été étudiés :

- Effet de la nature de l'acide dans la phase aqueuse,
- Influence de la concentration initiale en chrome(VI),
- Effet de la nature du diluant dans la phase organique,
- Influence de la concentration en extractant (Aliquat336),
- Effet du temps de contact.

Le but de cette étude vise l'optimisation des paramètres d'extraction, en calculant les différents rendements d'extraction de chrome (VI) après avoir déterminé les concentrations en Cr(VI) dans les phases aqueuses par la SAA.

Le rendement d'extraction de Cr(VI) est calculé par la loi suivante :

$$R(\%) = \frac{\text{Quantité extraite en phase organique}}{\text{Quantité initiale}} \times 100$$

VI.2. Mécanisme d'extraction du chrome (VI)

Huang et coll [37] ont étudié dans leurs travaux la distribution du chrome (VI) entre une phase aqueuse et une phase organique pour des pH allant de 2 à 4. D'après le diagramme de répartition des différentes espèces chromiques en fonction du pH, les espèces prédominantes sont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et HCrO_4^- .

La distribution des espèces Cr(VI) dépend de la concentration totale de Cr(VI) ainsi que du pH d'équilibre de la solution (Figure IV.1).

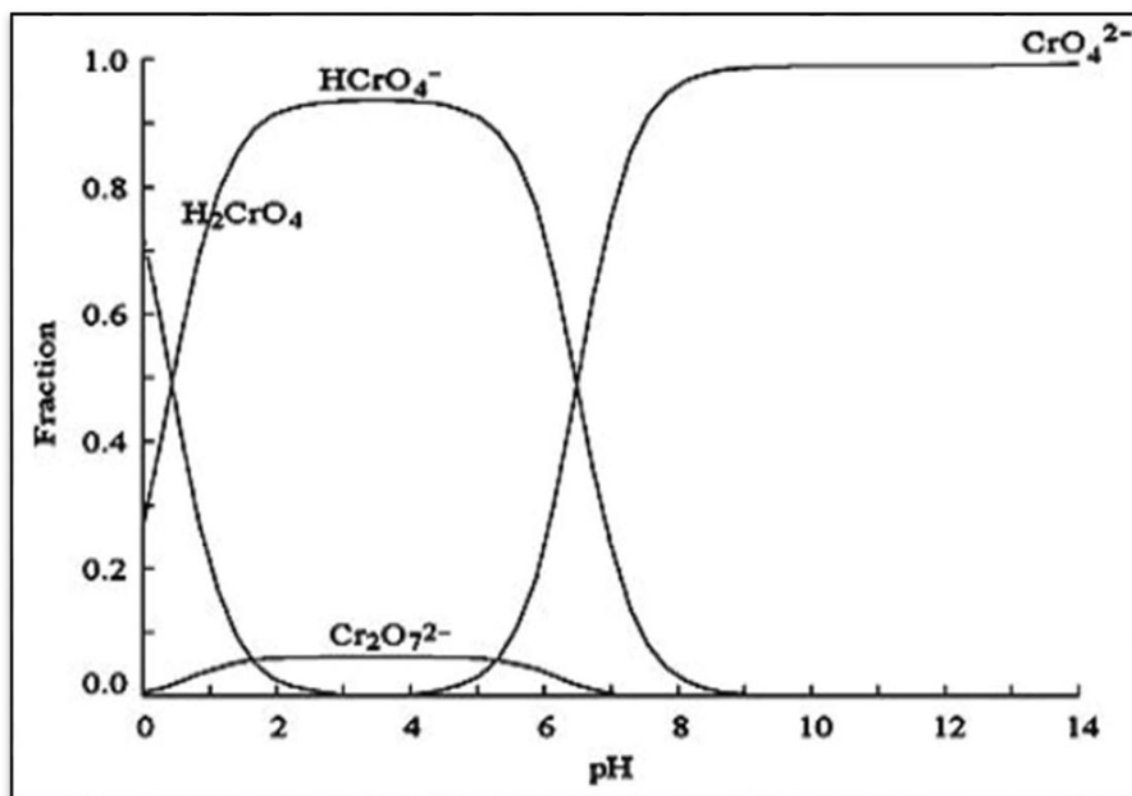
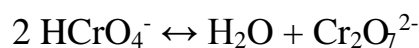
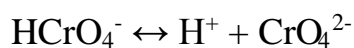
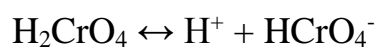


Figure IV.1 : Diagramme de répartition des espèces chromiques en solution en fonction du pH.

Le mécanisme de fixation des chromates sur différents échangeurs d'anions dépend de la distribution des espèces Cr(VI) en solution, comme décrit par les équilibres réactionnels suivants :

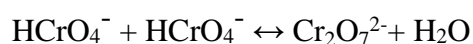


L'extraction de Cr(VI) par les ammoniums quaternaires tel que l'Aliquat 336 $[(C_8H_{17})_3(CH_3)N^+Cl^-]$ utilisé dans ce présent travail dépend de la spéciation des chromates en solution.

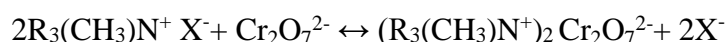
Des travaux antérieurs dans notre laboratoire ont été effectués en vue d'obtenir des informations concernant la stœchiométrie du complexe formé (Cr(VI)-Aliquat336).

Les résultats obtenus ont montré que la représentation graphique de Log D en fonction de Log [Aliquat 336] est une droite de pente voisine de 2. Ceci indique que la réaction de complexation donnant lieu à l'extraction de Cr(VI) implique une association de deux molécules d'Aliquat 336 avec une espèce en Cr(VI).

Les espèces extraites sont donc les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formées par dimérisation des espèces HCrO_4^- et qui sont largement prédominantes dans nos conditions opératoires.



L'extraction du chrome(VI) par l'Aliquat est régie par une équation de type :



L'extraction de cette espèce est la plus probable dans ces conditions vu le pourcentage d'existence de cet anion donné par le diagramme de répartition des espèces chromiques en fonction du pH (Figure IV.1).

VI.3. Extraction liquide-liquide du chrome(VI) par l'Aliquat336

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude préliminaire de transfert du chrome de la phase aqueuse vers la phase organique constituée d'un diluant (chloroforme) en présence et en absence de l'extractant dans cette dernière phase. Les résultats ont montré que le transfert du chrome est possible qu'en présence de l'extractant, l'extraction est quasiment nulle en absence de ce dernier.

Par la suite, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur l'efficacité de l'extraction du chrome par l'Aliquat 336 à partir d'un milieu acide.

VI.4. Effet du temps de contact

Le temps de contact est le temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre. C'est l'un des paramètres les plus importants dans l'extraction par solvant.

Un mélange de phase organique ($[\text{Aliquat336}] = 10^{-2}\text{M}/\text{CHCl}_3$) et de phase aqueuse ($[\text{Cr(VI)}] = 12 \text{ ppm}/\text{HCl}$) sont soumis à des agitations pendant des durées différentes allant de 30 min jusqu'à 24h. Après séparation des deux phases, la quantité du chrome restante en phase aqueuse est analysée par la SAA. La courbe qui donne le rendement de l'extraction en fonction de la durée d'agitation est illustrée dans la figure IV.2.

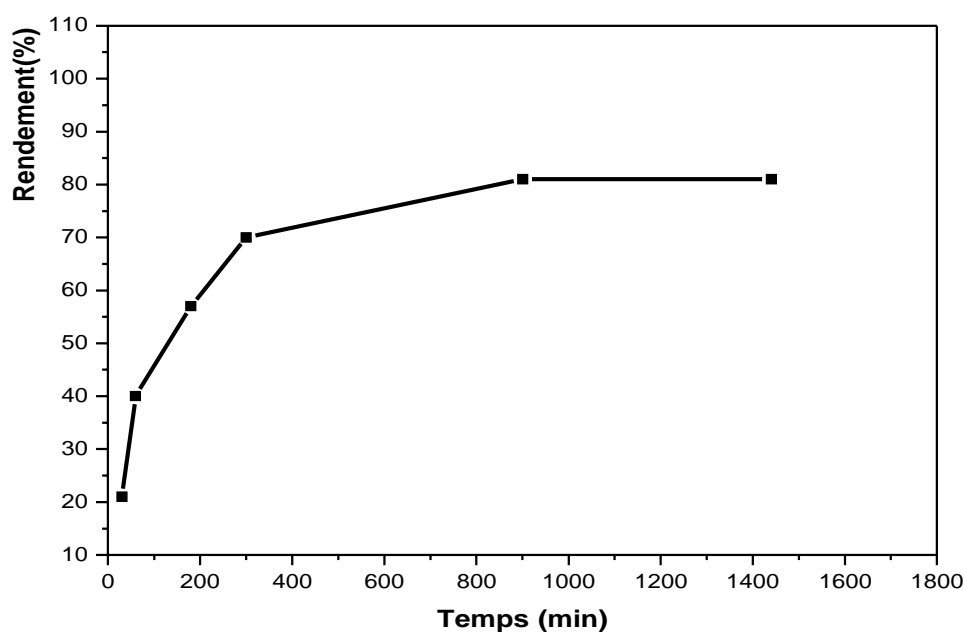


Figure IV.2 : Rendement d'extraction de Cr(VI) en fonction du temps.

$[\text{Cr(VI)}] = 12\text{ppm}/\text{HCl}$. $[\text{Aliquat336}] = 10^{-2}\text{M}/\text{chlorofome}$

D'après les résultats obtenus, on constate que le rendement d'extraction augmente graduellement jusqu'à atteindre une valeur maximale de 81%, au-delà de laquelle le rendement reste constant. Le temps d'équilibre est alors $t = 15\text{h}$.

Le temps d'agitation a été choisi largement supérieur au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction, 24 heures d'agitation se sont révélées largement suffisantes.

VI.5. Effet de la nature de l'acide

Vu que l'effet de la nature de l'acide est assez important sur le rendement d'extraction liquide-liquide, différents acides tels que HCl, HNO₃ et H₂SO₄ ont été testés pour étudier l'extraction de Cr(VI) en utilisant l'Aliquat 336 à 10⁻²M comme extractant diluée dans le chloroforme.

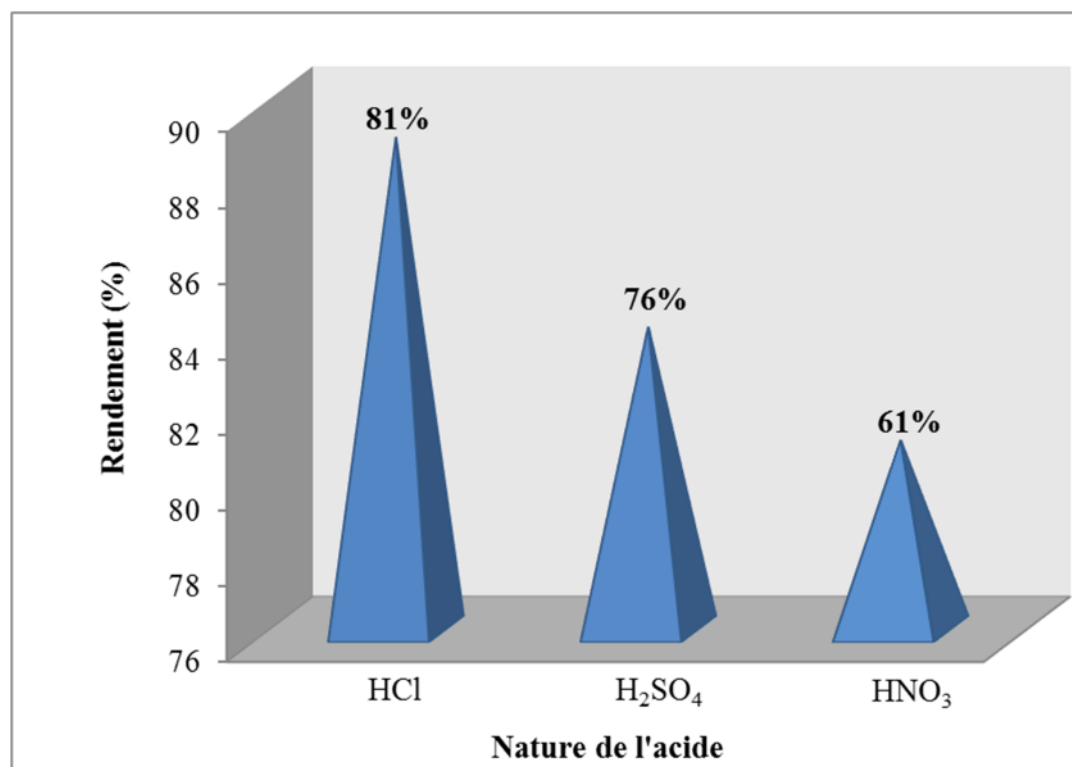


Figure IV.3 : Evolution du rendement d'extraction du chrome en fonction de la nature de l'acide. Phase aqueuse : [Cr (VI)] = 12ppm / [acide] = 10⁻³M. Phase organique : [Aliquat 336] = 10⁻²M /CHCl₃.

La figure IV.3 illustre bien la différence entre les trois solvants acides étudiés, nous constatons que l'efficacité d'extraction des ions chrome (VI) en fonction des différents acides suit l'ordre suivant :



On a trouvé le meilleur rendement est en milieu chlorhydrique avec un pourcentage d'extraction de 81%. Des rendements de 76% et de 61% ont été obtenus respectivement en milieu sulfurique et nitrique.

VI.6. Influence de la concentration initiale en métal

Nous avons étudié l'extraction des ions du chrome (VI) à partir de solutions aqueuses de concentrations initiales en chrome variables de 6ppm à 20ppm et l'Aliquat 336 à 10^{-2} M dissous dans le chloroforme. Les pourcentages d'extraction de Cr(VI) sont représentés sur la figureIV.4.

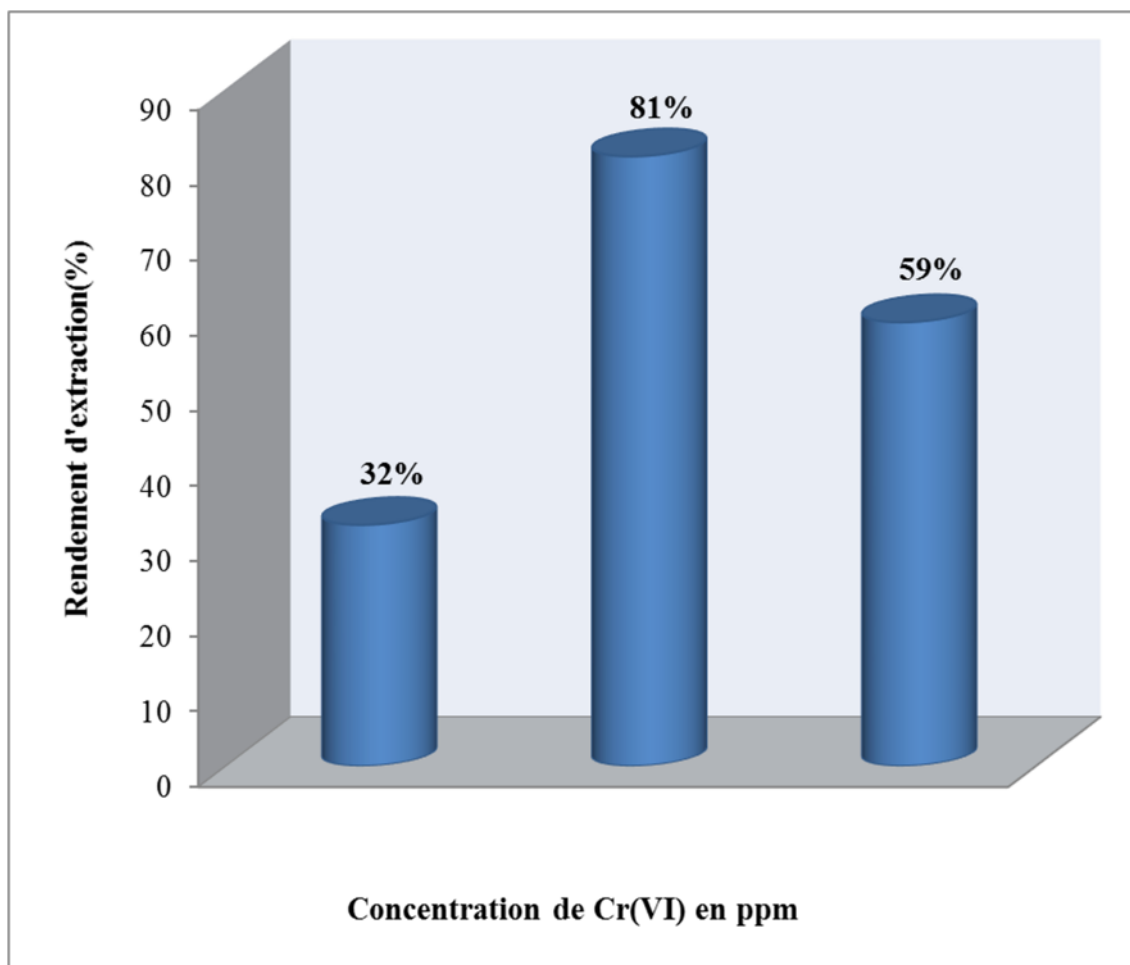


Figure IV.4 : Effet de la concentration initiale de Cr(VI) sur l'extraction. [Cr]= 6ppm, 12ppm, 20ppm / HCl. [Aliquat]= 10^{-2} M/CHCl₃.

Ces résultats montrent que le rendement d'extraction est faible (32%) pour une concentration égale à 6ppm en Cr(VI). On remarque aussi que le rendement d'extraction augmente fortement en augmentant la concentration initiale en chrome dans la phase aqueuse et atteint une valeur maximale de 81% pour une concentration en Cr(VI) égale à 12ppm.

Par contre, on remarque que lorsqu'on augmente la concentration du chrome (VI) dans la phase d'alimentation à 20 ppm, le rendement d'extraction diminue pour atteindre une valeur de 56 %, ceci peut-être expliqué par la saturation de l'interface (phase aqueuse / phase organique).

VI.7. Effet de la nature du diluant

La nature du diluant dans la phase organique à une grande influence sur l'extraction liquide-liquide. L'extraction de Cr(VI) a été réalisée à partir des solutions de concentrations constantes en chrome (12 ppm) par l'Aliquat 336 à 10^{-2} M dans différents diluants. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.5.

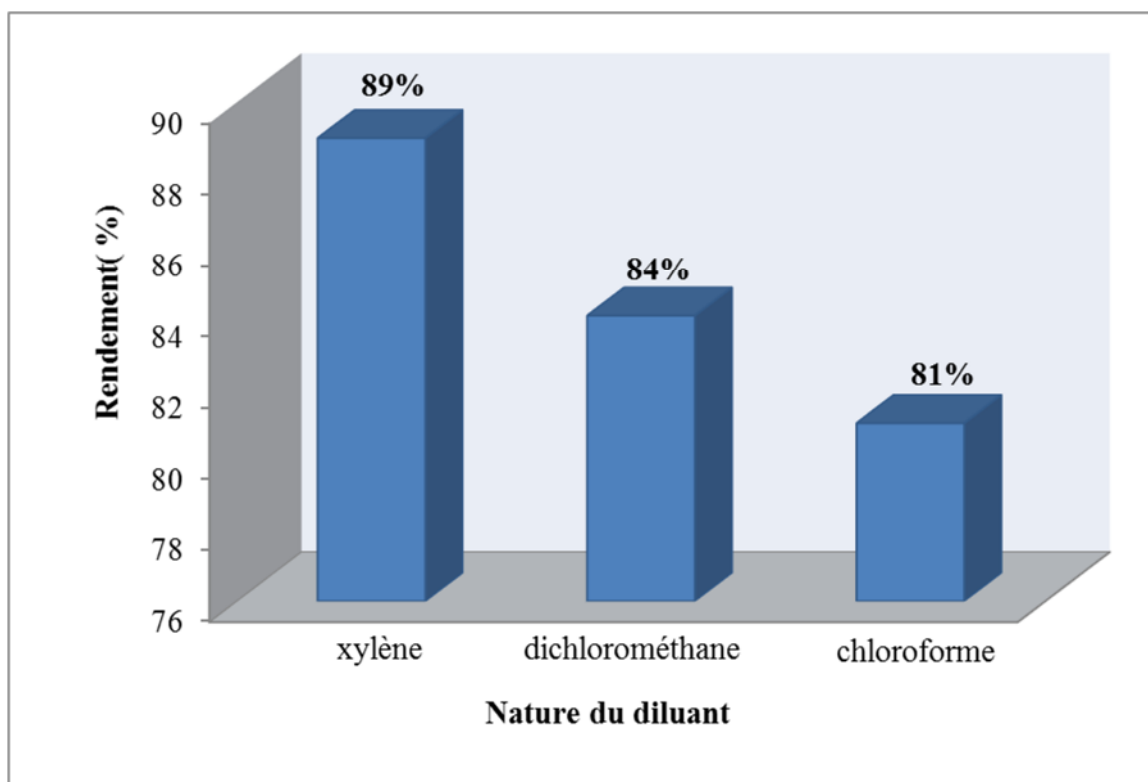


Figure IV.5 : Evolution du rendement d'extraction de Cr(VI) en fonction de la nature du diluant. Phase aqueuse : [Cr(VI)]= 12ppm/ xylène, dichlorométhane chloroforme. Phase organique : [Aliquat 336]= 10^{-2} M/ HCl.

On remarque d'après les résultats obtenus que l'extraction de Cr(VI) est efficace pour les trois diluants utilisés et que le rendement d'extraction augmente, il se manifeste dans l'ordre suivant :

dichlorométhane < chloroforme < xylène

Le xylène demeure le meilleur diluant, mais vu la formation d'un précipité blanc qui a été observé au sein de la phase aqueuse lors de la séparation des deux phases aqueuse et organique, on préfère continuer les expériences avec le chloroforme car il présente une faible constante diélectrique par rapport au dichlorométhane.

Dichlorométhane ($\epsilon = 8,93$) > Chloroforme ($\epsilon = 4,81$) > Xylène ($\epsilon = 2,57$)

L'extraction est favorisée par les milieux organiques apolaires de constante diélectrique les moins élevées. Cela est dû à la meilleure séparation des phases.

VI.8. Influence de la concentration en extractant

Le choix de la concentration de l'extractant est très important dans le processus d'extraction par solvant. Sa concentration est un facteur clé dans l'étude d'extraction des ions métalliques.

L'extraction du chrome à partir d'une phase aqueuse constituée des ions de Cr(VI) de concentration constante (12 ppm) dans HCl, par l'Aliquat 336 dissoute dans le chloroforme à des différentes concentrations comprises entre 10^{-4} M et 10^{-1} M a été étudiée. Sur la figure IV.6, nous avons représenté sous forme d'histogrammes, le taux d'extraction du chrome (VI) en fonction de la concentration en extractant.

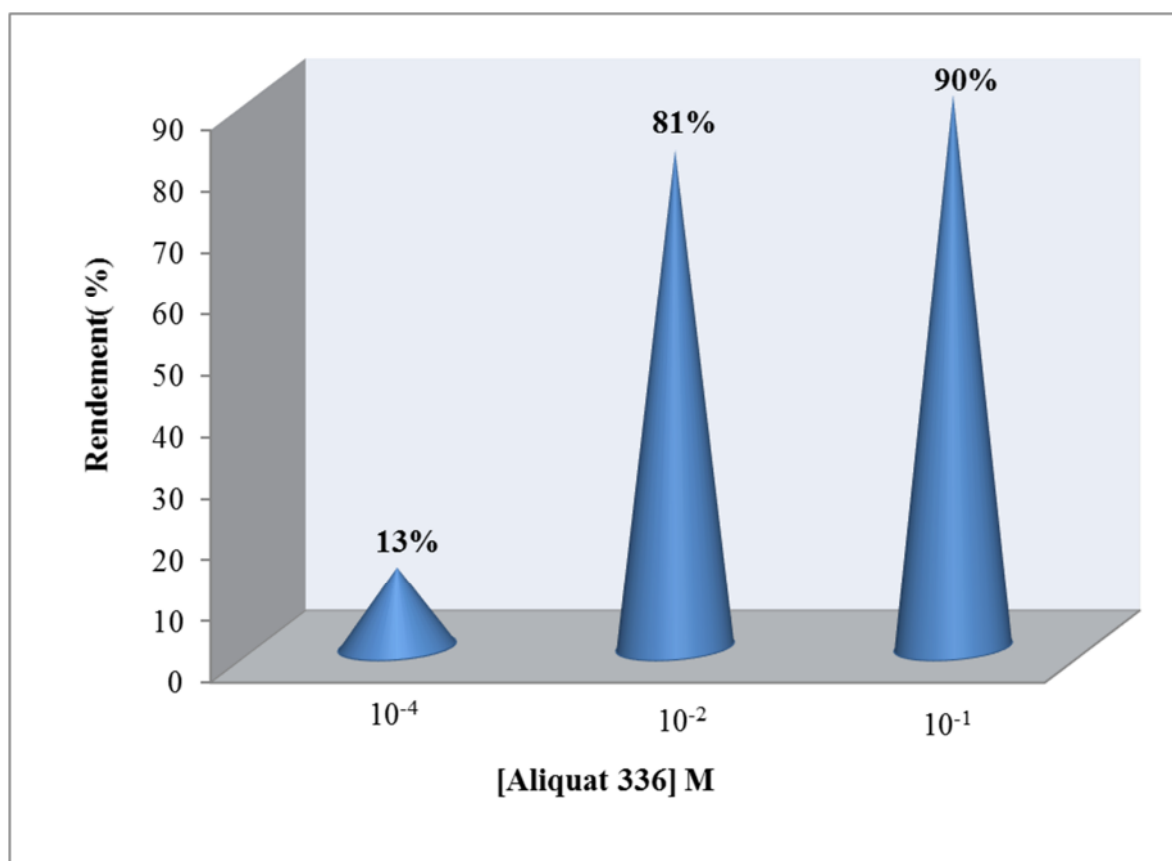


Figure IV.6 : Influence de la concentration de l'Aliquat 336 sur le rendement d'extraction de Cr(VI). Phase aqueuse : [Cr(VI)]= 12ppm / HCl. Phase organique : [Aliquat 336] variables/ CHCl₃.

D'après les résultats obtenus, on remarque que l'Aliquat 336 extrait quantitativement le chrome après 24h d'extraction. Le taux d'extraction augmente lorsque la concentration de l'extractant augmente. Le pourcentage du chrome extrait en phases organique est de 90 % à une concentration égale à 10^{-1} M en extractant (Aliquat 336). Par contre, un taux de rendement de 13% est obtenu à une concentration égale à 10^{-4} M.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail effectué dans ce mémoire de master porte sur l'extraction liquide-liquide du chrome (VI) par un extractant basique le chlorure trioctylméthyl ammonium (Aliquat 336) à partir de différents milieux acides : nitrate, sulfate et chlorure.

L'étude de l'influence de différents paramètres tels que le temps de contact, la nature du diluant, la concentration de l'extractant, la nature de l'acide et la concentration du métal dans la phase aqueuse sur l'extraction liquide-liquide du chrome hexavalent par l'Aliquat 336 à partir des solutions acides est menée dans ce mémoire. Cette étude montre que ces facteurs sont déterminants pour le rendement d'extraction.

L'Aliquat 336 extrait le chrome (VI) d'une façon très efficace, l'espèce extraite prédominante dans la phase organique est une paire d'ions $(R_3(CH_3)N^+)_2Cr_2O_7^{2-}$. Les espèces extraites sont les ions $Cr_2O_7^{2-}$ vu le pourcentage d'existence de cet anion donné par le diagramme de répartition des espèces chromiques en fonction du pH.

L'efficacité d'extraction augmente graduellement avec le temps de contact pour atteindre une valeur maximale de 81% au-delà de laquelle le rendement reste constant. Le temps d'agitation a été choisi largement supérieur au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'extraction, 24 heures d'agitation se sont révélées largement suffisantes.

Le meilleur rendement est obtenu en milieu chlorhydrique avec un pourcentage d'extraction de 81% et pour une concentration en Cr(VI) égale à 12 ppm. Par contre, on remarque que lorsqu'on augmente la concentration du chrome (VI) dans la phase d'alimentation à 20 ppm, le rendement d'extraction diminue pour atteindre une valeur de 56%. Le pourcentage du chrome extrait en phases organique est de 90% à une concentration égale à 10^{-1} M en extractant.

Le meilleur rendement est obtenu lorsque le diluant est le xylène. L'extraction est favorisée par les milieux organiques les moins apolaires de constante diélectrique les moins élevées.

En conclusion, cette étude appliquée est d'un intérêt important sur le plan de formation de master puisqu'elle m'a permis de compléter ma formation du point de vue pratique et d'acquérir des connaissances dans plusieurs domaines de la chimie et d'entrevoir les difficultés liées aux travaux de recherche sur l'extraction et la récupération des métaux.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Miquel, « Les effets au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech. », Rapport d'information N 261, (2001).
- [2] I. Slatni, Thèse de Doctorat, « Etude de la distribution ou la perturbation des espèces végétales par la pollution », Université Souk Ahras, (2014).
- [3] M. E. Losi, C. Amrhein, jr. Wt. Frankenberger, *Reviews of Environmental Contamination Toxicology*, « Environmental biochemistry of chromium », 136, 91. (1994).
- [4] A. Ababsa, Mémoire de Magister, « Elimination de des métaux lourds par Complexation-Ultrafiltration », Université Mohand Cherif Messadia Souk-Ahras, (2013).
- [5] R. Brémond, R. Vuichard, « Paramètres de la qualité des eaux, Ministère de la protection de la nature et de l'environnement », SPEPE, Paris, 179, (1973).
- [6] Gouvernement du Canada, Loi canadienne sur la protection de l'environnement, Liste des substances d'intérêt prioritaire, « Rapport d'évaluation : le Chrome et ses composés », Ed. Beauregard. Canada, (1994).
- [7] R. Brémond, R. Vuichard, « Paramètres de la qualité des eaux », Ministère de la protection de la nature et de l'environnement, SPEPE, Paris, 179, (1973).
- [8] A. Cotte, A. Duret, « Le chrome trivalent : intérêts et limites des suppléments », Sciences pharmaceutiques, Dumas-00593117, (2010).
- [9] Desjardin, Valérie, « Réduction du chrome (VI) par la souche *Streptomyces thermocarboxydus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué », Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, (2002).
- [10] Z. Ellouzi, F. Halouali, « Impact du chrome VI sur le traitement des eaux usées dans la station d'épuration de Marrakech (Maroc) », Université Cadi Ayad Marrakech, (2015).
- [11] L. Jean, Thèse de Doctorat, « Mobilisation du chrome et du nickel à partir des sols contaminés en présence d'un complexant », Université de Limoges, (2007).
- [12] S. Azzoug¹, O. Arous^{1, 2}, H. Kerdjoudj¹, « extraction liquide-liquide et transport facilite du plomb (II) et du cadmium (II) par le tributyl-phosphate et le tris-ethyl-hexyl phosphate », *J.Soc. Alger. Chim*, (2010).
- [13] N. Sabba, O. Arous, D. Akretche. « Extraction du plomb (II) par des membranes polymères à inclusion en utilisant l'Aliquat 336 comme transporteur », *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, (2013).
- [14] M. Amama, A. Habchi, Doctoral dissertation, « Détermination des paramètres d'extraction liquide-liquide de cuivre et nickel par diphényle-thiocarbazone », (2015).

- [15] Mitiche, Thèse de Magister, (Extraction et transport à travers une membrane liquide du chrome hexavalent à l'aide de ligands organophosphorés et de polyéthers), Université Mouloud Mammeri TO, (2002).
- [16] N. Ferrah, Thèse de Doctorat, « Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III) », Université de Tlemcen, (2013).
- [17] E. Moamer. Thèse Doctorat, « Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur a disques tournants », Institut national des sciences appliquées de Rouen, (2011).
- [18] B. Mizzi, Thèse de Doctorat, « Méthodologie générale pour la conception d'une extraction liquide-liquide réactive: application à la séparation d'un acide carboxylique issu d'un milieu fermentaire », (2016).
- [19] Abe, E., S.G. Delye, and J.C. Alvarez. Extraction liquide-liquide: théorie, applications, difficultés. In *Annales de Toxicologie Analytique*. EDP Sciences, (2010).
- [20] M. Loncin, *Opérations unitaires du Génie Chimique*, Dunod, Paris, (1961).
- [21] E. Sabolova, S. Schlosser, J. Martak, «Liquid-liquid equilibrium of butyric acid in water plus solvent systems with trioctylamine as extractant», *J. Chem. Eng. Data.*, 46, 735, (2001).
- [22] R W. Cusack, «Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems», *Chem. Eng. Prog.*, 94, (1996).
- [23] TC. LO, MH. Braid, C. Hanson, «Handbook of Solvent Extraction», Ed. Wiley Interscience, NewYork, (1983).
- [24] J. Stary, E. Hlardky, « Systematic study of the solvent extraction of metaldiketones». *Anal. Chem. Acta.* 28, 227, (1963).
- [25] P. B. Iveson, C. P Madic, Y Cordier; C. Hill, N. Francios, *SolventExtractio and Ion Exchange* 17, (1999).
- [26] Chowdhury, S., R.S. Mohan, J.L. Scott, «Reactivity of ionicliquids», *Tetrahedron*, (2007).
- [27] T, Gutel, «Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique», Université Claude Bernard-Lyon I, (2007).
- [28] B. Guezzen, *Les Liquides Ioniques & le D2EHPA/TBP dans L'extraction Liquide-Liquide de Zn (II), Cd (II) & Hg (II)*, (2014).
- [29] H.H. Huang, C.Y. Chen, J.F.Kuo, *Hydrometallurgy*, 28, 297, (1992).
- [30] D. Schrotterova, P. Nexovar, *Chem. Papers*, 54(6 a), 200, 393.
- [31] C. Deptula, *J. Inorg. Nuc. Chem*, 30, (1309), 1963.

- [32] S. Benhamla, S. Benlatreche, Mémoire de master, «Extraction des ions du chrome (VI) par les conducteurs membranaires à extraction liquide-liquide», Université A.Mira-Bejaia, (2017).
- [33] A. Senol, «Extractive removal of Cr (VI) from aqueous acidic media by aliquat 336/xylene system», Optimization and modelling of equilibrium. Indian Journal of Chemical Technology, 24(3), 269, (2017).
- [34] S. Karmakar, A. Bhowal, P. Das,« Extraction of Hexavalent Chromium from Wastewater Using Aliquat 336», In : Ghosh S. Ed. Waste Water Recycling and Management. Springer, Singapour, (2019).
- [35] LO, S. L., Shiue, S. F,Recovery of Cr(VI) by quaternary ammonium compounds. Water Research, 32(1), 174, (1998).
- [36] L. Mitiche, A. Sahmoune, « Extraction de l'acide chromique par des extractants organophosphorés, effet des diluants chlorés », J. Soc. Alger. Chim., 14(2), 171, (2004).
- [37]M.A. HUGHES et M. T. LEAVER, « The solvent extraction of anions from chromium bearing liquors-binary equilibria », Inter. Solv. Extr. Conference (ISEC), 2, 1147, (1974).

RESUME

Notre étude basée sur la technique d'extraction par solvant, a pour objectif d'étudier les performances des liquides ioniques de type ammonium : le chlorure trioctylmethyl ammonium (Aliquat 336), symbolisé par $(R_3CH_3N^+Cl^-)$ et d'en fixer leurs conditions optimales d'utilisation dans l'extraction du chrome (VI) à partir des solutions acides. L'étude de l'influence de différents paramètres tels que le temps de contact, la nature du diluant, la concentration de l'extractant, la nature de l'acide et la concentration du métal dans la phase aqueuse sur l'extraction liquide-liquide de Cr(VI) par l'Aliquat 336 est menée dans ce travail. Cette étude montre que ces facteurs sont déterminants pour le rendement d'extraction. Le meilleur rendement est obtenu en milieu chlorhydrique avec un pourcentage d'extraction de 81% et pour une concentration en Cr(VI) égale à 12 ppm. Par contre, on remarque que lorsqu'on augmente la concentration du chrome (VI) dans la phase d'alimentation à 20 ppm, le rendement d'extraction diminue pour atteindre une valeur de 59 %. Le pourcentage du chrome extrait en phases organique est de 90 % à une concentration égale à 10^{-1} M en extractant. Le meilleur rendement est obtenu lorsque le diluant est le xylène. L'extraction est favorisée par les milieux organiques apolaires de constantes diélectriques les moins élevées.

ABSTRACT

Our study, based on the solvent extraction technique, aims to study the performance of ionic liquids ammonium type: trioctylmethyl ammonium chloride (Aliquat 336) symbolized by $(R_3CH_3N^+Cl^-)$ and set their optimal conditions of use for the extraction of chromium (VI) from acid solutions. The study of the influence of various parameters such as the contact time, the nature of the diluents, the concentration of the extractant, the nature of the acid and the concentration of the metal in the aqueous phase on the liquid-liquid extraction of Cr(VI) by Aliquat 336 is conducted in this work. This study shows that these factors are determinant for the extraction yield is obtained in hydrochloric medium with an extraction percentage of 81% and for a Cr(VI) concentration equal to 12 ppm. On the other hand, we note that when increasing the concentration of chromium (VI) in the feed phase to 20 ppm, the extraction yield decreases to reach a value of 59%. The percentage of chromium extracted in organic phases is of 90% at a concentration equal to 10^{-1} M by extracting. The best yield is obtained when the diluents is xylene. The extraction is favored by non-polar organic media with the lowest dielectric constants.