



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : **Chimie Analytique**

Par :

M^{elle} : TEMDI Narimene

M^{elle} : BOUHAFS Zineb

Sur le thème

*Modification de l'anion de l'Aliquat 336 et
application dans l'extraction du Cd(II)*

Soutenu publiquement le 15 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme REKKAB-AMARA Afaf	Docteur	CU de Maghnia	Présidente
Mr ABDERRAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr OUKEBDANE Khalil	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
Mme DIDI Amel	Docteur	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

Dédicaces

Je dédie ce travail

À ma mère, pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices

À mon père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé

À tout les membres de la famille,

Afaf , Ines ,Souad et plus particulièrement à Amine son soutien moral et son aide dans l'accomplissement de ce travail.

Zineb

Dieu je te remercie

À mes parents qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours scolaire et m'ont apporté tout le soutien, les encouragements et l'amour.

A mon cher frère Omar , mon cousin Riad et ma cousine Farah.

A ma famille et ma deuxième famille avec qui j'ai vécu les plus beaux moments en université ou résidence universitaire.

A mes sœurs Sabrina, Rim, Zineb ,Bochra, Imane, Fatima et frères L.Youcef, K.Tarek, N.Abdelkarim, M.Abdelfettah, B.Mohammed et H.Adel qui m'ont accompagné lors de la réalisation de ce travail.

A tous mes chers ami(e)s A tous ceux qui me sont chers.

Natimene

Remerciements

Au terme de la rédaction de ce mémoire, c'est un devoir agréable d'exprimer en quelques lignes la reconnaissance qu'on doit à tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à l'élaboration de ce travail, qu'ils trouvent ici nos vifs respects et notre profonde gratitude.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction du professeur DIDI Mohammed Amine.

On tient particulièrement à remercier notre encadrant Pr. ABDERRAHIM Omar pour le temps qu'il nous a consacré et pour les informations qu'il nous a prodigué avec intérêt et compréhension.

Nous remercions très sincèrement, Madame REKKAB-AMARA Afaf pour avoir accepté de présider le jury de notre mémoire. Nous remercions aussi Madame DIDI Amel et Monsieur OUKEBDANE Khalil d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Finalement nous adressons nos plus sincères remerciements à l'équipe d'ingénieurs et de techniciennes du laboratoire : Madame BENOUDA Wafaa et BELDJILALI Samira pour leurs aides et leurs disponibilités.

Abréviations

Aliquat 336: Chlorure de méthyltrioctylammonium,

C: concentration de la solution (mol/L)

D: coefficient de distribution

ELL: Extraction liquide-liquide

LI: Liquide ionique

R: constante des gazes parfaits

R, % : rendement d'extraction,

r: Coefficient de corrélation

SAA: spectrométrie d'absorption atomique

T: la température

Vaq: volume de solution aqueuse

Vorg: volume de solution organique

ΔH° : L'enthalpie standard

ΔS° : L'entropie standard

ΔG° : L'enthalpie libre standard

$[Cd^{2+}]$: Concentration de cadmium

Sommaire

Introduction générale Chapitre 1: Extraction liquide-liquide

I. Extraction	2
I.1. Introduction	2
I.2. Définition	2
I.3. Terminologie	2
I.4. Intérêt de l'extraction	3
I.5. Les différentes techniques de l'extraction	3
a. La filtration	3
b. L'hydrodistillation	4
c. Extraction par solvant	4
II. Extraction liquide-liquide	5
II.1. Principe de l'extraction liquide-liquide	5
II.2. Les différents types d'extraction liquide-liquide	5
a. Extraction simple	5
b. Extraction multiple	6
II.3. Mécanismes de l'extraction liquide-liquide	6
a. Extraction par solvatation	6
b. Extraction par échange de cations	7
c. Extraction par échange d'anions	8
d. Extraction par chélation	8
e. Extraction par substitution	8
II.4. Réalisation de l'extraction liquide-liquide	9
a. Matériel utilisé	9
b. Protocol expérimental	9
II.5. Paramètres d'une extraction liquide-liquide	11
a. Coefficient de distribution	11
b. Rendement de l'extraction	12
II.6. Applications de l'extraction liquide-liquide	12
a. Applications industrielles	12
b. Application dans l'extraction des métaux	12
II.7. Avantages et problèmes de l'extraction liquide-liquide	13
a. Avantages de l'extraction liquide-liquide	13
b. Problèmes rencontrés lors de l'extraction liquide-liquide	13

Chapitre 2 : Liquides ioniques

I. Introduction	14
II. Généralités sur les liquides ioniques	14
II.1. Définition	14

Sommaire

II.2. Structure	14
II.3. Bref historique	15
II.4. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques	15
a. Structure moléculaire	15
b. Stabilité thermique	16
c. Densité et viscosité	16
d. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques	17
II.5. Propriétés spécifiques pour l'extraction	17
II.6. Toxicité	17
III. Synthèse et purification des liquides ioniques	17
IV. L'Aliquat 336	18
V. Acide sulfanilique	19
VI. Dichlorométhane	19
VII. Applications des liquides ioniques	19
VIII. Avantages et défauts	20
VIII.1. Avantages	20
VIII.2. Défauts	21

Chapitre 3 : Cadmium

I. Introduction	22
II. Les métaux lourds	22
II.1. Définition	22
II.2. Sources des métaux lourds	22
II.3. Utilisation	23
II.4. Effets globaux	24
a. Sur la santé	24
b. Sur l'environnement	24
III. Généralités sur le cadmium	24
IV. Historique	25
V. Propriétés physico-chimiques du cadmium	25
V.1. Propriétés physiques	26
V.2. Propriétés chimiques	26
VI. Origines du cadmium	26
VI.1. Naturelle	26
VI.2. Artificielle	27
VII. Sels du cadmium	27
VIII. Sulfate du cadmium	28
IX. Présence du cadmium dans l'environnement	28
X. Sources d'expositions	29
XI. Utilisations du cadmium	30
XII. Toxicité du cadmium	31
XII.1. Effet du cadmium sur la santé	31
XII.2. Effet du cadmium sur l'environnement	32
XIII. Conclusion	33

Chapitre 4 : Techniques d'analyses & spectroscopies d'absorption atomique

I. Introduction	34
II. Généralité sur les techniques d'analyses	34
III. Principe de fonctionnement des techniques d'analyses	35
IV. Etapes d'analyses	35
V. Classification des méthodes analytiques	36
V.1. Méthodes classiques	36
V.2. Méthodes instrumentales	36
VI. Le choix de la méthode d'analyse	36
VII. Avantages et limitations des techniques d'analyses	37
VIII. Classification de méthodes d'analyse instrumentale	37
IX. Spectroscopie atomique	38
IX.1. Définition de spectroscopie d'absorbance atomique	38
IX.2. Principe de fonctionnement de la SAA	39
IX.3. Appareillage	40
IX.4. Applications	41
IX.5. Avantages et limitations de la méthode	42

Chapitre 5 : Partie expérimentale

I. Introduction	44
II. Réactifs et produits utilisés	44
III. Appareils et verreries utilisés	44
IV. Synthèse du liquide ionique	45
IV.1. Préparation d'une solution saturée d'acide sulfanilique	45
IV.2. Ajout de la base	45
IV.3. Dilution de l'Aliquat dans le dichlorométhane	45
V. Préparation des solutions	46
V.1. Préparation de la solution mère du cadmium à $10^{-2}M$	46
VI. Procédé de l'extraction	46
VII. Dosage de cadmium par la spectroscopie d'absorption atomique	47
VII.1. Principe	47
VII.2. Domaine de linéarité	47
VII.3. Etalonnage	47
VIII. Etude paramétrique de l'extraction du cadmium	47
VIII.1. Effet du temps d'agitation	47
VIII.2. Effet de la concentration initiale du cadmium	48
VIII.3. Effet de la température	48
VIII.4. Effet de pH	48

Chapitre 6 : Résultats et discussion

I. Introduction	50
II. Synthèse et caractérisation du liquide ionique	50
II.1. Synthèse du liquide ionique	50
a. Réaction de neutralisation	50
b. Réaction d'échange anionique	50
II.2. Caractérisation du liquide ionique	51
III. Application du liquide ionique modifié dans l'extraction de cadmium(II)	51
III.1. Dosage du cadmium(II) par la spectrophotométrie d'absorption atomique	51
III.2. Etude paramétrique	52
a. Effet du temps d'agitation	52
b. Effet de la concentration initiale du cadmium(II)	53
c. Effet du pH de la phase aqueuse	54
d. Effet de la température	55
e. Paramètres thermodynamiques	56

Conclusion

Introduction

Générale

Les métaux lourds ou éléments-traces métalliques (ETM) sont définis comme des éléments métalliques naturels dont la masse volumique est supérieure à 5 g/cm^3 , ils sont généralement reconnus par leurs effets toxiques sur l'environnement et les organismes vivants, ces effets dépendent principalement de la longévité du métal et de sa concentration dans le milieu. Le cadmium fait partie des métaux lourds et fait l'objet d'une attention particulière car il est très toxique (effet sur le système nerveux) donc il est important de connaître ses sources pour limiter sa présence dans notre environnement et notre quotidien, parmi les méthodes les plus élaborées de son extraction l'extraction liquide-liquide s'avère être la technique la plus performante. Cependant, l'utilisation des solvants organiques classiques dans cette technique va à l'encontre du concept de la chimie verte car la plupart d'entre eux sont toxiques et cancérigènes, et certains sont inflammables et dangereux à transporter et à manipuler. Les recherches ont été élaborées pour trouver des solvants de remplacement, qui seraient aussi efficaces que les solvants organiques, et qui n'auraient pas les mêmes inconvénients. Ils ont fini par la découverte des liquides ioniques. Les liquides ioniques sont une nouvelle classe de solvants offrant d'intéressantes opportunités comme milieu réactionnel pour une chimie plus propre. Facilement synthétisés, ils ont des propriétés remarquables. En particulier, en raison de leur structure saline, ils ne peuvent pas être évaporés facilement et ainsi polluer l'atmosphère. Les liquides ioniques commencent à être étudiés pour certaines applications comme une alternative écologique et non polluante. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide-liquide des ions cadmium (Cd^{2+}) en employant l'Aliquat 336 modifié par l'acide sulfanilique comme extractant.

Outre l'introduction et la conclusion générale, ce mémoire est divisé en six chapitres, dont le premier et le deuxième chapitre sont consacrés à la présentation des généralités sur l'extraction liquide-liquide et le liquide ionique utilisé. Le troisième chapitre traite les principales notions sur le cadmium, sa toxicité et ses utilisations dans les différents secteurs d'industrie (alliage dans l'industrie automobile, pigment pour le verre et textile, stabilisant pour le plastique tel que le PVC...etc) .Le quatrième chapitre intitulé techniques d'analyse et spectroscopie d'absorption atomique présente une revue sur la spectrométrie d'absorption atomique. Le deux derniers chapitres concernent les expérimentations faites au laboratoire et les résultats obtenus ainsi qu'aux discussions qui s'imposaient.

Extraction

liquide -

liquide

I. Extraction

I.1. Introduction

L'extraction est le processus de séparation des différents composants d'un mélange à l'aide d'un solvant. La première utilisation enregistrée d'une extraction a eu lieu en Egypte vers 1500 AJ, on pense que les Égyptiens extrayaient la teinture indigo des feuilles des plantes pour créer une couleur bleue pour leurs vêtements. Dans ce chapitre nous discuterons la manière dont le processus peut être réalisé, les différents types de l'extraction ainsi que son intérêt et on va surtout mettre en évidence la section de l'extraction liquide-liquide qui sera notre objet d'étude.

I.2. Définition

L'extraction est une technique de séparation utilisée en génie chimique et en chimie de laboratoire qui consiste à extraire une espèce chimique, c'est-à-dire à retirer une ou plusieurs espèces chimiques d'un mélange solide ou liquide. Le terme «extractibles» désigne les produits qui peuvent être extraits facilement à l'aide de solvants organiques ou aqueux sans nécessiter de traitement complexe [1].

I.3. Terminologie

Dans le domaine d'extraction, concentration et purification, on a un certain nombre de termes qui sont très utilisés tel que:

- ❖ Soluté: constituant à extraire,
- ❖ Diluant: liquide contenant les solutés,
- ❖ Solution: ensemble soluté + diluant,
- ❖ Solvant: liquide destiné à extraire les solutés,
- ❖ Extrait: phase issue de l'opération contenant les solutés extraits,
- ❖ Raffinat: phase résiduelle épuisée en soluté,
- ❖ Phase lourde: phase ayant la plus grande masse volumique,
- ❖ Phase légère: phase ayant la plus faible masse volumique,
- ❖ Phase aqueuse/Phase organique: ces termes font référence à la nature du solvant et du diluant.
- ❖ Extractant: composé capable de former un complexe soluble en phase organique avec une solution en phase aqueuse.

Un bon extractant doit répondre à certains critères notamment :

- ✓ être relativement peu coûteux,

- ✓ avoir une faible solubilité dans l'eau,
- ✓ ne pas former d'émulsion stable lors du processus de mélange,
- ✓ présenter une grande stabilité, notamment lors d'un recyclage continu,
- ✓ avoir une capacité de charge métallique élevée,
- ✓ avoir une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques [2].

I.4. Intérêt de l'extraction

L'extraction a pour but d'isoler une ou plusieurs molécules d'un organisme afin de les étudier. Ainsi la découverte de nouveaux médicaments peut passer par l'étude de ces substances naturelles et si une molécule se trouve être performante dans un domaine précis, elle pourra faire l'objet d'une commercialisation sous forme de médicaments.

I.5. Les différentes techniques de l'extraction

Il existe de nombreuses techniques d'extraction chacune est unique et à ses avantages, les plus courantes sont : la filtration, l'hydro distillation et l'extraction par solvant (ELL).

I.5.a- La filtration

La filtration est une technique de séparation chimique qui consiste à passer un mélange solide-liquide à travers un filtre. Cette technique permet de séparer les espèces chimiques d'un mélange solide-liquide par passage à travers un filtre, elle est utilisée pour des fins industrielles et dans la recherche et l'analyse. Pour réaliser une bonne filtration, il est important de bien choisir le matériau et la taille du filtre.

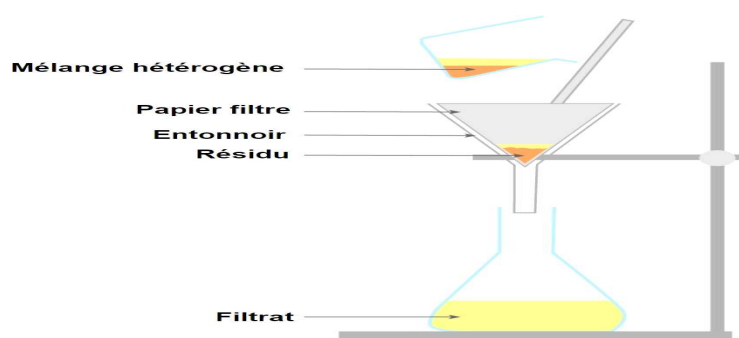


Figure 1: Montage de filtration

La diminution de la pression sur le liquide ou l'utilisation d'un filtre Buchner peut améliorer l'efficacité du processus de filtration.

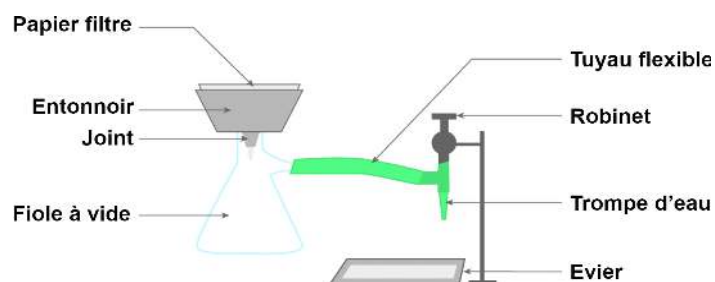


Figure 2: Montage de filtration sous pression réduite (ou filtration Buchner)

I.5.b- Hydrodistillation

L'hydrodistillation est une méthode séculaire d'extraction de substances d'un mélange liquide. Les constituants se vaporisent à leur température d'ébullition respective lorsque le liquide est chauffé. Un condenseur est un dispositif qui refroidit les vapeurs avant de les recueillir dans des récipients appropriés. Cette méthode permet d'obtenir de l'essence à partir du pétrole brut, des huiles essentielles à partir de pétales de fleurs et de l'alcool à partir de fruits ou de céréales.

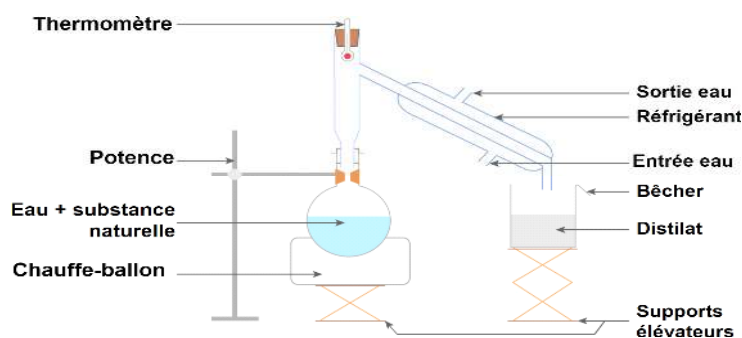


Figure 3: Montage d'Hydrodistillation

I.5.c- Extraction par solvant

Extraction par solvant ou extraction liquide-liquide, est un procédé qui permet d'extraire des composés à partir des milieux aqueux. Cette technique sera présentée en détail dans la deuxième section de ce chapitre.

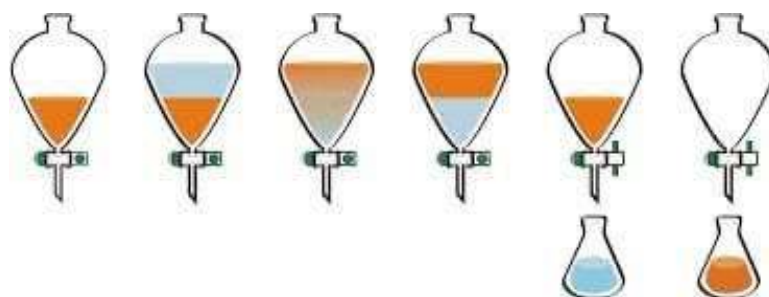


Figure 4 : Extraction par solvant

II. Extraction liquide-liquide

L'une des plus anciennes techniques de séparation des échantillons est l'extraction liquide-liquide (ELL). Elle permet la purification ou l'extraction de classes de composés (ou de solutions) de la matrice dans laquelle ils sont physiquement solubilisés.

Le solvant utilisé dans l'extraction liquide-liquide doit répondre à l'exigence de solubilité maximale du soluté dans le solvant et de solubilité minimale du solvant dans le raffinat. Les solvants les plus couramment utilisés pour l'ELL sont : l'acétone, le chloroforme, l'hexane, le benzène et l'éther éthylique. Le procédé d'ELL est avantageux pour les séparations suivantes:

- ❖ produits ayant une volatilité similaire,
- ❖ produits formants des azéotropes,
- ❖ produits nécessitant un apport énergétique important lors de la distillation,
- ❖ produits thermosensibles,
- ❖ produits non volatils, ainsi que les sels métalliques,

L'exemple le plus courant de ce processus est le raffinage du pétrole où les hydrocarbures liquides sont extraits d'un mélange de pétrole brut et d'eau. Le pétrole brut et l'eau sont mélangés, chauffés au point d'ébullition puis refroidis pour permettre la condensation.

II.1. Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction L-L consiste à extraire un soluté d'un solvant en le transférant d'une phase liquide à une autre. Ce processus est réalisé en dissolvant le soluté dans un solvant et en ajoutant cette solution à un autre solvant, les deux solvants sont ensuite mélangés et le soluté se dissout dans le deuxième solvant. Les deux phases sont ensuite séparées et le produit souhaité peut être collecté à partir de la seconde phase.

II.2. Les différents types d'extraction liquide-liquide

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide, nous allons présenter les différents types qui existent:

II.2.a. Extraction simple

L'équilibre entre deux phases liquides non miscibles est obtenu par une agitation suivie d'une séparation mécanique des deux liquides. Cet équilibre peut être une simple extraction, une dés extraction ou un lavage [3].

L'extraction est réalisée en mettant en contact étroit la solution contenant le soluté à extraire dissous dans le diluant et le solvant, puis en décantant les deux phases. On obtient l'extrait (une phase riche en soluté) et le raffinat (une phase pauvre en soluté).

II.2.b Extraction multiple

Cette méthode d'extraction peut être utilisée de manière continue ou discontinue [4].

- ❖ Extraction discontinu : On effectue une série d'extractions en phase aqueuse, chaque extraction faisant appel à une nouvelle phase organique.
- ❖ Extraction continue : Elle peut être réalisée en faisant passer un solvant organique à travers une solution aqueuse immobile dans un flux continu.

Dans le cas d'une extraction chromatographique, la phase liquide mobile est aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire, qui est une phase organique adsorbée, hydrophobe et poreuse.

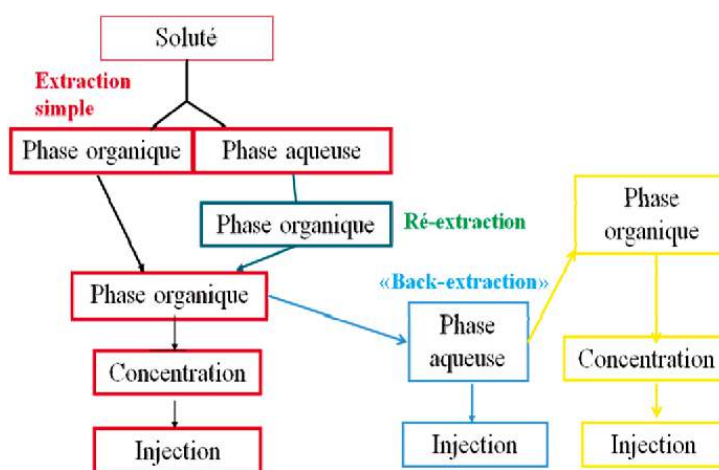


Figure 5: Les différents types d'extraction

II.3. Mécanismes de l'extraction liquide-liquide

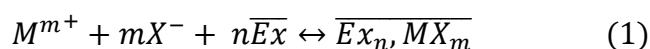
Cinq types de phénomènes peuvent être distingués lors d'une extraction et ceci suivant les propriétés chimiques de l'extractant, de son mode d'action et de la nature des interactions entre la solution et l'extractant.

II.3.a. Extraction par solvation

Un solvant est un composé organique qui contient un atome d'oxygène, de soufre de phosphore ou d'azote capable d'engager un doublet électronique dans la liaison de coordination ou avec certains atomes. Le solvant agit par son pouvoir donneur; c'est une base hydrophobe de Lewis qui permet des interactions accpteur-donneur avec les

ions métalliques neutres de la phase aqueuse. La substance extraite est dissoute sous une forme moléculaire électriquement neutre de la phase aqueuse. La substance extraite est dissoute sous une forme moléculaire électriquement neutre. Les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés comme l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) sont les solvants les plus utilisés.

Si on note \overline{Ex} le composé organique extractant, M^{m+} l'ion métallique à extraire et X^- l'anion qui lui est associé en phase aqueuse, l'équilibre d'extraction s'écrit comme suit :



Cet équilibre montre que l'extraction sera d'autant plus forte que la concentration en extractant \overline{Ex} sera élevée. De même en chargeant la phase aqueuse en ion X^- sous forme d'acide ou de sel non extractible, on favorise l'extraction. Ce phénomène est appelé relargage [5].

II.3.b. Extraction par échange de cations

Par leur nature même, les échangeurs de cations sont des substances acides ou leurs sels. Dans ce concept, l'extractant est un acide organique AH avec une acidité adéquate, lui permettant d'échanger des cations métalliques contre ses propres protons en utilisant la réaction suivante :



Avec:

$$\text{Log}(E) = \text{Log}(k) + m\text{Log}\overline{AH} + mpH \quad (3)$$

La répartition du métal entre la phase aqueuse et le diluant dépend souvent du pH si l'échange cationique est réalisé avec un ion H^+ (c'est-à-dire si l'extractant est utilisé sous sa forme acide). Les réactions d'échange cationique donnent lieu à un large éventail de réactions d'extraction de métaux. Les réactions conduisant à l'extraction d'un métal par échange de cations sont très variées. Une telle diversité trouve son origine dans le fait que les extractants présents dans le solvant peuvent être plus ou moins auto-associés et plus ou moins ionisés mais aussi dans le fait que les espèces extraites peuvent exister sous des formes très différentes (paires d'ions, complexes moléculaires simples, complexes cycliques neutres [aussi appelés chélates], complexes polymétalliques moléculaires, etc.) [5].

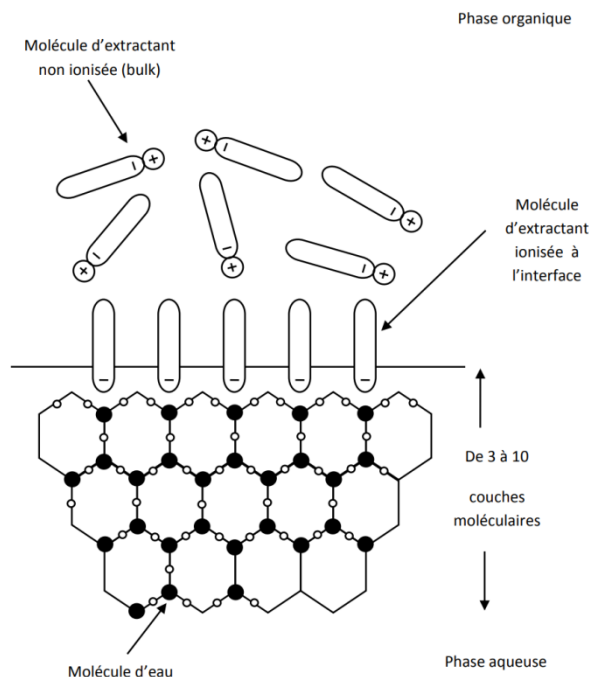


Figure 6: L'interface en présence d'un extractant ionisable adsorbé à l'interface phase aqueuse-phase organique.

II.3.c Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce mode d'extraction intervient avec les extractants basiques, telles que les amines et les sels d'ammonium.

II.3.d Extraction par chélation

Dans ce cas, l'extraction se caractérise par sa double fonctionnalité: il est à la fois échangeur de cations et de solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupe fonctionnel acide d'un côté et d'un hétéroatome qui fournit des doublets électroniques pour solvataion. Le groupe donneur solvate le cation et stabilise ses sites de coordination après l'avoir échangé avec un cation métallique, qui neutralise ses charges.

II.3.e. Extraction par substitution

Développée par Gindin et Coll et consiste à remplacer un métal N dans la phase organique par un autre métal M qui était précédemment présent dans la phase aqueuse. L'échange est intermétallique et la répartition est généralement indépendante de pH [5].

II.4. Réalisation de l'ELL

II.4.a- Matériel utilisé

Les matériaux utilisés lors de cette extraction sont essentiellement un récipient, un solvant et une ampoule à décanter. Le solvant est souvent de l'eau ou du méthanol.

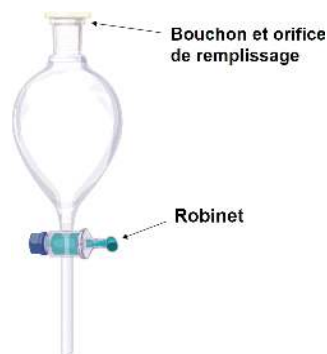


Figure 7: Exemple d'ampoule à décanter

II.4.b- Protocole expérimentale

L'ELL d'une espèce chimique se déroule comme suit :

- ❖ A la solution de l'élément à extraire, ajouter le solvant d'extraction,
- ❖ Poser l'ampoule vide sur un support et la maintenir verticale,
- ❖ S'assurer que le robinet de l'ampoule est bien fermé,
- ❖ Placez le mélange dans l'ampoule de décantation,
- ❖ Mettre un bouchon sur l'ampoule,
- ❖ Dégazer régulièrement et agiter énergiquement l'ampoule à décanter,
- ❖ Laisser le mélange reposer en maintenant l'ampoule débouchée jusqu'à ce que l'un des liquides remonte complètement,
- ❖ Récupérer la première et la deuxième phase:
 - ✓ Pour récupérer le premier liquide, placer un récipient sous le robinet de l'ampoule à décanter,
 - ✓ Lorsque la surface de séparation du liquide est proche du robinet, ralentir le débit de ce dernier (goutte à goutte) jusqu'à avoir récupéré la totalité du premier liquide,
 - ✓ Recueillir le second liquide dans un autre récipient

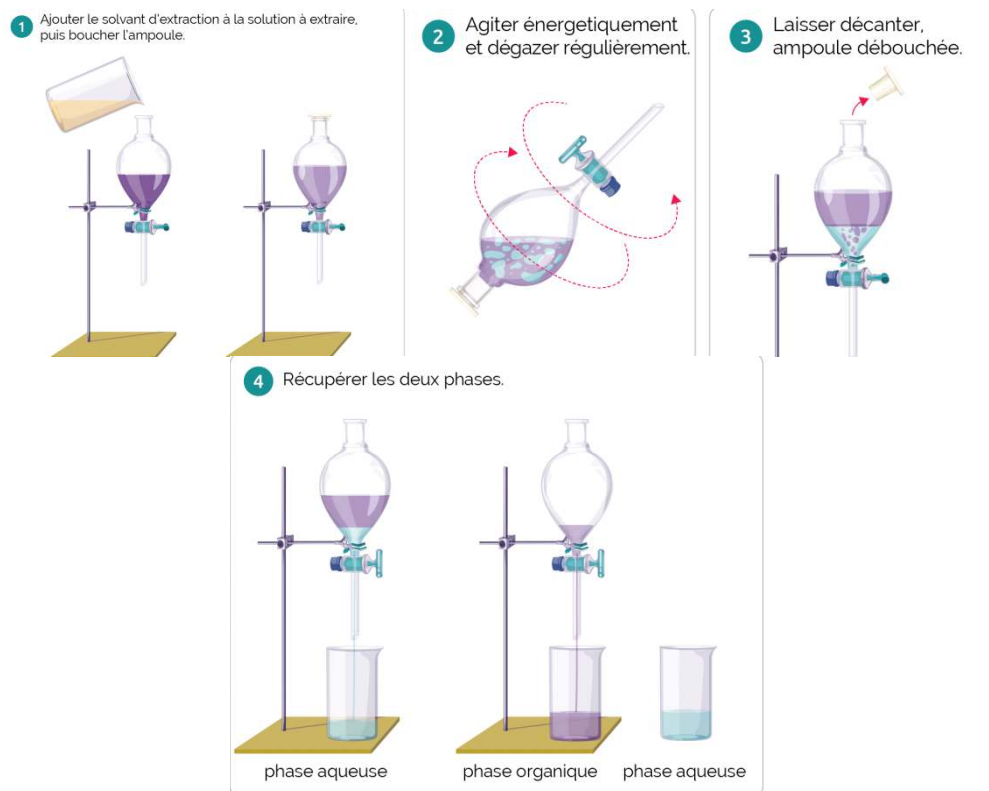


Figure 8 : les plus importantes étapes d'une extraction liquide-liquide

Le solvant dont la densité est plus faible occupe la phase supérieure

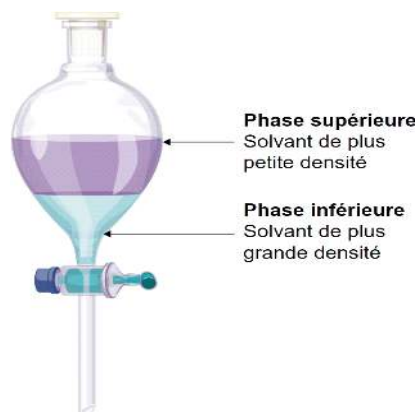


Figure 9: Contenu de l'ampoule à décanter à l'issue de la décanation.

Exemple : l'extraction du diiode d'une solution aqueuse par le cyclohexane

Les différentes étapes mentionnées ci-dessus sont illustrées sur les photos ci-dessous

[6].

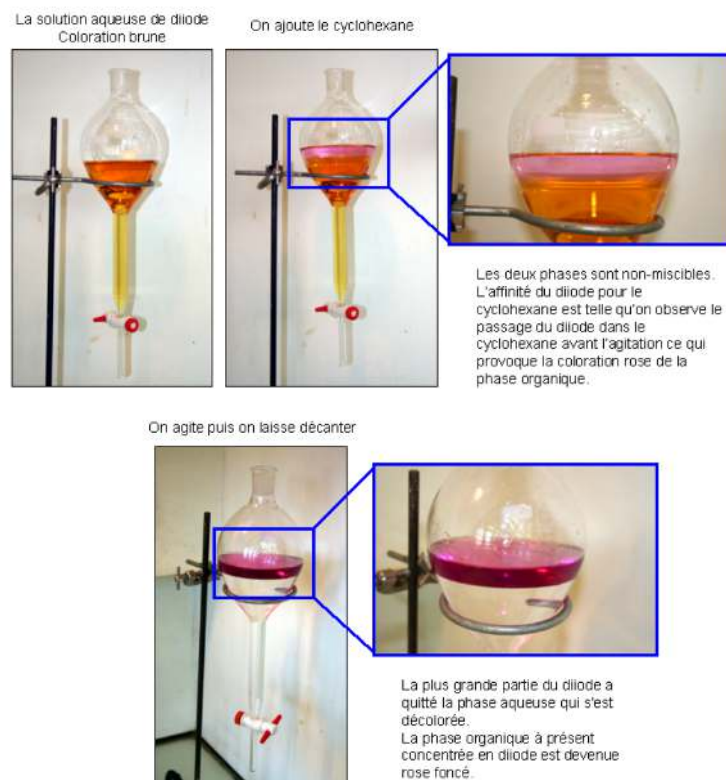


Figure 10 : Extraction du diiode d'une solution aqueuse par le cyclohexane

II.5. Paramètres d'une extraction liquide-liquide

II.5.a- Coefficient de distribution

L'extraction liquide-liquide est basée sur la solubilité d'une solution dans un solvant organique par rapport à une phase aqueuse. Si on considère les deux phases dans l'ordre extrait (org) et raffiné (aq) à l'équilibre, le coefficient de répartition (ou partage) est défini comme un paramètre expérimental à une température donnée qui exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires). Cette grandeur mesure l'affinité pour les deux phases et généralement déterminée par un certain nombre de facteurs tels que la nature et la concentration de la solution, la température, le pH et la composition du solvant [7].

Il est donné par l'équation mathématique suivante:

$$D = \frac{C_{M_{org}}}{C_{M_{aq}}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} * \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (4)$$

Tel que :

- C_M : la concentration du métal M.
- m_i et m_f : les masses initiale et finale du métal M dans la phase aqueuse.

- V_{aq} et V_{org} : les volumes de la phase aqueuse et organique respectivement.

II.5.b- Rendement de l'extraction

Le rendement d'une extraction, $R\%$ est le pourcentage de la quantité totale d'un élément initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse qui est passée dans un volume (V_{org}) [7].

$$R = \frac{100 \cdot C_{M_{org}} V_{org}}{(C_{M_{org}} V_{org}) + (C_{M_{aq}} V_{aq})} \quad (5)$$

ou

$$R = \frac{100 \cdot D}{(D + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}}\right))} \quad (6)$$

La relation entre D et R est la suivante :

$$D = \frac{R}{100 - R} * \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (7)$$

II.6. Applications de l'extraction liquide-liquide

II.6.a- Applications industrielles

L'extraction L-L est une technique industrielle de séparation d'un liquide vers un autre. Les applications industrielles de l'ELL sont principalement utilisées dans les usines chimiques, les raffineries de pétrole et les usines pétrochimiques.

Elle est également utilisée dans les installations de traitement de l'eau, les unités de transformation des aliments, les unités de fabrication de produits pharmaceutiques et bien d'autres.

II.6.b. Application dans l'extraction des métaux

L'ELL est un procédé qui peut être utilisé pour extraire les métaux de leurs minerais, pour recycler des métaux d'un déchet ou pour éliminer des contaminants d'une matrice. Le principale avantage de ce processus par rapport à d'autres tel que la fusion du minerais ou l'utilisation de l'électrolyse est sa capacité à extraire les métaux de mélanges de minerais complexes.

Ce type d'extraction a été utilisé dans de nombreuses applications différentes telles que l'extraction de l'or de l'eau de mer et l'extraction des métaux des terres rares à partir des scories et de cendres de charbon.

II.7. Avantages et problème de l'extraction liquide-liquide

II.7.a- Avantages de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide présente plusieurs avantages par rapport aux autres techniques, tels que :

- ❖ Simple et efficace,
- ❖ Peut être réalisé à température ambiante,
- ❖ Peut être fait en continue, cela produit des rendements élevés,
- ❖ Le procédé est fréquemment utilisé pour la séparation de mélanges contenant à la fois des composés polaires et non polaires.

II.7.b. Problèmes rencontrés lors de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide souffre d'un certain nombre d'inconvénients tels que :

- ❖ Coûteuse
- ❖ Elle n'est pas non plus respectueuse de l'environnement
- ❖ Elle n'est pas recommandée pour les extractions où il n'y a que de petites quantités de composés ciblés présents dans la solution d'échantillon.
- ❖ Mais le plus grand problème réside dans la formation d'émulsions. Pour contrer à ce problème, on doit:
 - ✓ Patienter
 - ✓ Ajouter un sel (tel que le NaCl)
 - ✓ Filtrer
 - ✓ Centrifuger
 - ✓ Ajouter quelques gouttes de solvant polaire: (Méthanol, Ethanol, acétone,...)

Pour les produits d'interface, on peut:

- ✓ Les prélever dans la phase organique (extraction),
- ✓ Les éliminer dans la phase aqueuse (lavage).

Liquide

ionique

I. Introduction

Les liquides ioniques connaissent actuellement une nouvelle phase de développement et font leur apparition dans le domaine de la chimie verte. Ce sont des alternatives aux solvants organiques, qui ont été liés à des effets négatifs sur la santé et font l'objet de nombreuses études (figure 11).

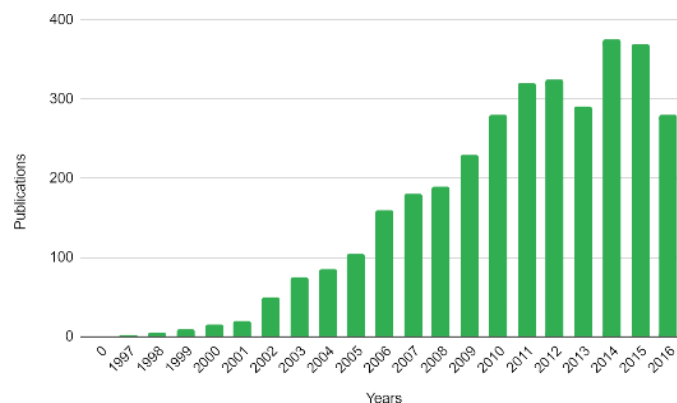


Figure 11: Evolution du nombre de publications sur les LI entre 1997 et 2016

II. Généralités sur les liquides ioniques

II.1. Définition

Les liquides ioniques sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et souvent même inférieure à la température ambiante [8]. Ceci les sépare clairement des sels fondus inorganiques tel que les halogénures de métaux alcalins qui eux possèdent des températures bien plus élevées [3].



Figure 12: Les LI un sous-ensemble des sels fondus

II.2. Structure

En général, les LI sont composés d'un cation organique lié à un grand anion organique ou minéral par un hétéroatome azote ou phosphore. Les grands cations comme le N-alkylpuridinium ou le 1-alkyl-3-méthylimidazolium peuvent être combinés avec de petits anions organiques comme Cl^- , $\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$, NO_3^- , PF_6^- ou BF_4^- . Comme on peut le constater, les combinaisons cation-anion possibles sont nombreuses, et toutes n'ont pas été étudiées à ce jour [9].

II.3. Bref historique

Les LI ne sont pas des matériaux nouveaux; le premier sel répondant à la définition date du XIX^e siècle. Il a été nommé "huile rouge" après avoir été découvert lors d'une réaction de Friedel-Krafts. Cependant, le nitrate d'éthylammonium [EtNH₃] + [NO₃] (Walden, 1914) a été le premier LI officiellement connu sous le nom de liquide ionique à température ambiante (RTIL), avec une température de fusion de 12 degrés Celsius. Les LI considérés ici sont ceux basés sur le cation 1,3-dialkylimidazolium, et le premier de ces LI à être synthétisé est le composé [Emim] + [AlCl₃], qui est étudié depuis près de 50 ans [10].

Le premier liquide ionique synthétisé est le nitrate d'éthylammonium, il a été synthétisé au début du siècle dernier mais c'est réellement dans les années soixante-dix que les LI ont commencé à être synthétisés pour des applications électrochimiques dans le domaine des batteries.

Dans les années 80 une nouvelle classe de LI, basée sur les sels d'imidazolium a émergé mais leurs association aux anions alumino chlorates, très réactifs avec l'air et l'eau, a limité leurs développement.

Ce n'est qu'au début des années 90, après la synthèse de LI imidazolium associé à des anions fluorés stables à l'air et à l'eau, que les Lis ont suscité l'intérêt des chercheurs.

II.4. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques constituent une très grande classe de composés, dont la taille est estimée à 10¹⁸ unités. Ils se distinguent par leur haute conductivité en l'absence d'eau, leur viscosité élevée et leur stabilité thermique. Les propriétés des LI les rendent intéressants comme solvants pour une large gamme d'applications en chimie, biochimie et science des matériaux.

II.4.a. Structure moléculaire

La nature précise de la structure des LI en termes d'arrangement moléculaire a longtemps été débattue. Le problème de ce débat est qu'il est impossible d'isoler les ions et d'étudier leur structure de manière isolée. Comme les ions sont piégés dans la matrice liquide cristalline, il est difficile de déterminer leur arrangement moléculaire exact. Selon les modèles actuels, ils ont une structure beaucoup plus ordonnée qu'on ne le pensait, avec des architectures moléculaires allant des supra molécules (paires

d'ions, clusters d'ions) aux systèmes mésoscopiques (réseaux de liaisons hydrogène, micellaires, et morphologie bi continue) [3].

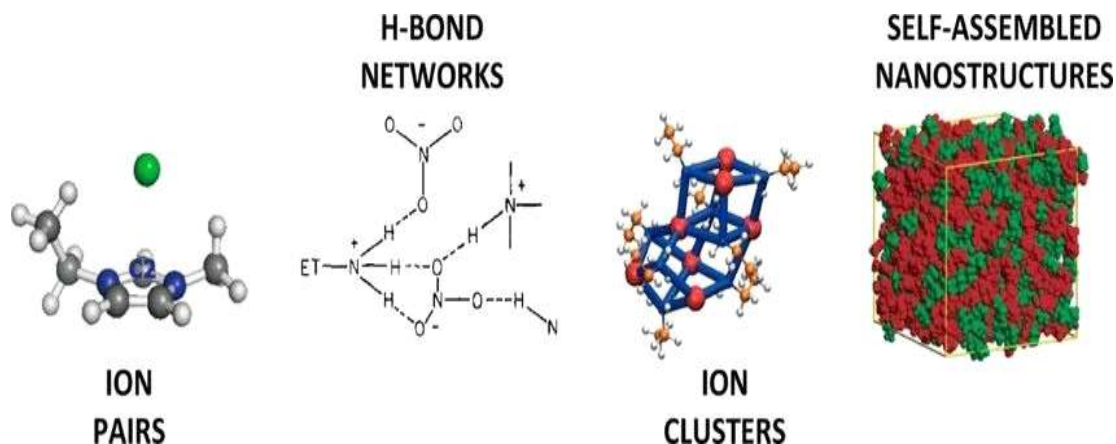


Figure13: Différents modèles décrivant la structure des LI

II.4.b. Stabilité thermique

La stabilité thermique fait référence à la capacité d'un matériau à résister aux changements de température pendant la fusion ou l'ébullition.

Plus la stabilité thermique est élevée, plus un matériau est stable contre les changements liés à la chaleur et vice versa.

Les liquides ioniques se distinguent par de faibles températures de fusion et des températures de décomposition élevées (350 - 400 °C), ainsi que par une très large gamme de températures dans laquelle ils sont liquides (de l'ordre de 200 - 300 °C) et une large gamme de stabilité thermique [7].

II.4.c. Densité et viscosité

Les liquides ioniques ont une viscosité de une à dix fois supérieure à celle des solvants organiques classiques, qui diminue avec la température. Les LI, à l'exception des tétraalkyl borates, sont généralement plus denses que l'eau, leur densité varie de 1 à 1,66 g/cm³.

En général, elle est contrôlée par la nature de l'anion et croît linéairement lorsque la température baisse [11].

II.4.d. Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques

Les liquides ioniques peuvent être hydrophiles ou hydrophobes. L'anion et la longueur de la chaîne alkyle greffée sur le cation déterminent si les LI sont hydrophiles ou hydrophobes.

Les LIs sont miscibles avec les solvants organiques polaires en général (alcools à chaîne courte, acétonitrile, THF, acétone, dichlorométhane, et chloroforme). La majorité des LI sont cependant non miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther. L'anion a une influence significative sur la solubilité des LI dans l'eau. Les LI contenant des anions chlorure, bromure ou trifluoro acétate sont extrêmement solubles dans l'eau [12].

Lorsque le même cation associé à un anion hexafluorophosphate ou bis(triflyl) amidure peut avoir une solubilité limitée avec l'eau formant facilement deux phases liquides [9].

II.5. Propriétés spécifiques pour l'extraction

Les solvants les plus couramment utilisés dans l'extraction L-L des métaux à partir de phases aqueuses sont les solvants organiques moléculaires [7].

Aujourd'hui plusieurs travaux ont fait preuve du grand potentiel des LIs pour l'extraction et la récupération des métaux grâce à leurs très bonnes capacités à solvater les espèces ioniques.

II.6. Toxicité

La toxicité des liquides ioniques est un problème qui n'est pas facile à résoudre car il y'a peu d'informations disponibles sur ce sujet. Ajoutant sur ça la difficulté de faire une étude quantitative sur les effets sanitaires et environnementaux vu que les LI ne sont pas utilisés dans une grande quantité.

Cependant, l'utilisation de ces produits à l'état pur est déconseillée par les fabricants car ils peuvent être toxiques au contact du système respiratoire et cutané

III. Synthèse et purification des liquides ioniques

Les liquides ioniques ne sont pas encore largement disponibles à des prix raisonnables dans les catalogues, mais ils sont souvent relativement simples à synthétiser [9].

Cependant, La majorité d'entre eux sont composés du cation imidazolium, tandis que d'autres sont composés de sels de phosphonium ou de sulfonium, mais leurs synthèses sont similaires. La première étape consiste à alkyler une amine/phosphine ou un sulfure pour former un sel intermédiaire.

L'étape de quaternisation de l'hétéroatome consiste en une substitution SN₂ nucléophile sur un halogéno alcane. Le sel est ensuite soumis à une métathèse anionique [12].

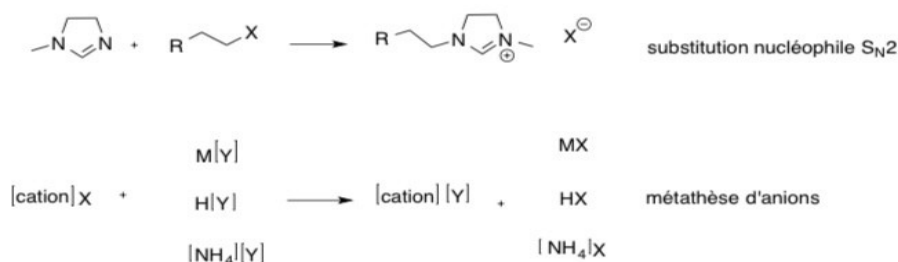


Figure 14: Schéma expliquant la réaction de synthèse d'un liquide ionique.

La purification des LIs est un procédé qui consiste à éliminer les impuretés ioniques et les quantités d'eau absorbées qui peuvent altérer les propriétés physiques du LI tel que le coefficient de diffusion de celui-ci.

Elle peut être réalisée par:

- ❖ Une recristallisation,
- ❖ Extraction biphasique des impuretés à l'aide d'un solvant organique,
- ❖ Dissolution dans un solvant organique tel que le dichlorométhane (DCM) suivi d'un lavage.

IV. L'aliquat 336

L'aliquat 336 (C₂₅H₅₄ClN) est un liquide ionique; c'est un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme catalyseur de transfert de phase et d'extraction de métaux réactifs. Il est composé d'un mélange de chaînes C₈ (octyle) et C₁₀ (décyle), avec un biais C₈. C'est un liquide clair et incolore dont la densité est de 0,884 g/cm³ et la masse molaire de 404,16 g/mol.

L'Aliquat 336 a été utilisé comme un échangeur d'anions liquide pour extraire les métaux. Il est généralement utilisé dilué dans des solvants hydrocarbonés comme la kérosène aromatique. Il peut être utilisé dans la kérosène aliphatique, mais il faut fréquemment ajouter un modificateur de phase (généralement un alcool à longue chaîne) pour éviter la formation d'une troisième phase [13]. Nous utiliserons l'aliquat 336 modifié (extractant) par l'acide sulfanilique (réaction d'échange anionique) avec le dichlorométhane comme solvant dans notre extraction L-L du cadmium.

V. Acide sulfanilique

Le composé organique acide sulfanilique (acide 4-aminobenzène sulfonique) a pour formule H₃NC₆H₄SO₃. C'est un solide blanc cassé. C'est un zwitterion qui explique

le point culminant de la fusion. C'est un produit de base dans la synthèse en chimie organique [14]

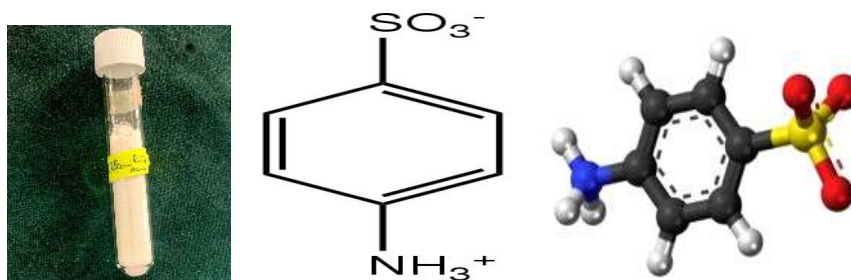


Figure15: Aspect et structure de l'acide sulfanilique.

VI. Dichlorométhane

Le dichlorométhane (DCM, CH_2Cl_2), également connu sous le nom de chlorure de méthylène (R30 sur la liste des réfrigérants), est un composé chimique qui existe à température ambiante sous la forme d'un liquide incolore, volatil et dégageant une odeur relativement forte qui peut provoquer des nausées chez certaines personnes. Son odeur peut être détectée dès 200-300 ppm (selon d'autres sources, dès 25 ppm ou jusqu'à 600 ppm). Il est très peu soluble dans l'eau (13 à 20 g/L à 20 °C) mais miscible avec la grande majorité des solvants organiques [15].

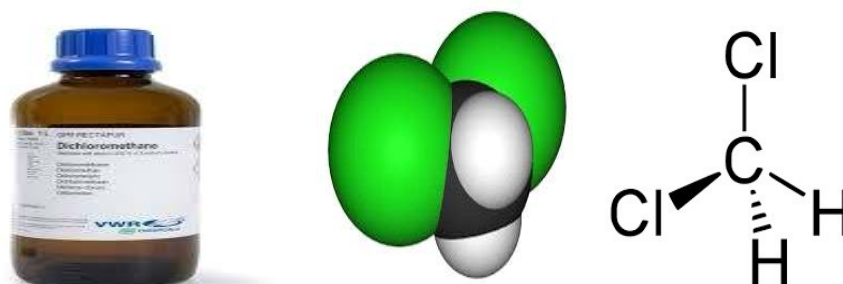


Figure16: Aspect et structure de l'acide sulfanilique

VII. Applications des liquides ioniques

Sur base des propriétés ainsi passées en revue nous pouvons résumer dans le schéma suivant les avantages que les liquides ioniques offrent en vue d'applications dans les domaines de la chimie, génie chimique, énergie, ...etc.

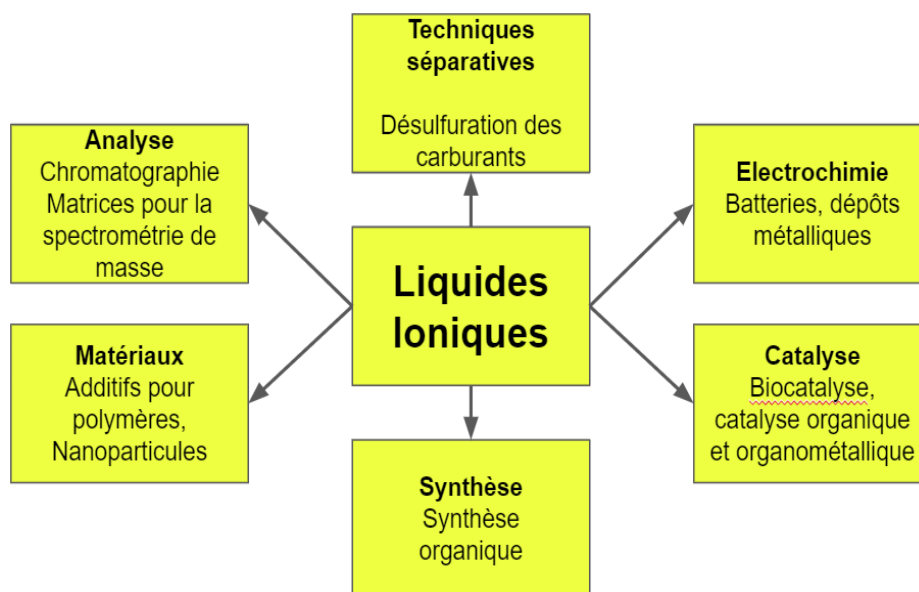


Figure 17: quelques domaines d'applications des liquides ioniques

VIII. Avantages et défauts

Les liquides ioniques ont beaucoup d'avantages par rapport aux autres types de produits chimiques, cependant ils ont aussi leurs défauts. Il est donc important de bien les connaître afin d'avoir un maximum profit.

VIII.1. Avantages

Parmi les avantages d'utilisation des liquides ioniques, on peut citer :

- ❖ Ils sont plus sûrs pour l'environnement et l'utilisateur (non volatils et non inflammables),
- ❖ Optimisation des procédés: augmentation de la sélectivité et du rendement,
- ❖ Immobilisation du catalyseur ou du biocatalyseur dans les LI,
- ❖ Modulation des propriétés physico-chimiques pour une application spécifique en changeant la nature du couple cation-anion et en effectuant des changements structurels simples,
- ❖ Excellente capacité à dissoudre une grande variété de composés, notamment organiques, inorganiques, métaux de transition, enzymes, celluloses, polymères, etc.
- ❖ Recyclage sans perte d'activité.

VIII.2. Défauts

Parmi les inconvénients d'utilisation des liquides ioniques, on peut citer :

- ❖ Leur cout élevé,
- ❖ Lésions cutanées et démangésant en cas de contact direct avec la peau,
- ❖ Réactions allergiques et altération de la peau.

Cadmium

I. Introduction

Les éléments métalliques sont sous différentes formes, toujours présents dans l'environnement, certains sont cependant des éléments indispensables pour les êtres vivants comme le cuivre, le sélénium, le zinc, le fer, magnésium, Au-delà d'une certaine concentration, la plupart des métaux deviennent toxiques. Dans ce présent chapitre nous allons discuter en détail les propriétés physico-chimiques, origine, toxicologie des métaux lourds et en particulier de cadmium.

II. Les métaux lourds

II.1. Définition

Les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels qui se trouvent dans tous les compartiments de l'environnement ayant un numéro atomique élevé et une densité supérieure à 5 g/cm³. Ces éléments ne sont pas biodégradables bien qu'en quantités extrêmement faibles [16]. Ils existent sous forme de minerai .Dans la croûte terrestre, ils peuvent donc être causés par des phénomènes naturels tels que l'érosion ou les éruptions volcaniques ainsi que par l'activité humaine [20]. Ils sont disséminés, concentrés et modifiés chimiquement par l'action de l'homme, ce qui accroît leur toxicité dans le cadre des activités minières, industrielles et agricoles [7]. Certains métaux tel que Cu, Fe, Zn, Mn, sont nécessaires aux plantes et aux animaux tandis que d'autres tels que Cd, As, Pb et Hg ne sont pas essentiels et peuvent causer des problèmes de santé même en petites quantités [17]. La question de l'élimination des métaux lourds est compliquée par le fait de leur activité à des doses extrêmement faibles, ce qui constitue un risque pour l'environnement et pour l'homme [18] .

II.2. Sources des métaux lourds

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes. Les rejets directs dans les habitats marins et les eaux douces, ainsi que les voies indirectes telles que les décharges sèches et humides et le ruissellement agricole, peuvent tous contribuer à leur arrivée. L'activité volcanique, l'altération des continents et les feux de forêt sont également des sources naturelles importantes. Les volcans peuvent contribuer sous la forme d'émissions sporadiques de grand volume dues à l'activité explosive, ou d'émissions constantes de faible volume, notamment dues à l'activité géothermique et au dégazage du magma. Le dégazage terrestre et océanique, par exemple, est une source importante de

mercure atmosphérique. Les métaux lourds étant si dangereux, il est essentiel de comprendre d'où ils viennent et ce qu'ils deviennent dans l'environnement [27]. Les sources d'origine humaine sont les suivantes:

- ❖ Effluents d'extractions minières,
- ❖ Effluents industriels,
- ❖ Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains,
- ❖ Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides,
- ❖ Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides,
- ❖ Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles,
- ❖ Activités pétrochimiques,

Tableau 1: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pd, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu
Alliages et soudures	Fe
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pd, Cd

II.3. Utilisation

Tous les métaux lourds sont présents à l'état de traces dans le milieu naturel. En revanche, l'activité humaine a considérablement accru leur présence pour beaucoup d'entre eux. On les retrouve dans une variété de produits courants, purs ou sous forme

d'alliages. On les trouve notamment dans les aciers inoxydables, les matériaux de construction, les munitions, les fournitures médicales et les bijoux. Les métaux peuvent être libérés dans l'environnement par les cendres, les vapeurs et les fumées provenant de la combustion de combustibles fossiles solides ou liquides (charbon, pétrole).

II.4. Effets globaux

II.4.a- sur la santé

Les os, le foie, les reins et le cerveau sont les principaux lieux de stockage des métaux lourds. Ils peuvent avoir un impact sur le système neurologique, les reins, le foie et les processus respiratoires chez l'homme. Les éléments cancérigènes comprennent le cadmium, l'arsenic, le nickel et le chrome. L'exposition à de fortes doses de métaux lourds a ainsi été liée à la sclérose en plaques, à des maladies neurologiques (comme Alzheimer et Parkinson), à des tumeurs malignes pulmonaires, intestinales et à l'insuffisance rénale. Ils pourraient même contribuer à l'apparition de maladies psychiatriques et neurologiques comme l'autisme.

II.4.b- sur l'environnement

Les métaux lourds pose un problème néfaste pour la pollution de l'air : ils sont bio persistants, perturbent les écosystèmes, détériorent les sols, les eaux de surface, les forêts et les cultures et s'accumulent dans la chaîne alimentaire.

III. Généralité sur le cadmium

Le cadmium (Cd) est un métal en trace dont la toxicité a été étudiée depuis les années 1960, lorsqu'il a été démontré qu'il était responsable de problèmes métaboliques majeurs chez l'homme. A l'état simple Cd est un métal de numéro atomique 48 qui se trouve dans le bloc (d) du tableau périodique, colonne 12 et ligne (periode) 5 .Le cadmium est un contaminant métallique majeur dans l'environnement. Il est principalement causé par l'activité humaine, avec une émission annuelle estimée à plus de 30 000 tonnes. L'existence du cadmium dans les sols est liée aux retombées atmosphériques des fonderies de zinc, des raffineries et des incinérateurs, ainsi qu'à la combustion du charbon, à d'autres déchets municipaux et à l'utilisation d'engrais agricoles. Les sols pollués uniquement par le cadmium sont rare à trouver, généralement il est présent dans les environnements contaminés par le plomb et /ou le zinc. Il est considéré comme un des éléments les plus toxiques dans l'environnement,

avec un large éventail de toxicité d'organe et une longue demi-vie d'élimination [17, 22, 27].

IV. Historique

Le cadmium est un élément découvert par le chimiste suédois « Magnus Martin Pontin » en 1808 grâce aux premières études d'électrochimie mais ce n'est qu'en 1817 que l'Allemand «Friedrich Stromeyer» professeur de chimie analytique de l'Université de «Goettingen» arrive à préparer le cadmium métallique à un simple état blanc doux et indépendant à partir de carbonate de zinc $ZnCO_3$ impur couvert de taches jaunâtres.

D'autre part, le cadmium à l'état naturel est découvert pour la première fois par des géologues russes en Sibérie en 1979. Le terme Cadmium vient du latin cadmia ou kadmeia, de « calamine », l'ancien nom du carbonate de zinc, le cadmium était extrait de ce minerai autour de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmus, dont le château porte le nom de kadmeia, en français Cadmée [18].

V. Propriétés physico chimiques du cadmium

Le cadmium est connu pour avoir 38 isotopes, avec des numéros de masse allant de 95 à 132. Il possède également 12 isomères nucléaires.

Tableau 2: Propriétés physico chimiques du cadmium

Symbole chimique	Cd
Série chimique	Métal de transition
Numéro atomique	48
Groupe, période, bloc	12, 5, d, $4d^{10}5s^2$
Masse atomique	112,4 g/mol
Densité	8,650 g/cm ³ (20 °C)
Température d'ébullition	767 °C
Température de fusion	321 °C
Dureté	2
Pression de vapeur	14,8 Pa
Nombre d'oxydation	+2
État physique à 20 °C	Solide
Isotopes	^{106}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd , ^{116}Cd

V.1. Propriétés physiques

Le cadmium est un élément chimique qui appartient à la famille des métaux lourds. C'est un métal argenté brillant légèrement bleuté ductile (capacité à l'étirement), brillant, mou et malléable (capacité à la mise en forme). Il fond à 320,9 °C et bout à 767 °C. Lors de l'ébullition du cadmium, il libère des vapeurs jaunâtres toxiques et dangereuses pour la santé. Lorsqu'il est écrasé sur le papier, il laisse une tache grise. Il résiste à la corrosion atmosphérique, ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. Le cadmium se solidifie exclusivement dans le système cristallin hexagonal compact qui est déformé par allongement du groupe spatial P63/mmc (numéro de groupe spatial 194). Les paramètres de réseau du cadmium pur sont $a = 2,98 \text{ \AA}$ et $c = 5,62 \text{ \AA}$. Le cadmium est rarement présent à l'état métallique (degré 0). Il peut se trouver sous plusieurs formes dans l'eau soit sous forme de composés solubles, matières colloïdales ou matières en suspension [21, 22].

V.2. Propriétés chimiques

Le cadmium est un métal qui est généralement divalent, possède des propriétés chimiques similaires à celles du zinc. En solution l'ion cadmium est remplacé par le zinc métallique ce qui lui rend plus noble et moins réactif que le zinc. L'élément est chargé positivement et a un caractère acide. Il brûle à l'air en produisant de l'oxyde anhydre CdO qui est insoluble dans l'excès d'hydroxyde de sodium, il s'oxyde très lentement à température ambiante. Il interagit avec les acides et les bases, il est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds. Les composés solubles du cadmium peuvent être sous formes d'ions simples (Cd^{2+}), sous formes de complexe (chlorures, nitrates, sulfates, bromures ou iodures) ou sous formes de complexe organométallique tel que $\text{Cd}(\text{CN})_2$. Généralement, le cadmium est rencontré sous forme naturelle de sulfure (CdS). Le cadmium a une masse atomique molaire de 112,4 g/mol. Il est stabilisé dans l'eau sous forme de cation Cd^{2+} hydraté [18, 21, 22].

VI. Origines du cadmium

VI.1. Naturelle

Le cadmium (stable) est un élément relativement rare que l'on trouve en petites quantités dans la croûte terrestre. La greenockite et la hawleyite (CdS), l'otavite (CdCO_3), la monterponite (CdO) et la cadmoselite (CdSe) sont les formes cristallines

les plus courantes. L'activité volcanique est la principale source de dispersion naturelle du cadmium dans l'atmosphère. L'altération des minéraux de la croûte terrestre et les retombées atmosphériques entraînent un enrichissement en cadmium des sols et des systèmes aquatiques.

VI.2. Artificielle

Les principales sources de dispersion du cadmium dans l'atmosphère, les sols et les systèmes aquatiques sont liés aux opérations industrielles et l'utilisation d'engrais phosphatés contenant cet élément. La galvanoplastie, les piles alcalines, les alliages et, dans une moindre mesure, le secteur nucléaire sont les principaux utilisateurs du cadmium (18 882 tonnes en 1994). Entre 1922 et 1980, la galvanoplastie ou cadmiage (application d'un revêtement de cadmium sur divers métaux) était l'opération de fabrication la plus courante ; elle repose sur les capacités de résistance du cadmium dans des environnements chauds et humides. Depuis 1980, la production de piles au cadmium/nickel est une source importante de cadmium. Les pigments de cadmium (à base de sulfures) constituent une branche importante de l'application industrielle de cet élément. Le sulfure de cadmium a la capacité de produire des solutions solides avec des produits chimiquement similaires (sulfure de zinc ; séléniure de cadmium ; sulfure de mercure). Les pigments de cadmium sont utilisés dans une variété de produits industriels, notamment les plastiques, les peintures, le verre et les émaux, afin de garantir des nuances de couleurs vives, une grande dispersibilité et une longue durée de conservation.

VII. Sels de cadmium

Les principaux composés du cadmium sont l'oxyde de cadmium (CdO), le sulfure de cadmium (CdS), le chlorure de cadmium (CdCl₂), le nitrate de cadmium Cd(NO₃)₂ et le sulfate de cadmium (CdSO₄).

Il existe deux types d'oxyde de cadmium (CdO), l'un sous forme de poudre incolore amorphe et l'autre sous forme de cristaux rouges/bruns. Les oxydes de cadmium sont insolubles dans l'eau, le sel et la potasse, mais ils sont solubles dans les acides. Le sulfure de cadmium (CdS) se présente sous forme de cristaux jaunes-citron ou rouges, selon la méthode de préparation. Il est insoluble dans l'eau. En revanche, il libère de l'hydrogène sulfuré lorsqu'il est en contact avec des acides concentrés. Le chlorure de

cadmium (CdCl_2), le nitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et le sulfate de cadmium (CdSO_4) existent sous forme de cristaux incolores solubles dans l'eau et les acides [24].

VIII. Sulfate de cadmium

Le sulfate de cadmium (CdSO_4) est un composé chimique minéral, corps ionique anhydre, composé de cations cadmium divalents et d'anions sulfates.

Tableau 2: Sulfate de cadmium

Formule chimique	CdSO_4
Masse molaire	208,47 g/mol
Aspect	solide blanc hygroscopique
Odeur	Inodore
Densité	4,691 g/cm ³
Point de fusion	1000 °C
Point d'ébullition	se décompose en sulfate basique, puis oxyde
Solubilité dans l'eau	76,4 g/100 mL (25 °C)
Solubilité	légèrement soluble dans le méthanol, l'acétate d'éthyle; insoluble dans l'éthanol
Indice de réfraction (nD)	1,565
Structure cristalline	Orthorhombique

IX. Présence du cadmium dans l'environnement

Le cadmium est présent dans presque tous les domaines de notre environnement (air, eau, sol). La teneur en cadmium est généralement comprise entre 0,1 et 2,0 ppm, la plupart du temps inférieure à 1 ppm dans les sols non pollués donc il n'est pas abondant dans la croûte terrestre [19].

La présence du cadmium peut être d'origine naturelle ou anthropique (intervention humaine). Il provient de la majorité des industries qui produisent ou traitent des métaux, ainsi que par les unités d'incinération des déchets. L'exploitation du zinc est la source de la production commerciale de cadmium. De plus, il constitue un sous-produit de la production de cuivre et de plomb. Aussi il est obtenu suite à la récupération de matériaux contenant du cadmium, tel que les piles nickel-cadmium. On peut également le retrouver dans les phosphates naturels.

Il parvient dans le sol par le processus de déposition par les engrais qui en contiennent et par les boues d'épuration. Cependant, l'industrie et l'agriculture sont la cause de plus de 90% du Cd dans l'environnement de surface.

La teneur en cadmium des roches sédimentaires formées à partir de sédiments riches en carbonates, sulfurates et phosphates, est plus élevée que celle des roches métamorphiques ou éruptives. L'accumulation, de cadmium, croissante dans le sol entraîne sa migration vers les produits agricoles consommés par les humains et les animaux. Il est présent dans différents types d'eau (eaux souterraines, rivières, eaux usées domestiques, océans) et sa concentration varie d'un type à l'autre. Il pénètre dans l'eau principalement par le dépôt d'air et d'eau de pluie mais la majeure partie du cadmium présent dans l'eau provient d'industries situées à proximité de rivières qui rejettent des eaux usées tel que celle de galvanoplastie ou éventuellement par la dissolution de certains tuyaux galvanisés ou en plastique. Soit pour les sources naturelles ou les effluents industriels, les eaux algériennes sont également touchées par le cadmium à des concentrations qui dépassent les normes internationales [16, 17, 22].

Les sources naturelles de Cd dans l'atmosphère sont les particules volcaniques, les unités d'incinération des déchets, l'eau de mer vaporisée, les poussières portées par les vents et les feux de forêt. Les feuilles de tabac accumulent et concentrent naturellement des concentrations élevées du cadmium [22].

X. Sources d'exposition

Les principales sources d'exposition humaines au cadmium sont les cendres et résidus d'incinération après combustion d'objets contenant du cadmium, les fumées d'industries, tabagisme qui constitue un apport important de cadmium (environ 1 µg par cigarette) et l'alimentation.

Le cadmium est présent dans certains aliments de façon importante telle que les organes comme le foie et les reins en contiennent souvent des taux supérieurs aux normes parce que ces organes ont pour rôle justement de capter et réduire les concentrations de cadmium circulant dans le système. Aussi il est présent dans les fruits de mer, les choux, les épinards, la salade, les pêches et en quantité moindre dans les céréales, les champignons et les légumes et dans une moindre mesure dans les poissons, les fruits et la viande. L'accumulation de cadmium par certains végétaux

est due principalement aux engrais phosphorés, qui en contiennent beaucoup et qui polluent le sol et les nappes ensuite ce dernier est absorbé par les racines.

Les populations les plus exposées sont essentiellement celles vivant à proximité des usines rejetant du Cd et consommant de l'eau contaminée à partir de la dissolution de Cd provenant des tuyauteries, ils sont exposés également à des fumées et des vapeurs qui contiennent du cadmium lors de certains travaux comme le recyclage des batteries de cadmium ou le découpage d'alliages au Cd [18, 21, 24].

XI. Utilisation de cadmium

Le cadmium est utilisé :

- ❖ comme alliage dans l'industrie automobile,
- ❖ pour les bijoux,
- ❖ comme pigment pour le plastique, le verre, les céramiques, le textile, les feux d'artifice, les glaçures, les émaux et autres couleurs utilisées dans le domaine artistique,
- ❖ dans les systèmes d'imagerie infrarouge,
- ❖ comme stabilisant pour le plastique tel que le PVC,
- ❖ dans la fabrication des batteries, utilisation de Cd concerne les piles et les accumulateurs. Dans ce cas, il est utilisé sous forme hydroxydes $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et le couple électrochimique nickel-Cd entre dans la composition des piles et des accumulateurs,
- ❖ pour la production d'électricité dans les cellules solaires à couche mince,
- ❖ dans les contacts électriques, des fils conducteurs, des fusibles,
- ❖ des barres de contrôle dans les réacteurs nucléaires, des roulements à billes, des composantes de laser à lumière blanche et comme matériel de brasage et de soudage,
- ❖ En cadmiage comme anode dans les bains d'électro placage et comme produit de départ pour la synthèse de composés de cadmium et dans diverses réactions chimiques, notamment comme catalyseur (CdO),
- ❖ Oxyde de cadmium en mélange avec de l'argent dans les contacts de commutation,
- ❖ le traitement de lampes à vapeur de Cd composant d'alliages au cuivre afin d'en augmenter la résistance mécanique et la température de fusion, sans baisser sa conductivité électrique [16, 21].

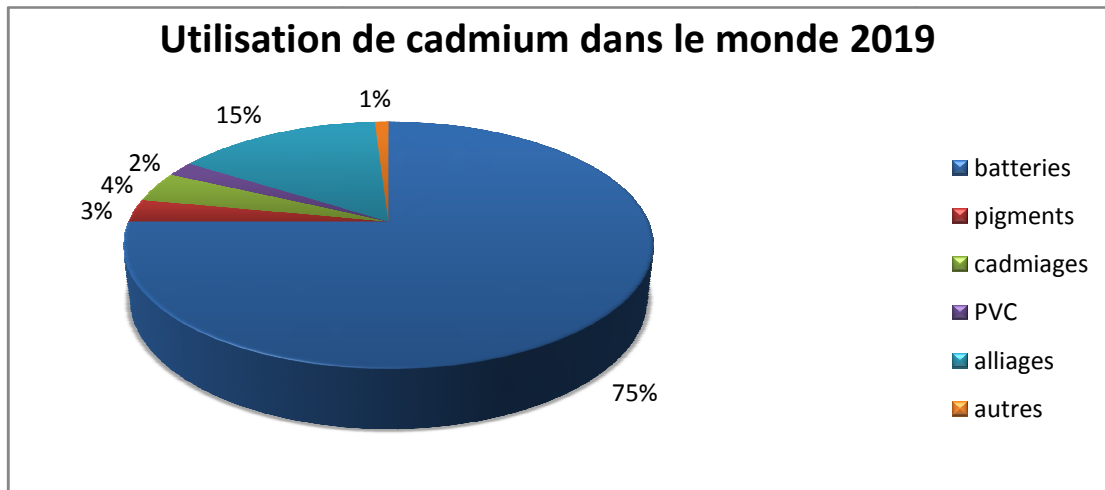


Figure 1: Utilisation du Cadmium dans le monde

XII. Toxicité du cadmium

Sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques) [18], et même à des faibles concentrations, le cadmium est l'un des plus toxiques métaux affectant l'activité physiologique des organismes [20]. Le cadmium présent dans le sol ne se décompose ni par voie chimique, ni par voie biologique quelle que soit son origine [19].

XII.1. Effets du Cadmium sur la santé

Le cadmium (Cd) est un métal non essentiel pour les organismes vivants malgré ça, sa toxicité est un phénomène avéré chez la plupart des êtres vivants dont l'homme [25]. Au cours des années 1950, au Japon, plus que 200 personnes ont été intoxiqués à cause de la consommation du riz enrichi en cadmium, ceci est l'intoxication la plus connue au cadmium dénommée « Itai-itai » qui signifie « j'ai mal - j'ai mal ». Une dose de 10 mg de métal conduit à des douleurs à la colonne vertébrale, des démarches hasardeuses, des fractures nombreuses, toux, anémie et insuffisance rénale. La mort peut survenir dans les 24 h si la dose ingérée est plus importante. Les industries minières ont donc été assignées en justice et condamnées à payer les soins médicaux aux victimes [7].

Dans les zones proches des industries métallurgiques, des lésions rénales très importantes sont observées dans la population. Lorsqu'on respire du cadmium, il peut gravement entraîner des troubles pulmonaires et osseux, notamment l'ostéoporose et l'ostéomalacie [23].

Le cadmium peut causer de l'emphysème, de la bronchite, des troubles gastro-intestinaux, de la protéinurie, des fractures osseuses, des problèmes du système nerveux central, de l'anémie, une perte de poids, des modifications artérielles nocives dans les reins, une détresse psychiatrique [20], l'hypertension artérielle, les troubles génitaux et le dysfonctionnement hépatique. Il est classé comme agent génotoxique et cancérigène du groupe 1 des poumons, de la prostate et des reins par le centre international de recherche sur le cancer « CIRC ». Le cadmium peut causer des dommages oxydatifs en augmentant la concentration cellulaire des espèces réactives de l'oxygène et en diminuant la capacité antioxydante de la cellule. Ces effets négatifs sur la santé humaine sont causés par la lenteur du taux d'excrétion (demi-vie de 15 à 20 ans) et son accumulation dans l'organisme [7].

XII.2. Effets du cadmium sur l'environnement

Le cadmium est fortement absorbé par la matière organique du sol. Lorsque le cadmium est présent dans le sol, il peut être extrêmement dangereux, car la consommation par les aliments augmentera. Une étude récente a montré que le Cd est disponible dans presque tous les aliments, à des concentrations variables selon le type d'aliment et le niveau de pollution de l'environnement [17].

Un excès de cadmium perturbe de nombreux processus métaboliques physiologiques au sein de la plante tels que la photosynthèse, le métabolisme des sucres, l'absorption d'eau et de minéraux, l'évaporation ou la respiration. Cela conduit à une carence en minéraux, à une déshydratation et à une oxydation des composants cellulaires qui provoquent une chlorose, un brunissement des racines et un ralentissement de la croissance qui conduit finalement à la mort des plantes [26].

La consommation de cadmium par les plantes est également considérée comme dangereuse pour les animaux qui dépendent des plantes pour leur alimentation, car il peut s'accumuler dans leur corps. Les animaux qui mangent ou boivent du cadmium peuvent parfois souffrir d'hypertension artérielle, de maladies du foie et de problèmes nerveux ou cérébraux. Les vaches contiennent de grandes quantités de cadmium dans les reins. Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont très sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir à des concentrations extrêmement faibles. Lorsque les concentrations de cadmium dans le sol sont élevées, cela peut affecter les processus des micro-organismes du sol et menacer l'ensemble de l'écosystème du sol.

Dans les écosystèmes aquatiques, le cadmium peut se bio accumuler dans les moules, les huîtres, les crevettes et les poissons. La sensibilité au cadmium peut varier d'un organisme aquatique à l'autre. Les organismes d'eau salée sont plus résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce [18].

XIII. Conclusion

L'homme qui est responsable de la libération d'une grande quantité de cadmium dans l'environnement il est maintenant face à de graves problèmes de pollution liés à ce métal dangereux. Il faut donc prendre conscience et agir pour évaluer et connaître les seuils de concentration de ce métal dans l'air, le sol et l'eau, ainsi encourager la recherche scientifique à prendre des mesures concrètes pour réduire la teneur en cadmium des aliments, du tabac et des engrais, tout en tenant compte des conditions pédologiques et climatiques.

*Techniques
d'analyse &
spectroscopie
d'absorption
atomique*

I. Introduction

Le terme "chimie analytique" désigne l'analyse des éléments chimiques et des composés qui en dérivent.

La chimie analytique est l'étude du comportement chimique et physique des composés purs ou en solution dans diverses conditions. Elle est nécessaire dans plusieurs secteurs autres que ceux, traditionnels, de la chimie ou de la parachimie. Elle est de plus en plus présente au sein des activités humaines. Ainsi on la retrouve dans le médical, la biochimie, l'agroalimentaire et l'environnement. Elle est également chargée d'interpréter les informations recueillies. Mais on la perçoit souvent sous son aspect appliqué, dans le but de mettre en place des méthodes appropriées afin d'obtenir des informations sur la nature, la composition et la structure de composés présents dans des échantillons variés. Cet aspect réduit de la chimie analytique n'est autre que l'analyse chimique qui englobe toutes les méthodes et procédures permettant de résoudre des problèmes analytiques spécifiques. [35]

La chimie analytique comprend la chimométrie et l'analyse chimique :

- ❖ La chimométrie qui regroupe l'ensemble des méthodes d'exploitation et d'interprétation des résultats pour résoudre le problème posé.
- ❖ L'analyse chimique qui a pour but d'obtenir des résultats, généralement quantitatifs. [32]

II. Généralités sur les techniques d'analyses

Les techniques d'analyses englobent l'ensemble des méthodes utilisées pour déterminer la composition chimique d'un échantillon de matière. Les analyses courantes, dont plus de la moitié concernent les éléments traces. L'échantillon est analysé soit pour déterminer l'identité ou la nature de ses constituants (Méthodes qualitatives), soit pour déterminer les teneurs de ses constituants (méthodes quantitative).

Il est d'usage, en analyse chimique, de distinguer deux types de méthodes. La première classe les méthodes chimiques comme celles qui utilisent les propriétés chimiques pour obtenir des informations chimiques sur la matière, tandis que la seconde classe les méthodes physiques et physicochimiques comme celles qui utilisent les propriétés physiques et physicochimiques pour produire des mesures en relation avec les mêmes informations chimiques.

La détection d'une espèce chimique ou biochimique ainsi que l'estimation de sa quantité ou de sa concentration peuvent être réalisées à l'aide d'outils analytiques tels que les chromatographes ou divers spectromètres, ou en utilisant des capteurs. Il est donc essentiel d'établir une distinction aussi nette que possible entre ces deux méthodes d'analyse. Par ailleurs, la composante économique n'est pas le seul facteur à prendre en compte pour déterminer l'importance d'une méthode. Pour certaines analyses, une méthode, aussi peu commune soit-elle, peut-être la plus cruciale car elle est la seule capable de résoudre le problème posé.

L'avancement de la technologie a permis le développement d'instruments performants, introduisant de nouvelles possibilités, telles que l'introduction de méthodes couplées, les contrôles non destructifs, et le concept de spécification (distinction des différentes structures dans lesquelles un élément peut être présent dans l'échantillon) qui se contentent de petits échantillons ne nécessitant pas, ou très peu, de préparation de mesure préalable [32,35].

III. Principe de fonctionnement des techniques d'analyses

En général, le principe fondamental consiste à mesurer une grandeur physique, puis à établir une relation directe entre la grandeur de la réponse du dispositif et la composition de l'échantillon dans l'analyte à quantifier. La méthode la plus courante pour déterminer cette relation est une linéarisation mathématique entre la réponse du dispositif et la concentration de l'analyte. Cette linéarisation peut être simple et directe (réponse proportionnelle à la concentration) ou plus sophistiquée. [35].

IV. Etapes d'analyses

Pour commencer une analyse, il faut toujours choisir une méthode : spectroscopie, électrochimie ou séparation, en fonction du type d'analyte à doser. Vient ensuite le choix de la technique, qui est suivi par le choix de la procédure d'extraction et de traitement de l'échantillon.

Enfin, il faut établir un protocole, ou "recette de dosage", qui est souvent une procédure régie par des normes prédéfinies et qui conduit au mode opératoire choisi. Cette normalisation porte sur la standardisation des étapes, de la préparation de l'échantillon à l'exécution des mesures. Enfin, les résultats doivent être établis conformément aux normes en vigueur, et les données brutes de l'analyse doivent être sauvegardées sous la forme d'un fichier informatique non modifiable.

V. Classification des méthodes analytiques

Les méthodes d'analyse se divisent en deux catégories :

V.1. Méthodes classiques

Les analyses chimiques sont réalisées en séparant les constituants de l'échantillon par précipitation, extraction ou distillation. Les composants séparés peuvent ensuite subir :

Une analyse qualitative : en utilisant des réactifs, les produits obtenus dans ce cas sont reconnus par leur couleur, leur température d'ébullition ou de fusion, leur solubilité dans les solvants, leur odeur, etc.

Une analyse quantitative : deux systèmes sont utilisés : la gravimétrie et la titrimétrie. Les outils utilisés dans ce cas sont donc simples, tels que la verrerie jaugée (pipettes, fioles...), les balances analytiques, les pH-mètres, etc.

V.2. Méthodes instrumentales

Contrairement aux méthodes traditionnelles, les méthodes instrumentales permettent une analyse directe de l'analyte à l'aide d'appareils électroniques. Elles utilisent des appareils qui leur permettent de prendre des décisions sur la base de propriétés physiques. On observe dernièrement une augmentation des équipements portables et miniaturisés, ainsi que des analyseurs spécifiques pour les drogues, les explosifs, les odeurs, les processus et les applications touchant à l'environnement et à la biopharmacie.

Ces méthodes comprennent la chromatographie, la RMN, l'UV, l'IR, l'électrophorèse, la spectrométrie, la microscopie et l'électrochimie [36].

VI. Le choix de la méthode d'analyse

Le choix d'une bonne méthode, et de préférence la meilleure, nécessite la connaissance de plusieurs paramètres dont :

- ❖ Le type d'échantillon (acier, terre, eau...).
- ❖ La teneur de constituant (majeur, mineur ou trace).
- ❖ Type d'analyse (partielle ou globale).
- ❖ La récupération ou la non-récupération de l'échantillon après la mesure.
- ❖ L'analyse demandée est unique ou répétitive.
- ❖ Le niveau de précision requis.

- ❖ Le coût de l'analyse.
- ❖ Le temps dont on dispose pour fournir le résultat.
- ❖ Fiabilité des résultats de la méthode choisie.
- ❖ Conséquences d'erreurs envisageables.

Il existe une science, la chimométrie, qui peut vous conseiller sur la meilleure méthode pour résoudre votre problème d'analyse. Elle vise à aider l'analyste en fonction de ses besoins et dans plusieurs directions : une méthodologie appropriée, un plan d'échantillonnage minimal, le traitement des données et l'interprétation des résultats. Elle s'appuie sur les outils informatiques pour fournir des réponses appropriées en utilisant des méthodes statistiques pour réduire le nombre de tests nécessaires à une analyse longue ou coûteuse [32].

VII. Avantages et limitations des techniques d'analyses

Les outils d'analyse sont généralement complexes, coûteux et difficiles à mettre en œuvre. Ils sont aussi le plus souvent volumineux et tributaires de sources d'énergie assez importantes, ce qui les rend inadaptés à l'analyse sur site. Enfin, ils sont grevés de temps de réponse longs (préparation des échantillons, étalonnage, durée de l'analyse, sortie des données...). Avantage capital, en revanche : la conception de ces outils d'analyse permet une analyse globale de l'environnement [36].

VIII. Classification de méthodes d'analyses instrumentales

L'analyse chimique est un vaste domaine regroupant plusieurs sous-disciplines qui peuvent être classées selon le type de matrice analysée.

Tableau 1: classification de méthodes d'analyses instrumentales

Noyaux	Résonance magnétique nucléaire.
Cristaux	Cristallographie à rayons X.
Molécules (spectroscopie moléculaire)	UV-VIS UV-VIS-PIR FTIR Fluorescence
Atomes (spectroscopie atomique)	MP-AES ICP-OES ICP-MS SAA et SEA

IX. Spectroscopie atomique

Les spectres des atomes ont été inclus dans le cadre de la physique atomique, qui est basée sur la mécanique quantique et décrit les niveaux d'énergie occupés par les électrons dans le cortège électronique. Une raie d'émission correspond à la transition d'un électron d'un niveau à un niveau d'énergie inférieur, l'excès d'énergie étant évacué par le photon émis comme énergie électromagnétique. En plus d'avoir des énergies bien définies, le rayonnement émis a une fréquence (ν) et une longueur d'onde (λ) bien définies : $E = h\nu = hc/\lambda$.

Ses raies suivent la relation de Balmer : $1/\lambda = R_H(1/n^2 - 1/m^2)$ où R_H est une constante et n et m sont des nombres entiers, m ayant des valeurs plus grandes que n . Chaque valeur de n correspond à une série de raies, chacune d'entre elles correspondant à une valeur de m .

Lorsqu'un atome rayonnant est placé dans un champ magnétique, une brise symétrique apparaît, et les rayons se séparent en plusieurs composantes (effet ZEEMAN). En présence d'un champ électrique, il produit un effet analogue (effet STARK). Lorsque les atomes ont une section transversale électronique plus complexe, les lignes spectrales deviennent plus compliquées. Si la transition correspond à deux orientations de spin différentes d'un électron optique, il y a résonance électronique de spin : on parle de résonance électronique paramagnétique (RPE) si la transition se produit entre deux orientations de spin différentes d'un noyau par rapport au champ magnétique, on parle de résonance magnétique nucléaire (RMN) Les transitions de cette nature se produisent dans le champ de radiofréquence. Le noyau de l'atome a un spin total qui est déterminé par sa structure interne. Ce spin se combine avec le moment angulaire total de l'électron optique pour créer une structure hyperfine. Les petites modifications des propriétés des noyaux d'une série d'isotopes se traduisent par de petits déplacements raciaux appelés déplacements isotopiques. Les mêmes principes s'appliquent aux électrons les plus proches de l'atome, c'est-à-dire ceux que l'on trouve sur les couches les plus internes : les transitions entre ces niveaux sont responsables de l'émission des rayons X. La fréquence de ces transitions est directement liée au numéro atomique [33].

IX.1. Définition de Spectroscopie d'Absorbance Atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) étudie les absorptions de lumière par des atomes libres. C'est l'une des approches les plus importantes pour l'utilisation de la

spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible en analyse chimique. Elle est capable de doser un grand nombre d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). La spectrométrie d'absorption atomique de flamme permet de doser de manière mono-élémentaire les cations majeurs dans des échantillons liquides de l'ordre du milligramme. Chaque élément est associé à un nombre unique d'électrons. L'état de base désigne l'arrangement orbital le plus stable et le plus typique des électrons. Lorsqu'un atome reçoit de l'énergie, il l'absorbe et entre dans un état électronique appelé état d'excitation. Cet état est instable, et l'atome retourne à son état initial en libérant de l'énergie lumineuse.

IX.2. Principe de fonctionnement de la SAA

L'absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome à l'état fondamental passe à l'état excitable par l'absorption d'énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique d'une certaine longueur d'onde.

L'idée de base est d'obtenir des atomes dans leur état naturel, puis de relier l'absorption provoquée par ces atomes à leur nombre, et enfin ce nombre à leur concentration dans la solution de dosage.

Pour ce faire, un faisceau lumineux monochromatique de fréquence suffisante pour être absorbé par l'élément de dosage est envoyé dans une vapeur atomique de cet élément. La mesure de l'intensité lumineuse avant et après le passage dans la vapeur atomique permet de calculer le pourcentage d'absorption. Techniquement, cette opération s'effectue en deux étapes : l'atomisation, qui donne des atomes libres, et la mesure, qui donne la concentration de l'élément à doser.

En fait, par rapport à la colorimétrie traditionnelle basée sur la loi de Beer-Lambert, les éléments sont les mêmes ; néanmoins, les difficultés sont plus grandes.

Le milieu absorbant qui doit être créé par la transformation du produit de dosage n'est pas une solution liquide à concentration constante, mais plutôt un gaz dont la concentration varie fortement. De plus, les atomes peuvent exister dans cette vapeur à différents niveaux d'énergie ; et le plus grand nombre possible doit se trouver à un niveau compatible avec l'absorption, c'est-à-dire au niveau fondamental.

L'absorption est un phénomène probabiliste, et il doit y avoir un nombre suffisant de photons et d'absorbants pour étudier le phénomène (et pour que les détecteurs fonctionnent). Il convient de noter que si aucune espèce absorbante n'existe, aucun photon ne sera absorbé et l'environnement sera complètement transparent (quelle que

soit la longueur d'onde des photons). Si la concentration des espèces absorbantes devient infinie, aucun photon n'atteindra le détecteur et l'environnement sera opaque, au moins dans les bandes d'absorption ; le deuxième cas correspond à une absorption de 100% (ou une transmission de 0%) dans la bande d'absorption.

Dans les cas intermédiaires, l'absorption varie entre 0 et 100 % en fonction de la concentration, mais aussi de la longueur d'onde des photons, l'absorption étant maximale (pour une concentration donnée) au maximum du profil d'absorption.

Il est également important de rappeler que la lumière doit être strictement monochromatique, c'est-à-dire plus étroite que les profils d'absorption, et de préférence centrée sur les maxima d'absorption, où l'absorption est maximale pour une concentration donnée. L'intensité émise doit être constante, c'est-à-dire que la source doit être stable.

Enfin, lors de la mesure de l'intensité lumineuse après absorption, il est nécessaire d'exclure l'absorption due à la réémission d'excitons, ainsi que l'absorption due au spectre spécifique de la flamme [31].

IX.3. Appareillage

L'appareillage, dans cette technique est constitué de :

- ❖ Une source primaire : C'est une lampe à rayons cathodiques ou une lampe à décharge EDL,
- ❖ Un atomiseur : un four en graphite ou un système à flamme ; l'atomiseur utilisé pour le dosage du cadmium est la flamme,
- ❖ Un monochromateur,
- ❖ Un photomultiplicateur,
- ❖ Un enregistreur,
- ❖ A ces composants fondamentaux s'ajout un correcteur d'absorption non spécifique, par effet ZEEMAN, et un logiciel de traitement des données.

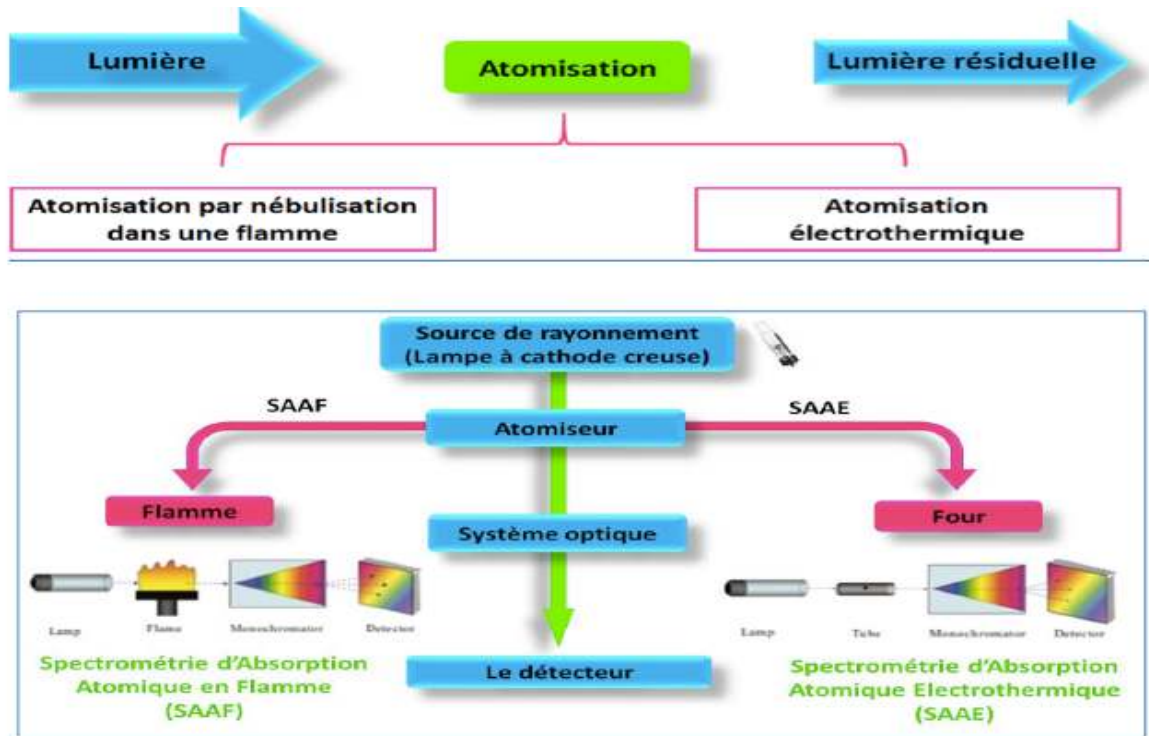


Figure 19: Les éléments d'un appareil d'absorption atomique à flamme ou à four

IX.4. Application

Walsh a décrit la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) pour la première fois (1955). La SAA étudie l'absorption de la lumière par les atomes libres. C'est l'un des moyens les plus importants d'utiliser la spectroscopie atomique UV-visible dans l'analyse chimique. Elle a la capacité de doser une large gamme de composants chimiques (métaux et non-métaux). Étant donné que des concentrations inférieures à 1 mg/L (ppm) sont fréquemment atteintes, les applications sont nombreuses (ppm).

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse essentiellement quantitative, qui convient beaucoup mieux à la détermination de traces que de composants majeurs. De nombreux matériaux inorganiques peuvent être dosés à l'aide de la spectrométrie d'absorption atomique (roches et minéraux, métaux et alliages, etc.). Elle est donc idéale pour l'étude des matériaux archéologiques. Elle permet également de quantifier les composants métalliques dans les solutions (gestion des déchets).

Dans les échantillons biologiques, la SAA évalue pratiquement tous les métaux et métalloïdes (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc.). Par conséquent, elle est applicable à un large éventail d'applications :

- ❖ Dosage du cobalt dans la Vitamine B12,

- ❖ Dosage de Mg dans les suppléments nutritionnels,
- ❖ Dosage du Ca dans les préparations à base de Ca,
- ❖ Analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques,
- ❖ Dosage du Ca, Sr, Zn dans les os,
- ❖ L'analyse des éléments traces pour identification des pierres,
- ❖ Analyse d'éléments dans les fluides, l'eau, le sol, les aliments, le sérum, les matériaux semi-conducteur,
- ❖ L'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques,
- ❖ La dégradation des verres,
- ❖ L'analyse des eaux,
- ❖ L'analyse des aliments et boissons,
- ❖ L'analyse des sols, engrais et sédiments,
- ❖ L'analyse des produits industriels.

IX.5. Avantages et limitations de la méthode

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- ❖ Elle est extrêmement sélective, avec peu d'interférences spectrales,
- ❖ La procédure est simple et rapide grâce à l'automatisation,
- ❖ Elle permet de doser les éléments en traces. La limite de détection peut descendre jusqu'à l'ordre de $\mu\text{g/L}$,
- ❖ Elle a une sensibilité et une spécificité élevées,
- ❖ L'influence de la composition du milieu analysé est négligeable,
- ❖ son prix relativement faible.

Cette technique présente toutefois les limites suivantes :

- ❖ La nécessité d'employer une source distincte pour chaque élément de dosage,
- ❖ Technique d'analyse destructive nécessite de transformer l'échantillon en solution,
- ❖ Limitée presque exclusivement aux métaux,
- ❖ Vu que l'énergie d'absorption ne se situe pas entre 180 et 1000 nm, certains éléments, comme les gaz rares et les halogènes, ne peuvent être examinés par spectroscopie d'absorption atomique pour des raisons technologiques,
- ❖ L'existence d'interactions chimiques importantes peut rendre le travail analytique plus difficile (par exemple, le calcium et le phosphore),

- ❖ Les réglages initiaux sont basés sur des paramètres qui ne sont pas toujours indépendants les uns des autres,
- ❖ Les concentrations doivent être à l'échelle de la trace pour rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer Lambert, car sa dynamique est restreinte [28,29].

Partie
expérimentale

I. Introduction

Notre travail porte sur l'extraction liquide-liquide du cadmium(II) en utilisant l'Aliquat 336 modifié par l'acide sulfanilique comme liquide ionique (extractant). Nous utiliserons la spectrométrie d'absorption atomique de flamme pour analyser la quantité du cadmium restante en phase aqueuse.

Ce chapitre se penche sur les différentes expérimentations réalisées afin d'évaluer le pouvoir extractif de notre liquide ionique modifié. Il est divisé en deux parties, la première est centrée sur la modification du l'aliquat 336 par l'acide sulfanilique et sa caractérisation, la seconde partie est consacrée à l'application du liquide ionique modifié dans l'extraction L-L du cadmium(II).

Nous avons réalisé une série de tests d'extraction afin d'optimiser le procédé d'extraction en fonction des quatre paramètres suivants:

- ❖ Le temps d'agitation,
- ❖ La concentration initiale du cadmium(II) en phase aqueuse,
- ❖ Le Ph initiale de la phase aqueuse,
- ❖ La température.

II. Réactifs et produits utilisés

Les produits utilisés également sont cités ci-dessous:

- ❖ Aliquat 336 (Sigma Aldrich),
- ❖ Acide sulfanilique,
- ❖ Sulfate de cadmium hydraté ($M = 208,47 \text{ g/mol}$),
- ❖ Acide chlorhydrique concentré,
- ❖ Hydroxyde de sodium en pastille,
- ❖ Dichlorométhane (Sigma Aldrich),
- ❖ Nitrate d'argent (AgNO_3),

III. Appareils et verreries utilisés:

- ❖ Balance analytique,
- ❖ pH mètre muni d'une sonde de température,
- ❖ Spectrophotomètre d'absorption atomique (marque Analitik Jena, Specord 10Plus),
- ❖ Agitateur magnétique multipostes (FALC, 08 postes),
- ❖ Agitateur vortex IKA,

- ❖ Plaque chauffante agitatrice avec régulateur de température IKA (Yellow Line),
- ❖ Propipettes,
- ❖ Micropipettes de volumes variables 5-.50, 20 - 200 et 100 - 1000 μL (Accumax),
- ❖ Verreries ordinaires (béchers, erlenmeyers, Ampoule à décanter, tubes à essais avec bouchons, barreaux magnétiques, pissette....) et de mesure (pipettes, éprouvettes, fioles jaugées ...).

IV. Synthèse du liquide ionique

Pour synthétiser le liquide ionique, qui a ensuite servi d'extractant, nous avons modifié l'Aliquat 336 (Tricaprylylmethylammonium chloride ou Trioctylmethylammonium chloride) en utilisant l'acide sulfanilique.

Nous avons suivi le protocole expérimental indiqué ci-dessous :

IV.1. Préparation d'une solution saturée d'acide sulfanilique

- ❖ On prend une masse d'acide sulfanilique,
- ❖ Dans une éprouvette graduée on mesure un volume de 150 mL d'eau distillée puis on le verse dans un erlenmeyer et on lui ajoute la masse d'acide sulfanilique pesée.
- ❖ On agite jusqu'à ce que le maximum de l'acide soit solubilisé.

IV.2. Ajout de la base

On ajoute au fur et à mesure une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à notre solution d'acide sulfanilique pour avoir l'anion sulfonate (deuxième structure de l'acide sulfanilique).

IV.3. Dilution de L'Aliquat dans le dichlorométhane

- ❖ On pèse une masse d'Aliquat $m = 12,16$ g ayant une couleur jaune miel.
- ❖ On mesure un volume de 300 mL du dichlorométhane (CH_2Cl_2).
- ❖ On introduit la masse de l'aliquat dans un bêcher, on lui ajoute un minimum du dichlorométhane et on agite jusqu'à dissolution totale. Le reste du solvant organique est ensuite ajouté.

Dans un erlenmeyer on mélange la solution de L'Aliquat 336 avec celle de l'acide sulfanilique neutralisé et on met le mélange sous agitation pendant 72 heures.

Remarque: On a un mélange hétérogène donc il nécessite un maximum de temps d'agitation.

V. Préparation des solutions

V.1. Préparation de la solution mère de cadmium à 10^{-2} M

Pour la préparation de cette solution on a utilisé le sulfate de cadmium hydraté ($M = 208,47$ g/mol) comme soluté.

Sur une balance analytique on pèse une masse égale à 0,0514 g de $CdSO_4$, cette masse est ensuite introduite dans une fiole jaugée de 50 mL avec un minimum de l'eau distillée puis on agite jusqu'à ce que le soluté soit complètement dissous et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues en diluant la solution mère dans l'eau distillée.

VI. Procédé de l'extraction

Le cadmium est extrait par la technique d'extraction liquide-liquide suivante:

Dans des tubes à essai rodés et munis de bouchons un volume bien défini de la solution de cadmium (5 mL) est également mélangé avec le même volume de la solution de liquide ionique. Ce mélange est ensuite mis sous agitation pendant un temps suffisant pour assurer une extraction maximale et dans des conditions contrôlées.

À la fin de l'extraction, les deux phases sont séparées par une simple décantation et la teneur en métal présente en phase aqueuse sera analysée par la spectrométrie d'absorption atomique.

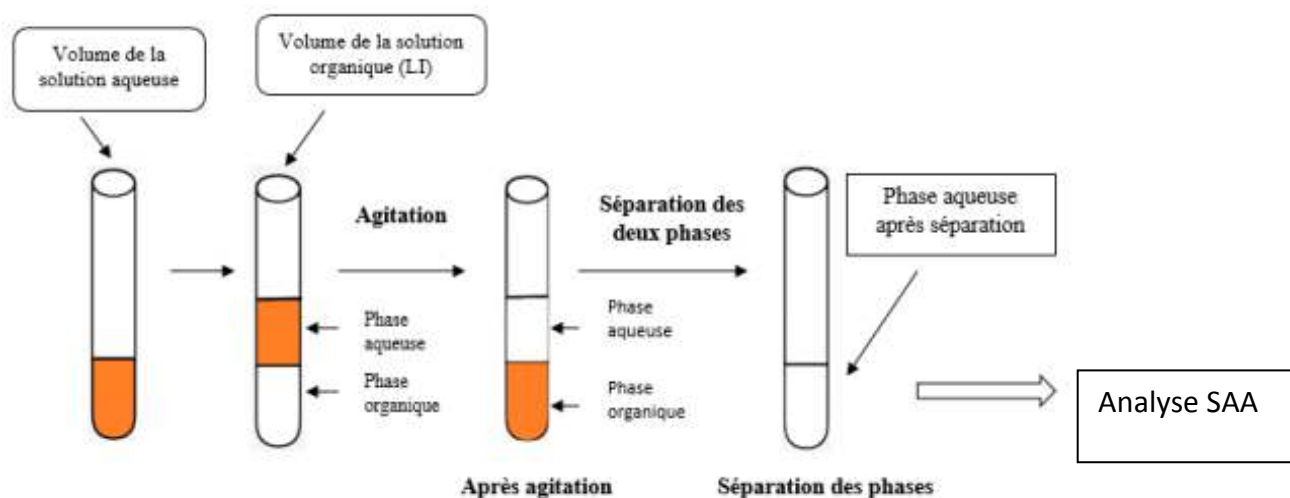


Figure 20 : différentes étapes de l'expérience

VII. Dosage de cadmium par la spectrophotométrie d'absorption atomique

VII.1. Principe

Le principe consiste à aspirer un échantillon liquide dans une flamme à une température d'environ 1 700 à 2 550 °C pour produire une vapeur atomique (atomes libres et neutres à l'état fondamental). Une lampe à spectre à cathode creuse est utilisée pour irradier cette vapeur. Le rayonnement stimulant n'est absorbé que par les atomes recherchés (le cadmium dans notre cas). Cela nous permet de corréler l'absorption de la lumière avec la concentration des atomes étudiés.

VII.2. Domaine de linéarité

Pour connaître la concentration d'un paramètre, il faut diluer suffisamment l'échantillon en utilisant une solution de dilution adaptée, jusqu'à ce que la valeur mesurée soit dans le domaine de linéarité.

Le domaine de linéarité correspond à la zone de mesure où le signal enregistré par l'appareil est directement proportionnel à la quantité ou à la concentration de substance mesurée.

Remarque : Ne pas oublier de multiplier le résultat avec le facteur de dilution utilisé durant le dosage de l'échantillon.

VII.3. Étalonnage

Pour doser le cadmium on a préparé une gamme d'étalons à différentes concentrations, à partir d'une solution mère de 1000 ppm, dans des tubes de 50 mL en complétant le volume avec l'eau distillée.

VIII. Étude paramétrique de l'extraction du cadmium

Les effets de nombreux paramètres physico-chimiques ont été étudiés afin d'établir les conditions opératoires idéales pour l'extraction du cadmium (II) par LI.

VIII.1. Effet du temps d'agitation

L'étude cinétique du transfert de cadmium de la phase aqueuse à la phase organique a été réalisée afin d'établir le temps de contact nécessaire pour un rendement optimal.

Cette expérience a été réalisée par une solution de métal (cadmium(II)) à 10^{-3} M.

On a préparé 5 mélanges chacun contenant 5mL de liquide ionique avec 5mL de la solution de métal à 10^{-3} et on les met dans un agitateur multipostes pendant une durée déterminée allant de 5 à 60 minutes.

Les deux phases sont séparées par décantation à la fin de la durée prédéterminée et la quantité de métal restante dans la phase aqueuse est quantifiée par la SAA.

VIII.2. Effet de la concentration initiale du cadmium(II)

Ce paramètre est étudié en fixant tous les autres paramètres et en modifiant uniquement la concentration initiale du métal.

Des solutions de cadmium(II) de différentes concentrations ont été préparées et mises dans des erlenmeyers muni de bouchons avec une solution d'extractant (LI), puis agitées pendant 30 minutes sur un agitateur magnétique multi-stations. Les deux phases ont été séparées par décantation après 30 minutes, et stocker dans des tubes à essai munis de bouchons et étiquetés pour les faire passer en spectromètre d'absorption atomique afin de quantifier la quantité de métal restante dans la phase aqueuse.

VIII.3. Effet de la température

La même méthode de travail que précédemment est utilisée pour étudier ce paramètre. En utilisant une plaque chauffante agitatrice avec un contrôleur de température, 5 mL de solution de cadmium (II) à une concentration de 10^{-4} M et 5 mL de LI sont mélangés et placés dans les mêmes conditions de travail mais à des températures différentes. Les températures prises sont : 10, 30 et 41 degrés Celsius. Pendant 30 minutes, le mélange est agité. La teneur en métal restant dans la phase aqueuse est évaluée par SAA après la séparation des deux phases.

VIII.4. Effet du pH

L'étude de ce paramètre est réalisée en faisant varier le pH initial de la phase aqueuse. En ajoutant quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique, on a pu acidifier la solution aqueuse avec un pH de 1,4.

5 mL est prise de cette solution acide mélangée avec 5 mL de LI et le mélange est soumis d'une agitation de 30 minutes.

Pour avoir une solution aqueuse basique on a ajouté quelques gouttes d'une solution basique saturée, la solution basique obtenue est de pH égale à 10,2 puis on met le mélange équimoléculaire de cette solution et de LI sous agitation pendant 30 min.

La teneur en métal est déterminée par la SAA.

Résultats

et

Discussion

I. Introduction

Notre travail porte sur l'extraction des ions Cd^{2+} à partir d'une phase aqueuse de sulfate de cadmium(II). Une étude paramétrique a été réalisée afin de déterminer les conditions optimales pour cette extraction. On a adopté une analyse spectrophotométrique par absorption atomique pour doser les cations Cd^{2+} avant et après extraction.

Le travail de laboratoire est divisé en deux sections:

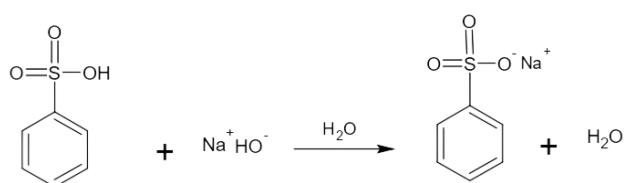
- ❖ Synthèse d'un liquide ionique par une réaction d'échange anionique dans laquelle l'anion Cl^- de l'Aliquat 336 sera substitué par l'anion d'acide sulfanilique.
- ❖ Application du liquide ionique synthétisé dans l'extraction liquide-liquide du Cd(II) et l'optimisation de quelques conditions physico-chimiques (effet du temps d'agitation, effet de la concentration initiale en métal en phase aqueuse, effet du pH de la phase aqueuse et température).

II. Synthèse et caractérisation du liquide ionique

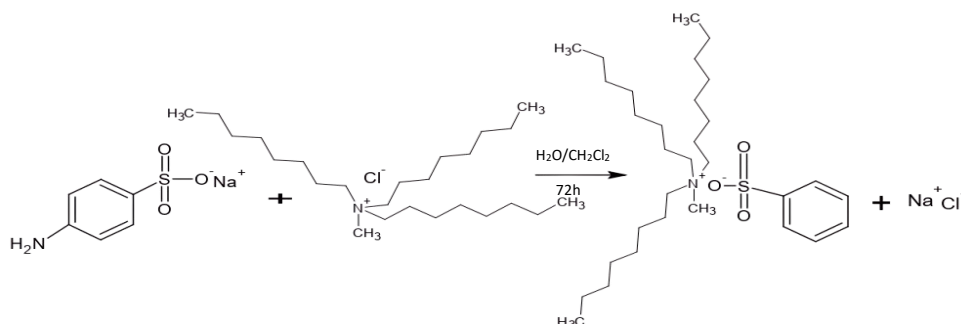
II.1. Synthèse du liquide ionique

Notre liquide ionique a été obtenu par une réaction d'échange anionique entre l'anion Cl^- de l'Aliquat 336 commercial et l'anion de l'acide sulfanilique mais avant cette étape il faut d'abord obtenir l'anion de l'acide sulfanilique et cela par une simple neutralisation par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) suivant le schéma réactionnel détaillé ci-dessous:

- ❖ Réaction de neutralisation



- ❖ Réaction d'échange anionique



Après un reflux de 72 heures on sépare les deux phases et on récupère la phase organique qui a une couleur jaune pâle et qui se trouve en bas car la densité de dichlorométhane ($1,33 \text{ g/cm}^3$) est supérieure à la densité de l'eau (1 g/cm^3).

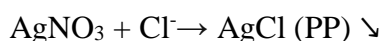
On récupère la phase organique contenant notre liquide ionique modifié, on la lave par le dichlorométhane, et on jette la phase aqueuse riche en ions Cl^- libérés lors de l'échange anionique fait auparavant.

II.2. Caractérisation du liquide ionique

La caractérisation du liquide ionique synthétisé est faite par :

- ❖ Test de précipitation : Après l'ajout de nitrate d'argent (AgNO_3) à la solution de lavage, on remarque qu'il n'y a pas de formation du précipité blanc (AgCl) qui se noircit par la lumière donc on peut conclure que notre travail a été bien effectué et tous les ions Cl^- ont été échangés par les ions d'acide sulfanilique.

La réaction de précipitation des ions Cl^- est décrite comme suit :



- ❖ Test de viscosité : Dans deux tubes à essai muni de bouchons, on met une goutte de l'Aliquat 336 commercial dans le premier tube et une goutte de l'Aliquat 336 modifié par l'acide sulfanilique dans le deuxième tube. On fait incliner les deux tubes verticalement.

On remarque que l'Aliquat 336 coule plus vite que celui modifié par l'acide sulfanilique cela peut être expliqué par la différence de viscosité entre les deux liquides ioniques. L'Aliquat 336 modifié par l'acide sulfanilique est plus visqueux que l'Aliquat 336 commercial car on a échangé l'anion Cl^- ($M = 35,453 \text{ g/mol}$) par un ion plus lourd qui est l'ion de l'acide sulfanilique ($M = 172,19 \text{ g/mol}$).

III. Application du liquide ionique modifié dans l'extraction du cadmium(II)

Dans cette deuxième partie de notre travail, nous essayons d'examiner l'efficacité de ce liquide ionique à extraire les ions de cadmium(II) des solutions diluées préparées. La spectrophotométrie d'absorption atomique est utilisée pour quantifier les teneurs en Cd(II).

III.1. Dosage du cadmium(II) par la spectrophotométrie d'absorption atomique

Les analyses quantitatives des solutions de cadmium(II) ont été effectuées avec un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme.

Avant de faire l'analyse, des dilutions par l'eau distillée ont été faites avec des facteurs de dilutions allant de 10 jusqu'à 100 afin que la valeur mesurée de l'absorbance soit dans le domaine de linéarité de la courbe d'étalonnage.

III.2. Étude paramétrique

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'extraction du cadmium(II) par notre liquide ionique modifié nous avons fait varier successivement le temps de contact, la concentration initiale du métal en phase aqueuse, le pH initial de la phase aqueuse et la température de la solution lors de l'opération d'extraction.

L'extraction du Cd(II), à partir d'une solution de sulfate de cadmium $CdSO_4$, est réalisée par une extraction liquide – liquide suivant le protocole expérimental détaillé en bas :

On mélange 5 mL de la solution du cadmium(II) avec 5mL de la solution de l'extractant (Liquide ionique modifié) dans des conditions opératoires bien déterminées. L'agitation du mélange est assurée par un agitateur magnétique multipostes réglé à une vitesse d'agitation égale à 1200 tour par minute.

Après un temps d'agitation, la phase aqueuse est séparée par une simple décantation et mise dans des tubes à essai muni de bouchons pour analyser la teneur en cadmium(II) présente dans cette phase par un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme.

Pour le calcul des rendements on a utilisé l'équation suivante :

$$Rdt, \% = \frac{\text{Concentration initiale en Cd (II)} - \text{Concentration finale en Cd (II)}}{\text{Concentration initiale en Cd (II)}} * 100$$

III.2.a Effet du temps d'agitation

Une étude cinétique du transfert de soluté de la phase aqueuse à la phase organique a été réalisée afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre un rendement maximal. Avec un rapport volumique $V_{aq} / V_{org} = 1$ et $[Cd^{2+}]_{initiale} = 10^{-3}M$.

Des extractions sont réalisées pendant différents temps allant de 5 jusqu'à 60 minutes.

Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous :

Tableau 5: Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation.

Temps (min)	5	10	20	30	60
Rendement %	17,0	20,3	60,4	63,8	72,1

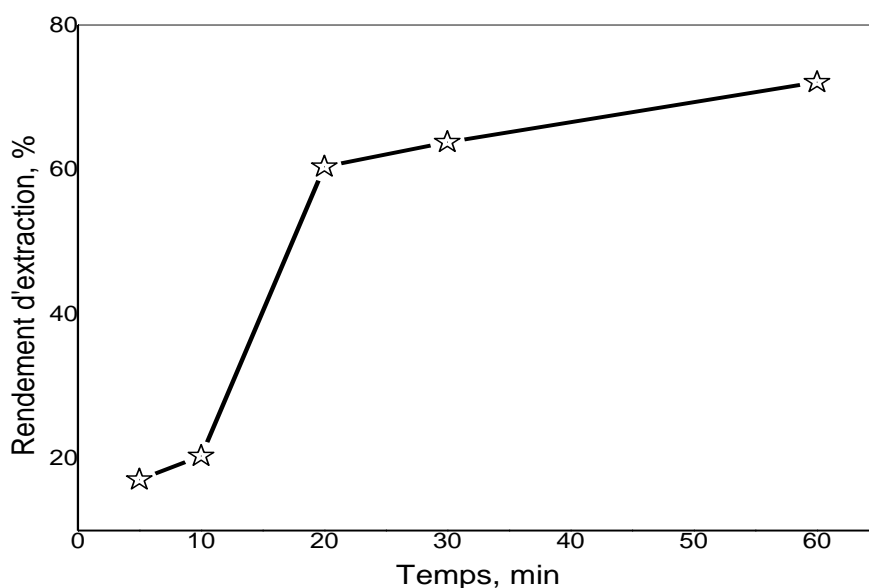


Figure 21: Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps d'agitation.

De la figure 22, on peut tirer les constatations suivantes :

La courbe de la figure 22 peut être divisée en deux paliers.

- ❖ Le premier palier prolongeant de 10 à 20 min, montre qu'il existe une relation de proportionnalité entre le rendement de l'extraction du cadmium(II) et le temps d'agitation, jusqu'à où le rendement atteint 60% de valeur à un temps équivalent à 20 min.
- ❖ Ensuite et dans l'intervalle [20-60 min] on constate une certaine stabilité en valeurs de rendements de l'extraction.

Le temps d'agitation suffisant pour atteindre un rendement d'extraction satisfaisant est fixé à 20min pour l'ensemble des expériences qui suivent.

III.2.b. Effet de la concentration initiale du cadmium(II)

L'effet de la concentration initiale en métal est parmi les plus importants facteurs qu'on peut étudier pour optimiser le processus d'extraction du cadmium(II).

La concentration initiale de Cd(II) dans la phase aqueuse est modifiée dans cette étude tandis que la concentration de l'agent d'extraction (liquide ionique modifié) dans la phase organique(CH_2Cl_2) reste constante.

Le tableau et la figure ci-joints montrent les résultats obtenus :

Tableau 1: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale de cadmium (II).

Cd(II) initial (ppm)	38,2	72,6	107,4	141,8	176,6	211,0	245,5	280,2	314,6
Rendement, %	62,4	80,7	86,4	86,6	85,8	86,3	85,3	84,1	84,0

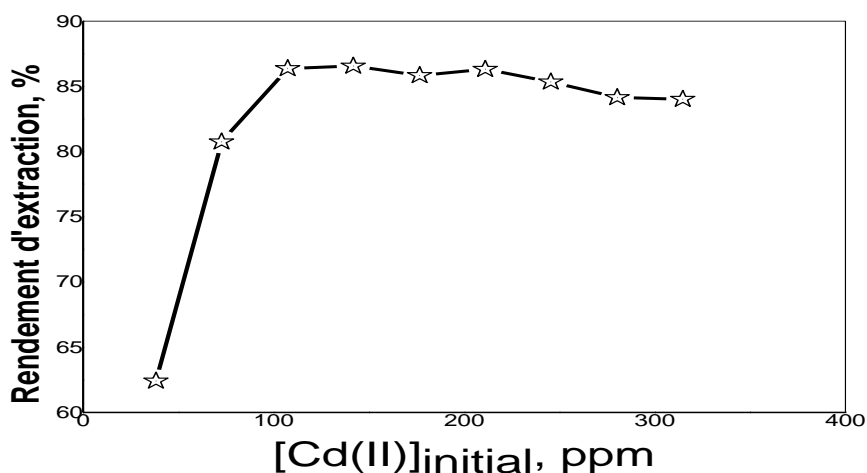


Figure 22: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale de cadmium (II).

Dans la courbe présentée ci-dessus, on remarque une augmentation progressive du rendement d'extraction avec l'augmentation de la concentration initiale du cadmium(II), jusqu'à atteindre un rendement maximal 86 % pour une concentration initiale en métal d'environ 140 ppm.

Puis, le rendement se stabilise donc dans ces conditions opératoires il est inutile de dépasser la concentration 140 ppm.

III.2.c Effet du pH de la phase aqueuse

Pour toute sorte d'extraction d'espèces ioniques ou neutres, le pH de la phase aqueuse joue un rôle important. Le pH affecte à la fois la forme protonée ou ionisée de notre extractant et la prépondérance des espèces de Cd(II) présentes dans la solution aqueuse. L'influence du pH sur le rendement d'extraction du Cd(II) est étudiée dans trois milieux de pH différents l'un d'entre eux est basique, l'autre est acide et un intermédiaire, pour cela on a ajouté une solution d'acide chlorhydrique pour avoir un milieu de pH acide et une solution de soude pour avoir un milieu de pH basique.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-dessous:

Tableau 7: Evolution du rendement d'extraction en fonction du pH

pH	1.4	5.5	10.2
Rendement %	74,89	77,20	96,03

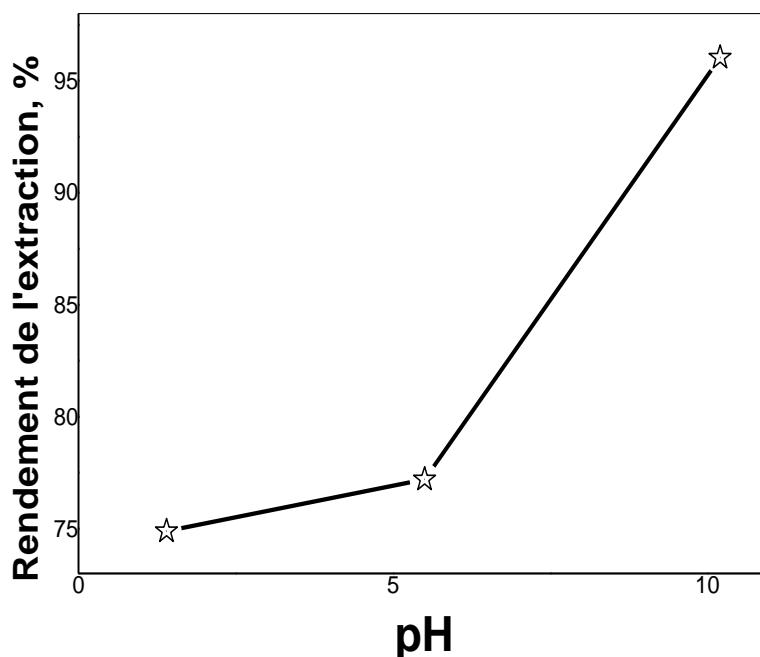


Figure 23: Evolution du rendement d'extraction en fonction du pH.

On remarque que le rendement d'extraction augmente de façon lente en milieux acides et d'une façon rapide et importante en milieux basiques donc l'extraction du cadmium(II) est favorable en milieux basiques.

III.2.d. Effet de la température

La même méthode de travail que précédemment est utilisée pour étudier ce paramètre. En utilisant une plaque chauffante et agitatrice avec un contrôleur de température, 5 mL de la solution de cadmium(II) à une concentration de 10^{-4} M et 5 mL de LI sont mélangés et placés dans les mêmes conditions de travail mais à des températures différentes. Les températures imposées sont : 19, 30 et 41 degrés Celsius. Pendant 30 minutes, le mélange est agité. La teneur en métal restant dans la phase aqueuse est évaluée par SAA après la séparation des deux phases.

Le tableau et le graphe suivants illustrent les résultats obtenus :

Tableau 8: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la température

Température °C	19	30	41
Rendement %	66,41	85,84	94,73

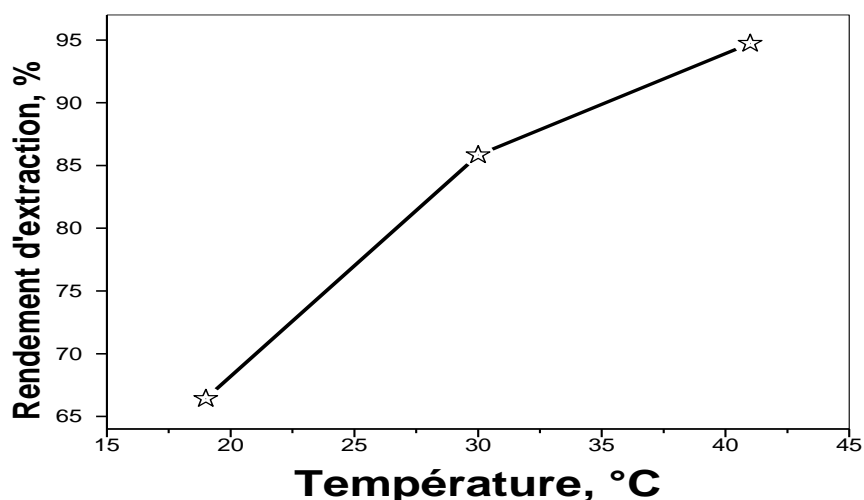


Figure 24: Evolution du rendement d'extraction en fonction de la température

La courbe représentant l'évolution du rendement d'extraction en fonction de la température montre qu'une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [19-41 °C] fait augmenter le rendement d'extraction.

De ce résultat expérimental on prédit que cette extraction se fera suivant un processus endothermique.

III.2.e. Paramètres thermodynamiques

Afin de confirmer notre prédiction sur le processus endothermique de l'extraction du cadmium(II), nous allons déterminer les paramètres thermodynamiques de l'extraction, dans nos conditions opératoires, tels que, l'enthalpie (ΔH°), l'entropie (ΔS°) et l'enthalpie libre (variation de la fonction de Gibbs) (ΔG°).

En utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(D) \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

Nous pouvons calculer et tracer la courbe qui montre l'évolution de la constante D (coefficient de partage) en fonction de 1/Température en utilisant l'équation suivante (10) dérivée des deux équations précédentes (8) et (9).

$$\ln(D) = - \Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad (10)$$

Le coefficient de distribution de l'ion Cd^{2+} entre les deux phases à l'équilibre, la température, et la constante des gaz idéaux ($R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) sont D, T, et R, respectivement.

Le coefficient de distribution est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$D = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{org}}}{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{aq}}} \quad (11)$$

Tel que :

$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{org}}$: Concentration du cadmium dans la phase organique à l'équilibre.

$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{aq}}$: Concentration du cadmium dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Tableau 9: Evolution de $\ln(D)$ en fonction de $1/T$

1/T	0,00342	0,00329	0,00318
$\ln(D)$	0,68159	1,80255	2,88865

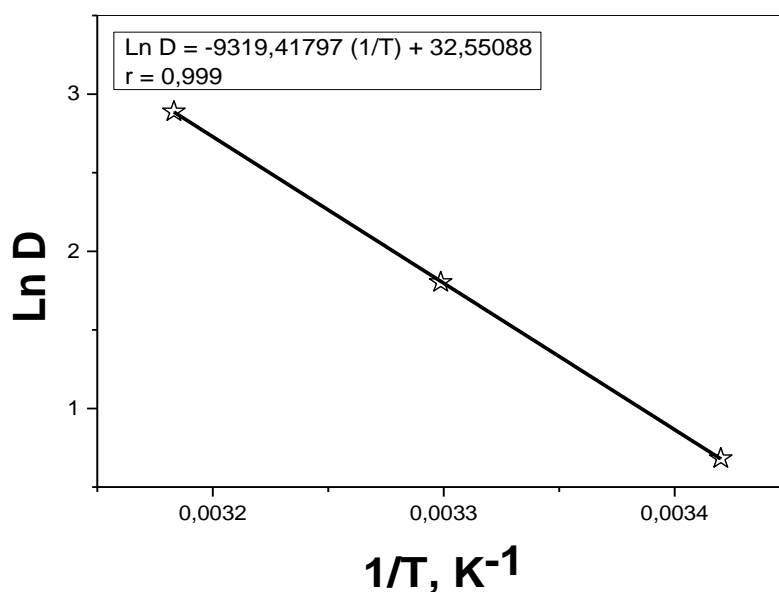


Figure 25: Evolution de $\ln(D)$ en fonction de $1/T$

La courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation, $R = 0,999$ et d'équation:

$$\ln D = \frac{-9319,42}{T} + 32,55 \quad (12)$$

La comparaison entre les deux équations (10) et (12) donne :

$$\frac{\Delta S^\circ}{R} = 32.55 \rightarrow \Delta S^\circ = 32.55 * 8,314 = 270,6207 \text{ J/mol.K}$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{R} = -9319,42 \rightarrow \Delta H^\circ = 9319,42 * 8,314 = 77,4816 \text{ KJ/mol}$$

Le tableau suivant résume les valeurs calculées des 3 paramètres thermodynamiques :

Tableau 10: Evolution des paramètres thermodynamique en fonction de la température

T (K)	ΔG° (Kj/mol)	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (Kj/mol)	R ²
292	- 1,6546			
303	- 4,543	77,4816	270,6207	0,999
314	- 7,544			

Suivant les valeurs de ΔH° et ΔG° trouvés ($\Delta G^\circ < 0$ et $\Delta H^\circ > 0$), on peut conclure que le processus d'extraction de cadmium (II) est endothermique et spontané.

Conclusion

L'élimination et la récupération des métaux lourds à partir d'effluents est un problème que plusieurs chercheurs essayent de régler par la recherche de nouvelles techniques et de nouveaux matériaux plus adéquats, moins chers et plus respectueux de l'environnement. Dans ce contexte, nous avons essayé d'appliquer un nouveau matériau extractant, issu de la modification du liquide ionique l'Aliquat 336, dans la récupération de cadmium(II) à partir d'une solution aqueuse synthétique de sulfate de Cd(II). Notre travail est divisé en deux parties, une consacrée à la préparation du liquide ionique modifié et l'autre à son application comme extractant de Cd(II). La modification de l'Aliquat 336 est prouvée par un changement de couleur, l'absence de Cl⁻ dans les eaux de lavage de l'Aliquat 336 modifié montré par l'absence de précipité blanc en présence d'une solution de AgNO₃ et le changement dans la viscosité du liquide ionique.

Dans la deuxième partie de notre étude, nous avons recherché les conditions idéales pour extraire le cation Cd(II) de la phase aqueuse de sulfate. La technique d'extraction a été optimisée et il a été observé que :

- ❖ Le temps d'agitation suffisant pour atteindre un rendement d'extraction satisfaisant est égale à 20 minutes,
- ❖ Le meilleur rendement d'extraction (86 %) est obtenue à une concentration en cadmium(II) d'environ 140 ppm, au-delà de cette concentration le rendement diminue,
- ❖ Le rendement d'extraction augmente de façon lente en milieux acides et d'une façon rapide et importante en milieux basiques donc l'extraction du cadmium(II) est plus favorable à partir de milieux basiques,
- ❖ Une augmentation de la température de l'extraction dans le domaine [19 °C – 41 °C] fait augmenter le rendement d'extraction,
- ❖ Dans les conditions d'extraction adoptées, le processus d'extraction du Cd(II) est endothermique et spontané.

Références

- [1] : Christophe Drénou(2016) L'arbre. Au-delà des idées reçues.
- [2]: Berzaimimen, Yahiaoui Asma(2018), étude comparative de deux liquides ioniques (Aliquat336 [Cl] et Aliquat336 [SCN]) dans l'extraction liquide-liquide du colorant "Orange de Tèlon", mémoire de master, Université AboubakrBelkaid, Tlemcen.
- [3]: Zaoui Anis (2019), synthèse et caractérisation des liquides ioniques par catalyse verte, thèse doctorat, Université Ahmed Ben Bella, Oran
- [4]: Hamidi Alia(2019), Étude expérimentale de l'effet des sels sur l'équilibre liquide-liquide du système ternaire: Eau+phénol+xylène, mémoire de master, Université Mohamed Khider, Biskra.
- [5]: Boulenouarimane(2016), Synthèse des Acides Phosphoniques et leurs Applications à l'extraction Liquide-Liquide des Actinides et des Lanthanides, thèse de doctorat, Université Djilali Liabes, Sidi bel Abbas.
- [6]: HagopDemirdjan, Clement de Mecqueen, Marielle Droni, ClemenceTopart, Jean-Bernard Bandin (2015), l'extraction liquide-liquide.
- [7]: Brahim Guezzen(2014),les liquides ioniques & le D2EHPTA/TBP dans l'extraction de Zn(II), Cd(II) & Hg(II), thèse de doctorat, Université AboubakrBelkaid, Tlemcen.
- [8]: Egorova, K.S, Gordeev, E.G & Ananikov, V.P(2017), Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine.
- [9]: Alain Berthord et Samuel Carda-Broch (2004), Utilisation des Liquides Ioniques en Analyse.
- [10]: Aoun Bachir (2010), Liquides ioniques: structure et dynamique, thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- [11]: Gutel.T(2007), Les liquides ioniques, leur utilisation et leur rôle comme solvants de réaction catalytique. Labo-ratoire de Chimie, Catalyse, Polymères, et Produits.
- [12]: Bouchardy Lucie (2018), Elaboration des liquides ioniques (chiraux) réversibles et application en catalyse organique et en glycochimie carbènes N-hétérocycliques chiraux: synthèse et application dans la réaction d'addition conjuguée, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay.

- [13]: Dhabbi Mahmoud Litaient Yousra(2015), Physicochemical properties of an hydrophobic ionic liquid (aliquat336) in a polar protig solvent (formamide) at different temperatures. Journal de Dispersion Science and Technology.
- [14]: Klaus Hunger; Peter Mischke; Wolfgang Rieper; Roderich Raue; Klaus Kunde; Aloys Engel (2005),"Azo Dyes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [15]: Wells G. et Waldron H., Methylene chloride burns, Br. J, Ind. Med
- [16]: Loubna El idrissi(2009), toxicité du cadmium,du plomb et du mercure et caractérisation du transport membranaire de cadmium dans les cellules alvéolaires(A549) et bronchiolaires(H441),mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en biologie ,université du Québec,Montréal
- [17]: MehallahHafidaha, Moralent Radia,(2019), Les réponses écaphysiologicals de la tomate (Splamum (ucopersicun,L.) au stress induit par le cadmium et Decis, 25Efumsuaire de master Université Abdelhamid Ibn Badis, Mestaganam.
- [18]: Ghali souad(2008), étude de la carbonisation d'un précurseur végétal , les noyaux d'olives.utilisation dans le traitement des eaux,memoire de magister université du 20 août 1955,Skikda.
- [19]: Walid Zorrig(2011), Recherche et caractérisation de déterminants contrôlant l'accumulation de cadmium chez la laitue "Lactuca sativa"caesedoctorat Université TUNIS EL MANAR.
- [20]: Venus Ismaeli(2018), Effet de la toxicité du cuivre et du cadmium sur la psychologie cellulaire de l'algue verte oocystispolymorpha.,exigence partielle de la maîtrise en biologie,université de Québec,Montréal
- [21]: Amandine Bonet(2011), Effets du cadmium sur l'expression d'enzymes de biotransformation au cours de la différenciation enterocytaire ,exigence partielle de la maîtrise en biologie,université de Québec,Montréal.
- [22]: EmilieGerrard(2018), Caractérisation du cadmium phytodisponible des sols par méthodes isotopiques these de, doctorat ,institutional Polytechnique de Lorraine.
- [23]: Kebir Tahar(2012),Étude de contamination,d'accumulation et de mobilité de quelques métaux lourds dans des légumes,des fruits et des sols d'agricoles situés près d'une décharge industrielle de l'usine Alzinc de la ville de Ghazaouet,thèse de doctorat,universitéAboubakrbelkaid,Tlemcen.

[24]: Pascal Andujar, Lynda Bensefa-Colas, Alexis Descatha(2010) Intoxication aiguë et chronique au cadmium.

[25]: Quadoughi, Samira(2004) ,Possibilité 'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux et au sulfate d'aluminium,mémoire de master, Université Mohamed Khider-Biskra

[26]: Chris Fabien, Moussavou Moudouma (2010), Etude des mécanismes d'accumulation du cadmium chez Arabidopsisthaliana (écotype Wassilewskija) et chez un mélèze hybride (Larix x eurolepis) par des approchesmoléculaire et d,thèse de doctorat,université de Limoges.

[27]: C. Biney, A.T. Amuzu, D. Calamari, N. Kaba, I.L. Mbome, H. NaeveO. Ochumba, O. Osibanjo, V. Radegonde et M.A.H. Saad,Étude des métaux lourds.

[28] : Razafintsalama Volasoahiana (2009), Dosage de métaux lourds(Pb, Cd, Fe) par la spectrométrie d'adsorption atomique dans les tissus animaux, thèse doctorat, Université D'antananarivo, Madagascar

[29] : José Carlos Diaz Rosado (2013), Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides, thèse doctorat, Université paris-Sud

[30]: BENDADA Khiereddine -BOULAKRADECHE Mohamed Walid(2011), Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds, Mémoire de Master, Université Houari Boumediene

[31] : Belhadj Hasna et Nouali Salima (2017), Optimisation d'une méthode de dosage spectrométrie d'absorption atomique électrothermique pour la détermination du cadmium. Mémoire de master, université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen

[32]: Francis Rouessac, Annick Rouessac, Daniel Cruché (2007) 6ème édition analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes

[33]: Michel de Saint Simon (2020) Centre de spectrométrie moléculaire et de spectrométrie de masse

[34]: Boudjemline Abdelbassir(2016), Dosage des éléments traces métalliques dans les feuilles de frêne oxyphylle, thèse doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou

Références bibliographiques

[35] : Francis Rouessac, Annick Rouessac, Daniel Cruché et Arnaud Martel (2007)
9ème édition analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes

[36]: Djouahra-Fahem (2021), Les techniques d'analyse biochimique, mémoire de
liscence, Université bouira

Abstract

The purpose of this work is to study the extraction of cadmium(II) from an aqueous solution by the liquid-liquid extraction process using the sulfanilic acid modified Aliquat 336 as extractant. Several factors were studied (effect of stirring time, effect of initial metal concentration, effect of pH and effect of temperature) in order to optimize the conditions of this extraction and to guarantee a maximum performance. The quantification of the Cd(II) content is done by atomic absorption spectrophotometry.

The calculation of the thermodynamic parameters shows that it is an endothermic and spontaneous process.

Résumé

Ce travail a pour objet l'étude de l'extraction du cadmium(II) à partir d'une solution aqueuse et cela par la technique d'extraction liquide-liquide en utilisant l'Aliquat 336 modifié par l'acide sulfanilique comme extractant. Plusieurs facteurs ont été étudiés (l'effet de temps d'agitation, l'effet de la concentration initiale en métal, effet de pH et effet de la température) afin d'optimiser les conditions de cette extraction et garantir un rendement maximal. La quantification de la teneur de Cd(II) est faite par la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme. Le calcul des paramètres thermodynamique montre qu'il s'agit d'un processus endothermique et spontané.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة استخلاص cadmium(II) من محلول مائي بواسطة تقنية الاستخلاص سائل - سائل باستخدام سائل أيوني ناتج عن تعديل Aliquat336. تم دراسة عدة عوامل (تأثير وقت المزج، تأثير التركيز الابتدائي للمعدن، تأثير الحموضة و درجة الحرارة) وذلك بهدف تحديد أفضل الشروط الممكنة لاستخلاص ال cadmium(II). حساب العوامل التيرموديناميكية يظهر أن عملية الاستخلاص ماصة للحرارة و عفوية .