



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE 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 :

Mr Belhadef Yassine

Sur le thème

Etude de la séparation du lanthane (III) des métaux de transition. Optimisation expérimentale

Soutenu publiquement le 06 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Dr SEKKAL Amina Rym	MCB	Université de Tlemcen	Présidente
Dr SEFROU Zeyneb	MAB	Université de Tlemcen	Examinatrice
Dr BENYAHIA Nacera	MCB	C.U.de Maghnia	Encadrante

Année Universitaire : 2023 ~ 2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Je veux avant tout remercier mon Dieu pour la santé et les capacités pour avoir fait ce travail. Je remercie également tous ceux qui m'ont aidé tout au long de mon parcours d'études, de près ou de loin.

Ce travail de mémoire a été réalisé au niveau du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (L.T.S.P) de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen sous la direction Mr BELKHOUCHE Nasr-Eddine

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à Mme BENYAHIA Nacera maître de conférences B au centre universitaire de MAGNNIA-TLEMEN à qui j'offre tous mes remerciements et ma gratitude pour son encadrement précieux, sa disponibilité en tout moment, son soutien, son encouragement et son conseil.

J'adresse également mes sincères remerciements à Madame SEKKAL Amina Rym d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.

Mes sincères remerciements également à Melle SEFROU Zeyneb, pour l'honneur qu'elle nous fait d'examiner ce travail

Je remercie également Melle. BENAOUA Wafaa pour tous ses services et son aide au laboratoire et pour tous ses efforts.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers tous mes amis et collègues du laboratoire, que je remercie chaleureusement et à qui je souhaite beaucoup de succès.

Dédicaces

Au nom de Dieu, le Très Miséricordieux, le Très Miséricordieux.

Louange à Dieu qui m'a aidé à accomplir ce travail.

Je dédie ce travail :

A ma très chère mère et mon très cher père,

Pour tous leurs sacrifices pour moi et pour tout ce qu'ils m'ont donné, je suis ici avec les prières de ma mère et les cheveux gris de mon père.

A ma seule et chère sœur,

Houria

A mes chers frères,

Fethi, Kamel et Amine

A ma belle famille,

Belhadeb et Mammad

A mes chers amis

À mes professeurs

Une dédicace spéciale à mes camarades de master,

Anfel, Fatima, Khadidja, Marwa, Ibtissem, Chahinez, Ibtissem, Sara, Safia, Oumaima, Khawla et Amel

Table de matière

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE.....Error! Bookmark not defined.



Partie Théorique

Chapitre I : Aspect théorique sur les métaux

I	Introduction.....	3
II	Terres rares.....	3
II.1	Un aperçu historique sur Lanthane.....	4
II.2	Propriétés physico-chimique du Lanthane.....	4
II.3	Les minerais du Lanthane.....	6
II.4	Applications du Lanthane.....	6
II.5	Le lanthane dans le monde.....	6
II.6	Les impacts du Lanthane sur la santé et l'environnement.....	7
III	Les métaux de transition.....	7
III.1	Le Nickel.....	7
III.1.1	Un aperçu historique surle Nickel.....	7
III.1.2	Propriétés physico-chimique du Nickel.....	8
III.1.3	Les minerais du Nickel.....	9
III.1.4	Applications du Nickel.....	9
III.1.5	Le Nickel dans le monde.....	10
III.1.6	Les impacts du Nickel sur la santé et l'environnement.....	10
III.2	Cobalt.....	10

III.2.1	Un aperçu historique sur le Cobalt	10
III.2.2	Propriétés physico-chimiques du Cobalt	11
III.2.3	Les minerais du Cobalt	11
III.2.4	Applications du Cobalt	12
III.2.5	Le Cobalt dans le monde	12
III.2.6	Les impacts du Cobalt sur la santé et l'environnement	12
IV	Conclusion	13

Chapitre II : Procédé d'extraction par membrane liquide

I	Introduction.....	14
II	Généralité sur les membranes liquides	14
II.1	Définition d'une membrane liquide	14
II.2	Type de membrane liquide	14
III	Généralités sur les membranes liquides émulsionnées.....	15
III.1	Introduction.....	15
III.2	Mécanismes de transport du système de MLE	16
III.3	Principe du procédé de la MLE.....	18
III.4	Propriétés des composants de la membrane liquide émulsionnée	19
III.4.1	Transporteur.....	19
III.4.2	Tensioactif	21
III.4.3	Diluant	22
III.4.4	Phase interne	23
III.5	Formation de l'émulsion	23
III.6	Rupture de l'émulsion	23
III.7	Désémulsification.....	23
IV	Conclusion	23

Chapitre III : Techniques d'analyses

I	Introduction.....	24
II	Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	24

II.1	Généralité.....	24
II.2	Principe.....	25
II.3	Intérêt de l'absorption atomique SAA.....	26
III	Dosage par spectrophotométrie UV-Visible.....	26
III.1	Généralité.....	26
III.2	Principe.....	26
III.3	Intérêts de la spectroscopie UV-Visible.....	27



Partie expérimentale

I	Introduction.....	28
II	Matériels et réactifs.....	28
II.1	Réactifs.....	28
II.2	Appareils et instruments analytiques.....	31
II.3	Préparation des produits.....	31
II.3.1	Préparation d'une solution de nitrate de Lanthane à 300 ppm :.....	31
II.3.2	Préparation d'une solution de Nitrate de Nickel (II) à 300 ppm :.....	31
II.3.3	Préparation d'une solution de Nitrate de Cobalt (II) à 300 ppm :.....	32
II.3.4	Préparation de la solution d'Arsenazo (III) à 10^{-3} M :.....	32
II.3.5	Préparation d'une solution tampon à pH = 3,3 :.....	32
II.4	Dosage des solutions.....	32
III	Préparation de la membrane liquide émulsionnée.....	33
III.1	Préparation de l'émulsion eau dans l'huile (E/H).....	33
III.2	Procédure d'extraction.....	33
III.3	Réponse analytique.....	33
IV	Détermination des conditions optimales de l'extraction.....	34
IV.1	Effet de la concentration d'extractant.....	34
IV.2	Effet de la concentration du tensionactif.....	34
IV.3	Effet du temps d'émulsification.....	34
IV.4	Effet de la vitesse d'émulsification.....	34

IV.5	Effet de la nature de la phase d'épuration	35
IV.6	Effet de la concentration de la phase d'épuration	35
IV.7	Effet du pH de la solution métallique	35
IV.8	Effet du temps de contact	35



Résultats et discussions

I	Introduction.....	36
II	Les courbes d'étalonnage	36
II.1	La courbe d'étalonnage du Lanthane	36
II.2	La courbe d'étalonnage du Nickel	37
II.3	La courbe d'étalonnage du Cobalt	38
III	Etude de la séparation de Lanthane(III) du mélange (cobalt(II) et nickel(II)) par la technique de membrane liquide émulsionnée.	39
III.1	Effet de la concentration d'extractant.....	39
III.2	Effet de la concentration du tensionactif	40
III.3	Effet du temps d'émulsification	42
III.4	Effet de la vitesse d'émulsification	43
III.5	Effet de la nature de la phase d'épuration	44
III.6	Effet de la concentration de la phase d'épuration	45
III.7	Effet du pH de la solution métallique	46
III.8	Effet du temps de contact	47
	CONCLUSION GENERALE.....	49
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	50

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure 1: Les éléments des terres rare dans le tableau périodique.	3
Figure 2: Le lanthane.	4

Chapitre II

Figure 3: Types de membrane liquide.	15
Figure 4: Mécanisme de transport de type I (transport non facilité ou simple).	17
Figure 5: Mécanisme de transport de type II (transport facilité).[21]	18
Figure 6: Schéma d'un procédé d'extraction en continu par MLE.	18
Figure 7: Différents types de transporteurs.	20
Figure 8: Schéma de la structure d'un tensionactif.	21
Figure 9: Différents types de tensionactifs.	22

Chapitre III

Figure 10: Classification de type de matrice analysée par spectroscopie.	24
Figure 11: Spectroscopie d'absorption atomique (SAA).	25
Figure 12: Principe de fonctionnement de SAA	26
Figure 13: Schéma d'un appareille UV-Visible.	27

Partie expérimentale

Figure 14: Structure chimique des constituants du Span 80.	29
Figure 15: Structure chimique de l'Aliquat 336.	29
Figure 16: Procédure d'extraction par MLE.	33

Résultats et discussion

Figure 17: Courbe d'étalonnage du Lanthane.	37
Figure 18: Courbe d'étalonnage du Nickel.	37
Figure 19: Courbe d'étalonnage du Cobalt.	38
Figure 20: Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+}	40

Figure 21: Effet de la concentration du tensionactif sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+}	41
Figure 22: Effet du temps d'émulsification sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+}	42
Figure 23: Effet de la vitesse d'émulsification sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+}	43
Figure 24: Effet de la nature de la phase d'épuration sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+}	44
Figure 25: Effett de concentration de la phase d'épuration sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+}	45
Figure 26: Effet du pH sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+}	46
Figure 27: Effet du temps de contact sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+}	47

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau 1: Propriétés physico-chimique du Lanthane.....	5
Tableau 2: Propriétés physico-chimique du Nickel.....	8
Tableau 3: Propriétés physico-chimique du Cobalt.....	11

Partie expérimentale

Tableau 4: Réactifs utilisés.....	30
--	----

LISTE DES ABREVIATIONS

MLE : Membrane Liquide Emulsionné.

ETRs : Eléments desterres rares.

La : Lanthane.

°C : Degré Celsius.

Pm : pico mètre = 10^{-12} m.

Ni : Nickel.

Å : Ångström = 10^{-10} m.

atm : Atmosphère.

Co : Cobalt.

W/(m.k) : Watt par mètre-kelvin.

Cp : Chaleur spécifique.

SAA : Spectroscopie d’Absorption Atomique.

Aliquat 336 : tricapryl methyl ammonium chloride.

Span 80: sorbitane mono-oléate.

Az : Arsenazo (III).

tpm : tour par minute.

R(%): Rendement d’extraction (en %).

R² : Le coefficient de corrélation.

Ppm : Partie par million (mg/mL)

T : Température (K ou °C)

t : Temps

nm : nanomètre

Introduction générale

Introduction générale

Le lanthane, le nickel et le cobalt sont des métaux largement employés dans différents secteurs industriels en raison de leurs propriétés physiques et chimiques précieuses pour de nombreuses applications dans notre vie quotidienne. Par exemple, le nickel est utilisé dans la fabrication de pièces de monnaie et d'acier inoxydable, tandis que le cobalt est utilisé comme catalyseur dans les industries de la peinture et de la céramique. Le lanthane est quant à lui utilisé dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique et les convertisseurs catalytiques. Dans les produits de recyclage tels que les batteries NiMH (nickel-métal-hydrure), on peut trouver du lanthane associé au nickel et/ou au cobalt. Dans ces batteries, le nickel est la composante principale des électrodes, tandis que les lanthanides légers sont présents en petites quantités.

Malheureusement, en raison de leur utilisation extensive dans l'industrie et de leur toxicité dans l'environnement, la séparation et la purification du lanthane (La), du nickel (Ni) et du cobalt (Co) à partir des minerais deviennent indispensables afin d'obtenir des propriétés spécifiques.

Dans ce contexte divers procédés ont été développés et parmi eux, les techniques séparatives membranaires ont été les plus impliquées dans les processus de traitement des milieux liquides chargés en cations métalliques.

Les méthodes d'extraction traditionnelles telles que : précipitation, extraction par solvant, échange ionique, adsorption et la récupération électrochimique, ont récemment connu un déclin et des fluctuations dans leur utilisation, principalement pour des raisons environnementales, car elles utilisent de produits chimiques toxiques et nocifs. Elles sont également considérées comme des méthodes très coûteuses, inefficaces et la procédure d'extraction est trop longue.

La technique d'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE) inventé par Li en 1968, se présente comme une méthode prometteuse pour la séparation de divers contaminants, Le processus de MLE présente plusieurs avantages, notamment une grande surface interfaciale qui favorise le transfert de masse, une opération simple, une grande sélectivité, une faible consommation d'énergie, ainsi qu'une extraction et une récupération simultanées en une seule étape.

Notre travail vise à étudier la récupération et la séparation du lanthane présent avec le nickel et le cobalt par la technique de membrane liquide émulsionnée MLE. Nous avons examiné les principaux paramètres influençant le transport de ces ions. Le présent manuscrit est constitué de deux parties: une partie théorique et une partie expérimentale.

Introduction générale

La partie théorique est composée de trois chapitres. Le premier chapitre est entièrement consacré à une étude bibliographique sur les trois métaux étudiés. Le deuxième chapitre traite des généralités sur l'extraction par MLE et le transport membranaire tandis que le troisième chapitre présente les méthodes d'analyses.

La partie expérimentale est constituée à son tour de deux chapitres : Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des moyens matériels utilisés dans ce travail. Dans le dernier chapitre, nous présenterons les résultats des travaux expérimentaux du transport des trois métaux à travers la membrane liquide émulsionnée.

Nous terminerons notre étude par une conclusion générale où sont récapitulés les principaux résultats obtenus.

Partie théorique

Chapitre I

Chapitre I : Aspect théorique sur les métaux

I Introduction

En chimie, un métal est un matériau qui conduit l'électricité et la chaleur, est généralement flexible et perméable. Il possède la capacité de refléter la lumière, ce qui crée un éclat métallique, et il établit des liaisons métalliques entre les atomes de métal. Dans le tableau périodique, on distingue cinq familles : les métaux alcalins et alcalino-terreux, les métaux de transition (éléments partiellement remplis), les lanthanides ou terres rares (partiellement remplis de 4f) et les actinides (couche 5f partiellement remplie).

II Terres rares

Les terres rares, métaux rares, stratégiques, critiques plusieurs nomenclatures des éléments de terres rares de symbole (ETRs), sont un groupe de métaux aux propriétés voisines comprenant le scandium $_{21}\text{Sc}$, l'yttrium $_{39}\text{Y}$ et les quinze lanthanides .L'appellation « terre rare» est trompeuse, sont des éléments assez répandus: leur concentration globale dans la croûte terrestre est de l'ordre de 0,016%, avec par exemple le cérium qui est le 25 ème élément le plus abondant, autant que le cuivre. Globalement, ETRs constituent une famille de matériaux caractérisée par des propriétés chimiques très semblables [1]. (Figure 1)

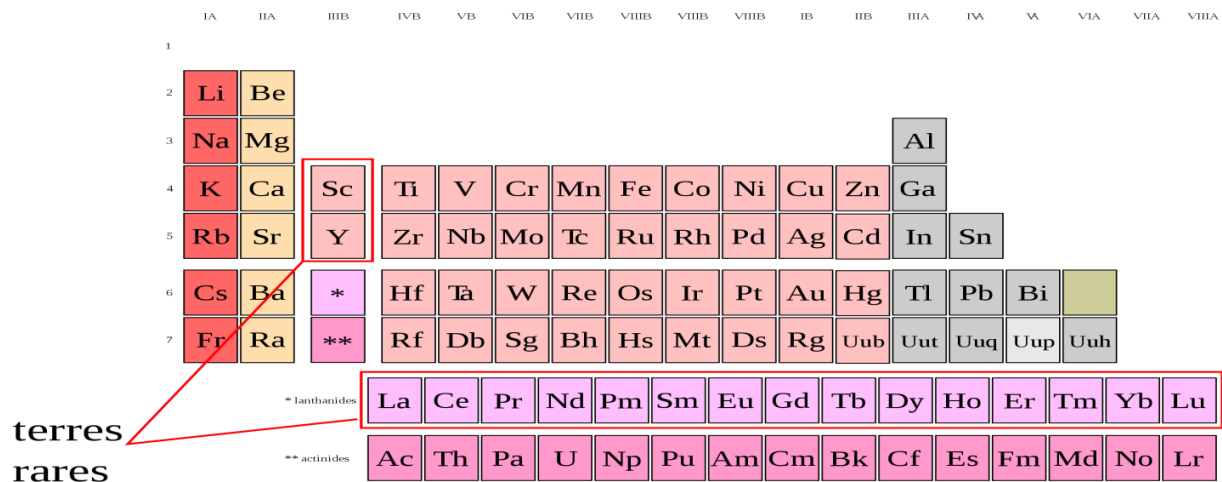


Figure 1: Les éléments des terres rare dans le tableau périodique.

II.1 Un aperçu historique sur Lanthane

Le lanthane, premier élément de la série des lanthanides qui englobe les éléments de numéro atomique de 57 à 71 et fait partie des terres rares, son nom dérive du mot grec « lanthanein », signifiant « cacher », en raison de sa longue dissimulation dans l'oxyde de cérium.

Initialement, ce métal découvert dans des minerais tels que la gadolinite (riche en cérium) et l'euxénite. L'oxyde de lanthane La_2O_3 a été isolé pour la première fois en 1839 par le chimiste suédois Carl Gustaf Mosander. Le lanthane occupe la place 57 dans le tableau périodique. Il se distingue par sa malléabilité et sa ductilité. Il est en fait un métal facile à travailler pour les applications industrielles. Ce n'est qu'à partir de 1923 que l'on a réussi à obtenir du lanthane métallique relativement pur [2]. Les isotopes du lanthane naturel comprennent :

- ❖ Isotope stable : ^{139}La
- ❖ Isotope radioactif : ^{138}La



Figure 2: Le lanthane.

II.2 Propriétés physico-chimique du Lanthane

Le lanthane possède plusieurs propriétés physico-chimiques qui le distinguent. Il se présente sous la forme d'un métal gris-blanc, flexible et ductile, assez doux pour être coupé au couteau. Ce métal réagit lentement avec l'oxygène de l'air pour former à la surface une couche d'oxyde de lanthane (La_2O_3). Il réagit aussi avec l'eau pour former un composé appelé

hydroxyde de lanthane $[\text{La}(\text{OH})_3][2]$. Le lanthane est après le césium, la deuxième terre rare la plus abondante dans la nature. C'est l'un des métaux des terres rares les plus réactifs. Il réagit avec le carbone élémentaire, l'azote, le bore, le sélénium, le silicium, le phosphore, le soufre et également avec les halogènes. En plus, Les ions lanthane (La^{3+}) sont relativement stables. Par conséquent, le lanthane ne forme pas aussi facilement des complexes avec les ligands que certains autres lanthanides. Cette stabilité des ions est attribuée à la taille ionique plus petite du lanthane par rapport aux lanthanides plus lourds. D'autres propriétés physico-chimiques du lanthane sont résumées dans le tableau (1) :

Tableau 1: Propriétés physico-chimique du Lanthane.

Lanthane	La
Masse molaire (g/mol)	138.19
Densité (g/ml) à 20°C	6.18
Température d'ébullition(°C)	3464
Rayon atomique (d'après Van der Waals) (pm)	187
Rayon ionique (pm)	162
Configuration électronique	[Xe] 5d¹ 6s²
Conductivité thermique (W/m.k)	13,4
Energie de première ionisation	539 kJ.mol⁻¹
Electronégativité de Pauling	1.1
Structure cristalline	Deux très condensé hexanale

II.3 Les minerais du Lanthane

De manière générale, le lanthane est rarement trouvé en isolation, mais plutôt en association avec d'autres minéraux de terres rares, principalement sous la forme de monazite (Ce, La, Y, Nd,Th) PO₄. La composition de la monazite brute inclut environ 25% de lanthane. Parmi les autres minéraux hébergeant le lanthane, on peut citer la bastnaésite, un carbonate naturel anhydre de type (La, Ce) (CO₃) F (38% de lanthane), le xénotime, la loparite, ainsi que d'autres minéraux tels que l'apatite Kola et des minerais ioniques chinois [2]. Ces minerais de lanthane sont généralement extraits dans le cadre de l'exploitation minière des terres rares. Ils sont ensuite soumis à des procédés de traitement et de purification pour extraire et isoler les terres rares, y compris le lanthane, sous une forme utilisable dans diverses applications industrielles.

II.4 Applications du Lanthane

Le lanthane, en tant que terre rare, possède diverses applications dans différents domaines. Sa polyvalence en fait un ingrédient essentiel dans des technologies stratégiques, englobant des domaines aussi variés que l'industrie pétrolière, l'électronique, ainsi que les domaines optiques et médicaux. Ce métal est largement employé dans divers domaines en raison de ses propriétés exceptionnelles [3] :

- Le lanthane est utilisé dans la fabrication des piles notamment les piles rechargeables à hydrure métallique de nickel-lanthane.
- Il est employé dans la fabrication d'alliages des pierres de briquet.
- Il est utilisé comme détecteur des neutrons et des rayons gamma dans la microscopie électronique.
- D'autre part, lanthane est utilisé comme médicament pour les patients souffrant d'insuffisance rénale sous forme de comprimés à croquer.
- L'une des utilisations du lanthane se retrouve également dans le domaine de l'optique, où il est employé pour améliorer la vitesse de transmission des lentilles de télescopes, appareil photo, jumelles.

II.5 Le Lanthane dans le monde

Les trois principaux pays producteurs de lanthane sont la Chine, la Russie et la Malaisie. La Chine arrive au premier rang mondial avec 87 %, loin devant les États-Unis avec 8 %. Les trois principaux pays possédant des réserves de lanthane sont la Chine et les 11 pays de la CEI (la Communauté des Etats indépendants). La consommation mondiale de ce métal

reste élevée, estimée à 31 500 tonnes/an en 2016, mais il existe des différences significatives entre les différentes régions économiques du monde : le Japon représente 43 % de la consommation, les États-Unis 27 %, l'Europe 18 % et le reste du monde (principalement la Chine) 12%.

II.6 Les impacts du Lanthane sur la santé et l'environnement

Généralement, le lanthane est considéré comme ayant une faible toxicité pour la santé humaine. Cependant, il est important de noter que l'exposition excessive ou prolongée au lanthane peut avoir des effets indésirables. Ce métal est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air. Cela peut conduire à une embolie pulmonaire, surtout en cas d'exposition prolongée. En général, le lanthane et les ETRs ont tendance à s'accumuler dans le foie après absorption.

Lanthane et les ETRs en général sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs). On rejette aussi des ETRs dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménagers (télévision par exemple). Chez les animaux vivant dans l'eau le lanthane provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux. L'accumulation de ces éléments dans l'environnement, en particulier dans les eaux, peut entraîner une augmentation de leur concentration chez les humains, les animaux et dans le sol [4].

III Les métaux de transition

Les métaux de transition ou élément de transition, dont les atomes ont une des sous couches «d» incomplète. Ils se décomposent en trois séries : la série 3d, 4d et 5d. Les métaux de transition ont été ainsi nommés en raison de leur capacité à servir de transition entre les éléments ayant des propriétés métalliques très marquées et les non-métaux (métalloïdes).

Les éléments de transition et leurs dérivés sont des matériaux d'une importance économique essentielle en raison de leurs nombreuses applications, ce qui explique pourquoi ils ont fait l'objet de nombreuses recherches.

III.1 Le Nickel

III.1.1 Un aperçu historique sur le Nickel

Le nickel est un élément chimique qui a une longue histoire. Il est connu depuis l'Antiquité, bien qu'il ait été souvent confondu avec d'autres minéraux. C'est officiellement

en 1750 que le nickel a été identifié et nommé par le chimiste suédois Axel Fredrik Cronstedt élève de G. Brandt (découvreur du cobalt) quand il tenta d'extraire du cuivre du minerai vert et obtient un métal blanc brillant. Nommé Kupfer nickel, signifiant « cuivre endiable ». Cela se fait en observant les réactions chimiques Il remarqua que cet objet simple n'était pas du cuivre mais un nouvel élément Un produit chimique qu'il a appelé « nickel », ce qui signifie « faux cuivre » [5].

III.1.2 Propriétés physico-chimique du Nickel

Le nickel, de symbole atomique Ni, est un élément métallique de couleur blanc argente est caractérisé par sa dureté, sa malléabilité et sa ductilité. Son numéro atomique 28, occupe le huitième groupe de transition. Sa masse atomique est de 58,71 et il possède 5 isotopes stables, ^{58}Ni (68,25 % des atomes), ^{60}Ni (26,10 %), ^{61}Ni (1,15 %), ^{62}Ni (3,60 %), ^{64}Ni (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés [6]. Il appartient au groupe VIII_B de classification périodique avec le fer et le cobalt et il est considéré comme le 22^{ème} élément le plus courant dans la croûte terrestre. Le nickel peut former des complexes de coordination dans différents états d'oxydation, notamment Ni(II) et Ni(0), mais le Ni(II) est le plus courant. Dans les complexes de nickel, les ligands se lient généralement au nickel à travers les électrons non appariés de ses orbitales d. L'état d'oxydation le plus courant du nickel est le degré (+2), où l'atome de nickel a perdu deux électrons, ce qui lui donne une configuration électronique [Ar] 3d⁸. Les propriétés physico-chimiques nickel sont représentées dans le tableau (2) :

Tableau 2: Propriétés physico-chimique du Nickel.

Position dans le tableau périodique	Groupe : VIII_B Période : 4^{ème} Bloc : d
Configuration atomique	[Ar] 3d⁸ 4s²
Point de fusion (°C)	1453
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2732
Electronégativité (v)	1.91
Rayon atomique(Å)	1.24
Rayon ionique (Å)	0,69 (+2) ; 0,6 (+3)
Masse volumique(g/cm³) à 25 °C	8.902

III.1.3 Les minerais du Nickel

Le minerai du nickel est classé en deux catégories distinctes :

- **Les minerais sulfurés** : qui constituent environ 65 % de la production mondiale de nickel, affichent des concentrations en nickel variant de 0,7 % à 3 % et peuvent également renfermer d'autres métaux tels que le cuivre, le cobalt, et l'argent. Ils représentent environ un tiers des ressources mondiales de nickel et sont principalement extraits de mines souterraines situées au Canada, en Russie et en Australie.
- **Les minerais oxydés** : constituant environ 35 % de la production mondiale de nickel, les minerais oxydés ne renferment pas de métaux précieux, mais ils contiennent du cobalt. L'extraction de ces minerais se fait généralement dans des mines à ciel ouvert, bénéficiant ainsi d'un coût d'extraction inférieur à celui des minerais sulfurés [7].

III.1.4 Application de Nickel

En raison de ses propriétés physico-chimique, le nickel (Ni) présent partout dans la vie courante et indispensable pour les équipements industriels, le nickel est l'un des principaux métaux de base de l'époque actuelle [5] :

- L'acier inoxydable : constitue l'utilisation la plus importante du nickel, cette utilisation représente les deux tiers de la consommation totale (cuves, réacteurs, tuyauteries, vannes...).
- Catalyse : Le nickel est utilisé comme catalyseur dans diverses réactions chimiques. Il est utilisé dans les procédés de raffinage du pétrole, les réactions d'hydrogénation, la synthèse d'ammoniac et d'autres réactions industrielles.
- Batteries : Le nickel est utilisé dans la fabrication de batteries rechargeables. Les batteries au nickel-cadmium (Ni-Cd) et les batteries nickel-métal hydrure (Ni-MH) sont utilisées dans une large gamme d'applications, y compris les téléphones portables, les ordinateurs portables, les outils électriques, les véhicules électriques, etc.
- Les traitements de surface : la galvanoplastie, utilisée dans l'industrie automobile et aéronautique, permet de déposer par électrolyse du Ni à la surface d'un autre métal pour le rendre plus résistant à la corrosion.
- La fabrication de pièces de monnaie.
- Élément d'addition dans les alliages.

III.1.5 Le Nickel dans le monde

Le nickel est un métal largement échangé sur le marché. En 2023, les mines indonésiennes ont produit environ 1,8 million de tonnes de nickel. Ce chiffre fait de l'Indonésie le premier producteur mondial de nickel suivi des Philippines. Actuellement, environ les deux tiers du nickel vendu chaque année sont destinés à la fabrication d'acier inoxydable.

III.1.6 Les impacts du Nickel sur la santé et l'environnement

Le nickel peut avoir des impacts sur la santé et l'environnement, en particulier lorsqu'il est présent sous une forme chimique potentiellement toxique. Les sels de nickel ainsi que le métal lui-même, peuvent provoquer une dermatite allergique, se manifestant par un eczéma allergique chez certaines personnes, généralement dues aux bijoux ou à des objets contenant du nickel qui sont en contact prolongé avec la peau. Les allergies respiratoires sont peu fréquentes, cependant, des travailleurs exposés à des poussières contenant du nickel peuvent présenter des symptômes tels que des bronchites chroniques, des rhinites et des sinusites. Les composés peu solubles peuvent également être à l'origine de cancers touchant les fosses nasales (sinus ethmoïdal) et les poumons [8].

Le nickel est un composé qui est présent en très petite quantité. Il est rejeté dans l'environnement sous des formes variées à partir de sources naturelles et anthropiques. Les activités minières et industrielles liées au nickel peuvent entraîner la libération de métaux lourds, y compris le nickel, dans les cours d'eau et les écosystèmes aquatiques, ce qui peut affecter la qualité de l'eau et la vie aquatique. Par ailleurs, les émissions de gaz et de particules provenant des procédés industriels liés au nickel, tels que la combustion de charbon et les activités de fonderie, peuvent contribuer à la pollution de l'air et à la formation de smog, ce qui peut avoir des effets néfastes sur la santé humaine et les écosystèmes.

III.2 Cobalt**III.2.1 Un aperçu historique sur le Cobalt**

Le cobalt, un élément relativement rare dans la croûte terrestre, le chimiste suédois Georg Brandt parvint à isoler le cobalt en 1735, et en 1745, il démontra que le cobalt était responsable de la couleur bleue que le minerai de cobalt conférait aux verres, contrairement à ce qui était précédemment attribué au bismuth, au fer et à l'arsenic. Le cobalt, désigné par le symbole chimique "Co". Dans l'Antiquité, le bleu de cobalt était utilisé comme colorant dans la fabrication de poteries. Le cobalt dans son état naturel, se présente comme un métal dur et

brillant de couleur gris acier ou noire et inodore, avec des propriétés magnétiques, il fait partie du groupe de Fer. Il existe aussi cobalt (II) et cobalt (III), qui forment un certain nombre de sels organiques et inorganiques. L'état Co^{2+} est considéré comme le plus stable dans la plus part des conditions environnementales. On en connaît dix isotopes radioactifs, dont le ^{60}Co , utilisé en radiothérapie. Ce métal a une bonne conductivité thermique. Elle est d'environ $100 \text{ W}/(\text{m.K})$ à température ambiante.

III.2.2 Propriétés physico-chimiques du cobalt

Le tableau 3 qui suit représente les propriétés physiques et chimiques du cobalt

Tableau 3: Propriétés physico-chimique du cobalt.

Métal	Cobalt (Co)
Nombre atomique	27
Masse atomique (g/mol)	58.933
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1495
Point d'ébullition à 1 atm ($^{\circ}\text{C}$)	2900
Electronégativité	1.88
Rayon atomique (\AA)	1.25
Rayon ionique (\AA)	0.78/0.36
Masse volumique (g/cm^3) à 20°C	8.9

III.2.3 Les minerais du Cobalt

Dans la nature, le cobalt représente environ 0,002 % de la croûte terrestre. Il est un élément chimique présent dans divers minéraux aux caractéristiques minéralogiques différentes. Certains des minéraux communs contenant du cobalt comprennent [9] :

- La cobaltite (CoAsS): il s'agit d'un sulfure de cobalt et d'arsenic. La cobaltite est un des minerais les plus courants et les plus importants de cobalt et se trouve souvent dans des gisements riches en cobalt, ainsi que d'autres minéraux.
- L'érythrite ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$): ce minéral est un arseniate de cobalt hydraté. Il se présente sous forme de cristaux connue par leur couleur roses ou violet et est souvent associé à d'autres minerais de cobalt.
- La linnaéite : c'est un sulfure de cobalt qui se trouve généralement dans les gisements de cuivre et de nickel. Elle est souvent extraite en tant que sous-produit de l'extraction de ces métaux

III.2.4 Application du Cobalt

Le cobalt a une large gamme d'applications dans diverses industries en raison de ses propriétés uniques. L'une des principales utilisations du cobalt est la fabrication de batteries rechargeables, telles que celles utilisées dans la composition des cathodes, les véhicules électriques et les appareils électroniques portables. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques et pétrolières à cause de sa stabilité dans l'eau et dans l'air à température ambiante. D'un point de vue biologique, le cobalt joue un rôle essentiel dans la formation de la vitamine B12, connue sous le nom de cobalamine. Cette vitamine est nécessaire au bon fonctionnement du cerveau en favorisant la synthèse de neurotransmetteurs, en maintenant l'intégrité de la gaine de myéline du système nerveux, et en contribuant à l'hématopoïèse, c'est-à-dire la formation des cellules sanguines [9].

III.2.5 Le Cobalt dans le monde

En 2022, les réserves mondiales de cobalt étaient estimées à environ 8,3 millions de tonnes, dont la République démocratique du Congo détient les plus grandes réserves connues, représentant 48 % du total mondial.

III.2.6 Les impacts du Cobalt sur la santé et l'environnement

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement : dans l'air, l'eau, terre, les roches et les animaux. À des concentrations extrêmement élevées, le cobalt stable et ses dérivés peuvent causer des empoisonnements graves affectant les reins, le système nerveux, le système cardiovasculaire et le tractus gastro-intestinal. Chez des travailleurs exposés au cobalt via l'air, les principaux effets observés se rapportent au système respiratoire (irritation respiratoire, asthme, pneumonies voire des fibroses). L'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) a établi une valeur limite pour

les concentrations de poussières de cobalt dans les environnements professionnels, fixant la limite à 5.10^{-2} mg/m³ pour une exposition de 8 heures par jour et 40 heures par semaine [10]. Les activités minières et industrielles associées au cobalt peuvent entraîner la dispersion de ce métal dans l'environnement, entraînant ainsi la contamination des sols et des eaux. Cette contamination peut avoir des conséquences préjudiciables sur les écosystèmes terrestres et aquatiques, perturbant la biodiversité et la santé des organismes vivants.

IV. Conclusion

Le lanthane, le nickel et le cobalt sont tous utilisés dans différents secteurs industriels, tels que l'industrie des aimants, l'industrie chimique et l'industrie des batteries. Malheureusement, l'utilisation intensive de ces métaux dans l'industrie a conduit à une pollution environnementale très grave.

Dans le cas de l'extraction minière, le nickel et le cobalt sont souvent extraits ensemble à partir de minerais contenant des sulfures de nickel et de cobalt. Cependant, le lanthane peut également être présent dans ces minerais en petites quantités. Il est donc important de séparer soigneusement ces métaux pour maximiser la récupération et la valeur des métaux précieux extraits. La séparation de ces éléments peut être réalisée à l'aide de diverses méthodes. Parmi celles-ci, l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE) se distingue comme l'une des plus avantageuses et couramment utilisées en comparaison avec d'autres méthodes d'extraction.

Chapitre II

Chapitre II : Procédé d'extraction par membrane liquide

I Introduction

Les procédés membranaires pour la séparation d'espèces chimiques d'un mélange sont des techniques utilisées pour séparer, concentrer ou purifier des substances en exploitant les propriétés sélectives des membranes. Les membranes constituent des barrières semi-perméables qui autorisent le passage sélectif de certaines substances tout en retenant les autres. Actuellement, ces procédés offrent de nouvelles opportunités dans l'exploitation des sources d'eau, y compris celles provenant des océans. Auparavant, ces sources étaient difficilement exploitables en raison de contraintes techniques et économiques [11].

II Généralité sur les membranes liquides

II.1 Définition d'une membrane liquide

Une membrane liquide se définit comme une phase organique qui présente une immiscibilité avec l'eau, permettant ainsi une séparation entre deux milieux aqueux et facilitant le transfert sélectif d'un ou plusieurs solutés de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice [12]. Cette méthode de séparation par membrane liquide a été développée aux États-Unis vers la fin des années soixante.

II.2 Type de membrane liquide

Selon la définition de leur configuration, il existe trois groupes de membrane liquides (Figure 3):

- ✚ **Membrane liquide volumique ou épaisse (MLV)** : est un type de membrane liquide qui se caractérise par une couche de liquide relativement épaisse et volumineuse utilisée comme interface de séparation [13].
- ✚ **Membrane liquide supportée (MLS)** : dans ce type de membrane liquide, le liquide peut être imprégné dans les pores d'un solide poreux comme support mécanique. Il forme une couche mince sur la surface du support, permettant la séparation sélective des composés [14].
- ✚ **Membrane liquide émulsionnée (MLE)** : est une technique de séparation largement utilisée dans divers domaines, offrant la possibilité de non seulement éliminer les solutés, mais aussi de les concentrer de manière efficace. La méthode consiste à mettre en contact une première phase aqueuse (phase réceptrice) avec une solution organique contenant un tensioactif et un extractant dissous dans un solvant. Le tensioactif est utilisé pour former une émulsion qui encapsule la phase aqueuse dans la phase

organique. Cette émulsion est ensuite mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation) [15]. Le transfert des composants se produit de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur. Cette technique est au cœur de notre étude, où les processus d'extraction et d'épuration se déroulent simultanément.

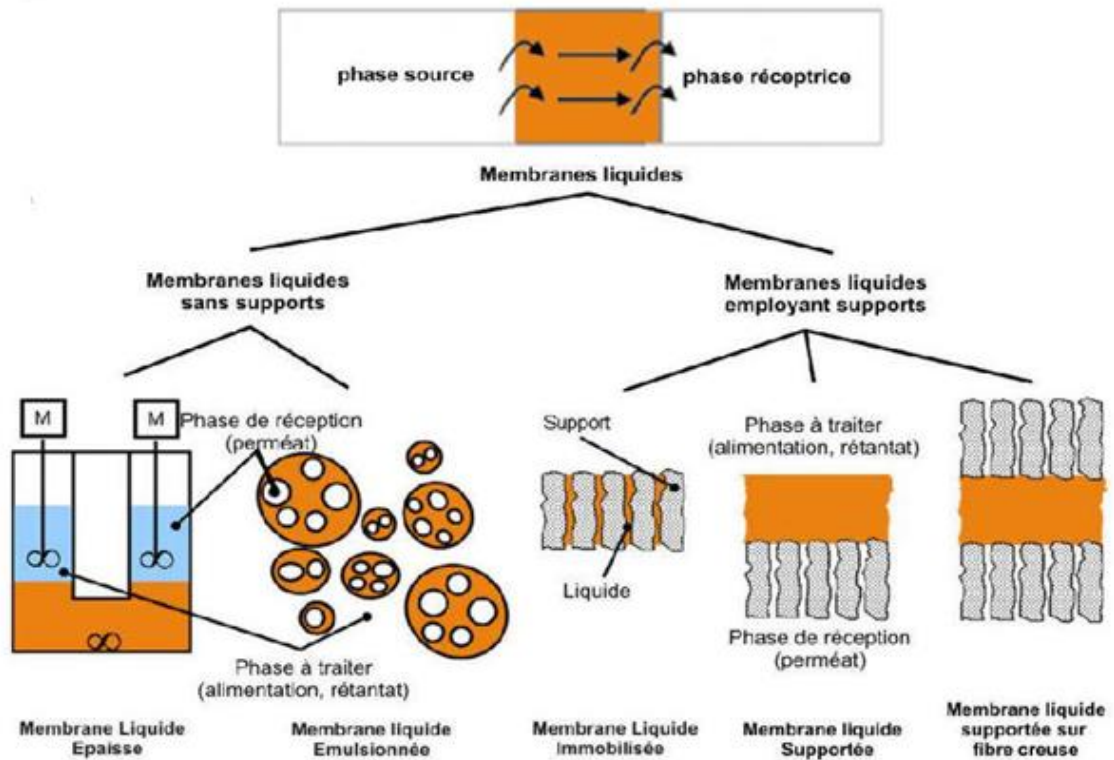


Figure 3: Types de membrane liquide.

III Généralités sur les membranes liquides émulsionnées

III.1 Introduction

La technologie de membrane liquide émulsionnée (MLE), notamment son option écologique, la membrane liquide émulsionnée verte (en anglais Green Emulsion Liquid Membrane GELM), se présente comme une solution durable.

Après son introduction par Norman Li en 1968, la technique de la MLE a suscité un vif intérêt et a été l'objet d'études approfondies tout au long des années 1970 et 1980 [16].

Cette technique utilise des solvants écologiques ou des huiles végétales qui possèdent des propriétés telles que la non-toxicité, la non-volatilité, la non-inflammabilité, la biodégradabilité, un faible coût et sont réutilisables, les rendant ainsi supérieurs aux diluants à base de pétrole [17]. La technologie de membrane liquide émulsionnée (MLE) présente plusieurs avantages économiques, ce qui en fait un choix convaincant pour le traitement des

eaux usées. Elle peut principalement utiliser des matériaux d'origine végétale non toxiques et biodégradables, ce qui réduit l'impact environnemental et les coûts liés à l'achat et à la manipulation de produits chimiques dangereux. De plus, l'efficacité intrinsèque du processus MLE, qui combine l'extraction et la récupération en une seule étape, entraîne une consommation d'énergie réduite. Cela est particulièrement avantageux par rapport aux processus d'échange d'ions ou d'osmose inverse à plusieurs étapes nécessitant une forte intensité énergétique. La conception des systèmes MLE présente également des avantages économiques évidents. Leur conception et leur fonctionnement plus simples permettent d'éviter le besoin d'équipements complexes et coûteux, tels que ceux utilisés dans les méthodes de séparation par membrane ou d'électrodialyse, ce qui réduit les coûts d'investissement et de maintenance. De plus, la capacité de réutilisation et de recyclage des ressources dans le processus MLE permet de réduire davantage les dépenses opérationnelles, offrant ainsi des économies significatives [18].

III.2 Mécanismes de transport du système de MLE

La différence de concentration de soluté entre la phase d'alimentation et la phase réceptrice est responsable du flux de transport du soluté entre les deux phases. Pour améliorer ce transfert, des substances telles que des extractants spécifiques ou des réactifs chimiques, qu'ils soient ioniques ou neutres, peuvent être incorporées dans la phase de membrane. Ces substances ont la capacité de former des complexes avec l'espèce à transférer, ce qui facilite son passage à travers la membrane. On distingue deux systèmes : système de type I et le système de type II [19].

❖ Système de type I

Ce système de transport est aussi appelé le transport non facilité ou transport simple (figure 4). Dans ce cas, la phase interne contient d'un composé B insoluble dans la membrane, qui réagit de manière irréversible avec le soluté A traversant la membrane liquide. Le produit de réaction, AB, devient insoluble dans la membrane et ne peut plus se diffuser vers la phase externe. Le composé B peut être un acide, une base, une enzyme, ou autre. La consommation continue du soluté A dans la phase interne maintient sa concentration à un niveau bas, créant ainsi une force motrice suffisante pour transférer la totalité du soluté A depuis la phase externe. Sous forme du produit AB, le soluté A peut atteindre des concentrations très élevées dans la phase interne, qui a généralement un volume plus petit que la phase externe d'alimentation [20].

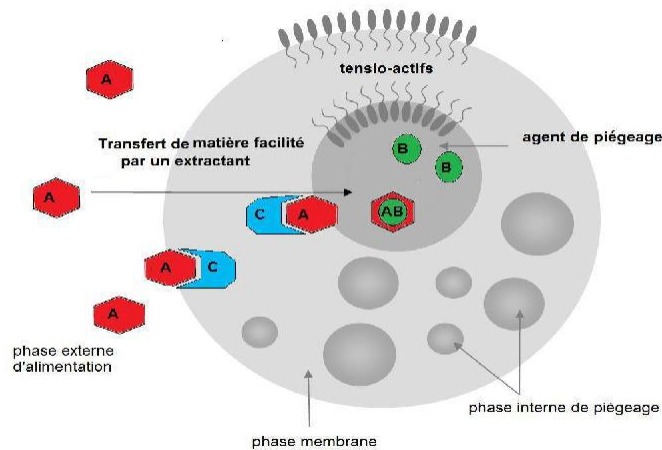


Figure 4: Mécanisme de transport de type I (transport non facilité ou simple).

❖ Système de type II

Ce système est reconnu pour sa facilitation du transport (transport facilité). Dans ce cas, le soluté à séparer est insoluble dans la phase organique (membrane), ce qui nécessite l'utilisation d'un extractant pour faciliter son transport de la phase externe d'alimentation vers la phase interne. L'extractant est un composé réactif qui intégré dans la phase membranaire. Il se dissout entièrement dans cette phase mais reste totalement insoluble dans la phase d'alimentation externe et la phase réceptrice.

À l'interface entre la phase externe et la phase membranaire, l'extractant (**C**) réagit de manière sélective et réversible avec le soluté à extraire (**A**), formant un complexe soluble dans la membrane, noté (**AC**). Ce complexe (**AC**) se diffuse à travers la membrane vers l'interface membrane/phase interne grâce à son gradient de concentration (Figure 5). A ce niveau, le complexe (**AC**) entre en réaction avec l'agent de piégeage (**B**) présent dans la phase interne, formant ainsi un complexe avec le soluté transporté (**A**) qui est plus stable que celui formé avec l'extractant (**C**). Cette réaction favorise la destruction de complexe **AC**, entraînant une liaison irréversible du soluté (**A**) à l'agent (**B**), tandis que l'extractant (**C**) est régénéré et retourne à travers la membrane vers l'interface initiale (phase externe/phase membrane) pour transporter à nouveau le reste du soluté [21].

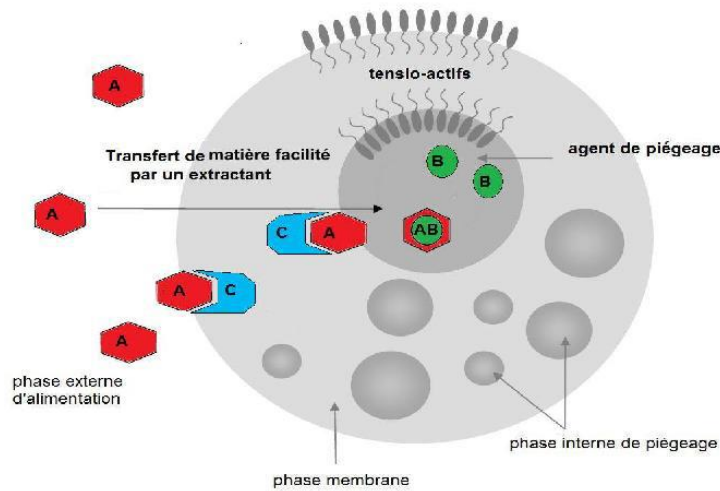


Figure 5: Mécanisme de transport de type II (transport facilité)

III.3 Principe du procédé de la MLE

La membrane liquide émulsionnée (MLE) constitue un système biphasique comprenant trois phases distinctes : les phases externe (phase d'alimentation) et interne (phase d'épuration), typiquement miscibles, et la phase membranaire, non miscible avec les deux. Dans ce processus, les tensioactifs et l'agitation à grande vitesse sont utilisés pour émulsionner la phase interne au sein de la membrane liquide non miscible. La phase interne et la phase membranaire forment d'abord des globules d'émulsion eau-dans-huile (E/H) qui à son tour est dispersée sous forme de globules d'émulsion dans la phase externe (phase d'alimentation) qui contient le ou les solutés à extraire (Figure 6).

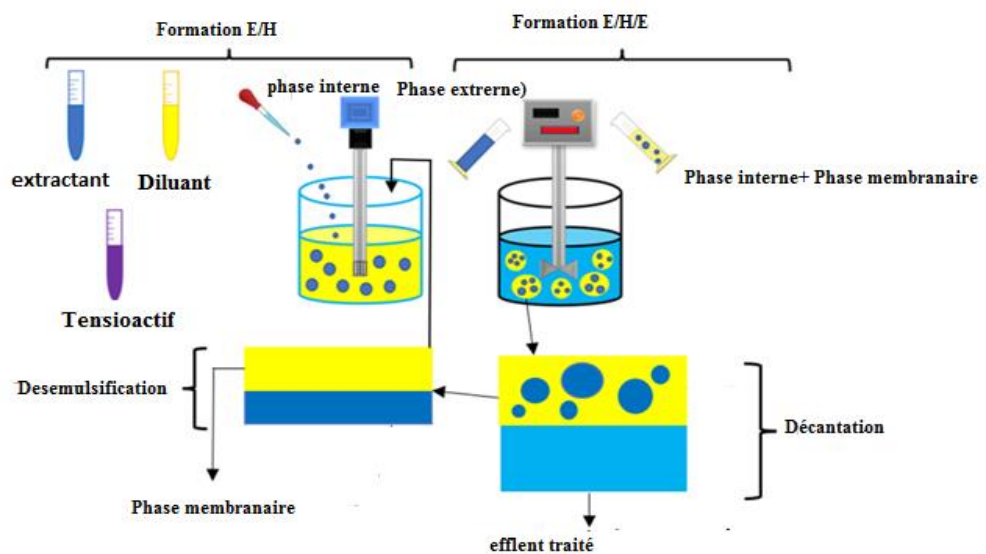


Figure 6: Schéma d'un procédé d'extraction en continu par MLE.

Les solutés à extraire vont diffuser ou transporter de la phase externe d'alimentation vers la phase de réextraction interne en passant à travers une phase organique. Le transfert ou le transport des solutés ciblés est régi par le gradient de concentration entre les deux phases aqueuses (phase externe d'alimentation et phase interne de desextraction) [21]. De cette manière, ce processus permet simultanément la séparation et la concentration de la substance cible de la phase d'alimentation à la phase interne.

III.4 Propriétés des composants de la membrane liquide émulsionnée

La composition de la membrane émulsionnée dépend de plusieurs facteurs, notamment les propriétés physico-chimiques des phases liquides non miscibles, la nature de l'agent émulsifiant utilisé et les conditions de préparation de l'émulsion. Cependant, en général, la membrane émulsionnée est principalement composée de quatre éléments :

III.4.1 Transporteur

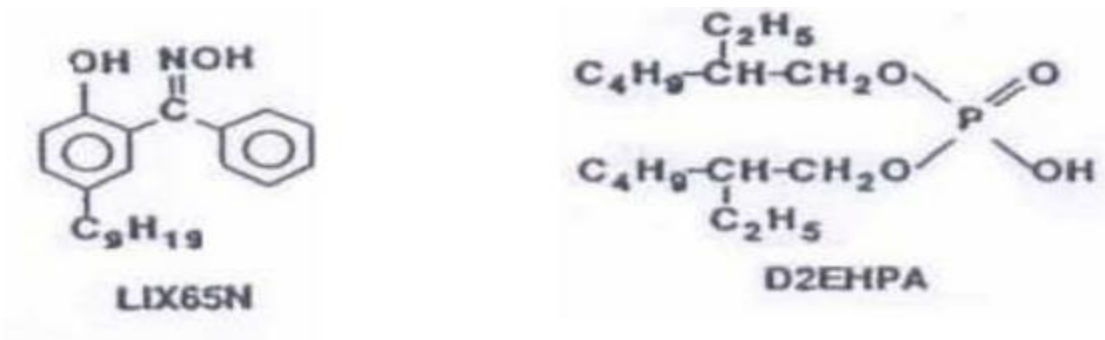
Dans la phase membranaire, on trouve un transporteur, également appelé extractant. Il s'agit d'un composé qui est capable de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique. Cependant, ses propriétés physiques ne lui permettent pas de former une deuxième phase continue non miscible avec la phase aqueuse. Les critères qui vérifient les caractéristiques d'un bon extractant sont les suivants :

- ✓ **Sélectivité** : un bon extractant doit être sélectif, c'est-à-dire qu'il doit avoir une affinité élevée pour le soluté spécifique que l'on souhaite extraire.
- ✓ **Solubilité** : l'extractant doit être suffisamment soluble dans la phase organique afin de former un complexe organométallique soluble avec le soluté métallique de la phase aqueuse. Une solubilité adéquate favorise un transfert efficace du soluté vers la phase organique.
- ✓ **Stabilité chimique** : l'extractant doit être chimiquement stable pour maintenir ses propriétés et son efficacité lorsqu'il est exposé aux conditions de l'extraction, telles que les variations de pH, la présence de produits chimiques réactifs, etc.
- ✓ **Facilité de régénération** : un bon extractant doit être régénérable, c'est-à-dire qu'il doit être possible de récupérer le soluté extrait de la phase organique et de régénérer l'extractant pour une utilisation ultérieure..
- ✓ **Faible volatilité** : idéalement, l'extractant devrait avoir une faible volatilité pour minimiser les pertes par évaporation et faciliter sa manipulation et son utilisation en toute sécurité.

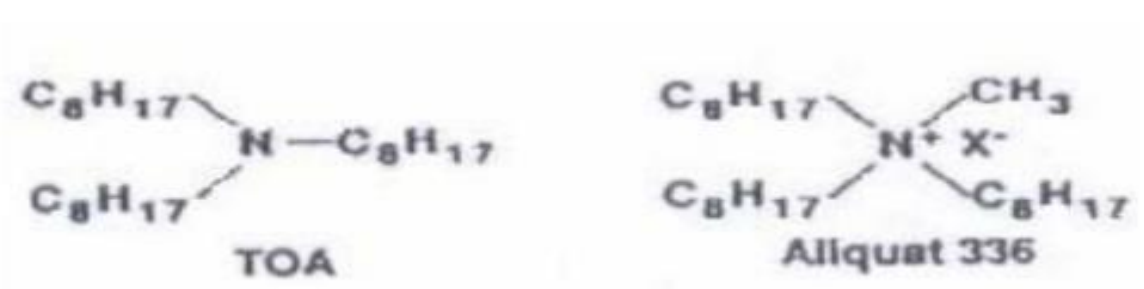
- ✓ **Coût** : le coût de l'extractant est également un critère important, car il peut influencer la viabilité économique du processus d'extraction.
- ✓ **Toxicité et impact environnemental** : il est important de prendre en compte les aspects de toxicité et d'impact environnemental de l'extractant, en privilégiant les composés non toxiques et respectueux de l'environnement.

Les transporteurs sont divisés en trois catégories - acides, basiques et neutres - en fonction de leurs groupements fonctionnels distincts (Figure 7) [20].

Transporteurs acides



Transporteurs basiques



Transporteurs neutres

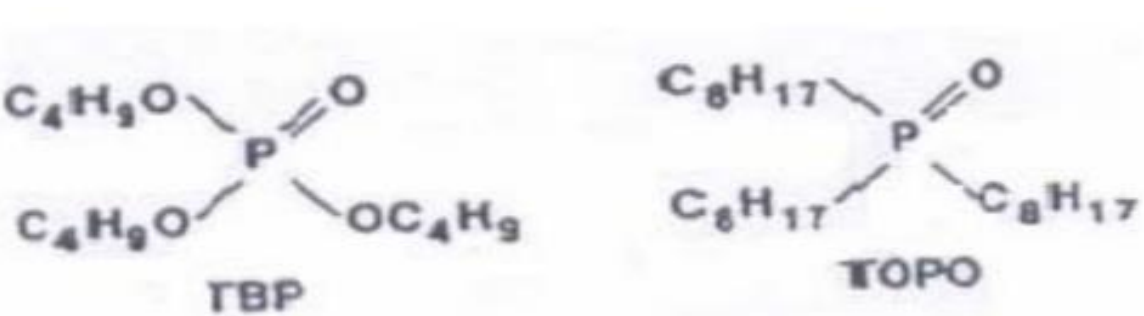


Figure 7: Différents types de transporteurs.

III.4.2 Tensioactif

Pour assurer la stabilité du système dispersé et inhiber les phénomènes de dégradation, l'utilisation d'un agent émulsionnant ou émulsifiant est nécessaire. Le rôle principal de l'agent émulsifiant est de stabiliser le système. Parmi les substances utilisées à cet effet, on trouve les tensioactifs. Ce dernier peut être défini comme une molécule amphiphile se compose de deux parties ayant des polarités distinctes. La première partie est apolaire et hydrophobe, généralement qualifiée de "lipophile". Elle est principalement composée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, qu'elles soient aliphatiques, linéaires, ramifiées ou aromatiques. La deuxième partie est polaire et hydrophile, elle présente une affinité pour l'eau. Elle est constituée d'un ou plusieurs groupements polaires, qu'ils soient ioniques ou non ioniques [22].

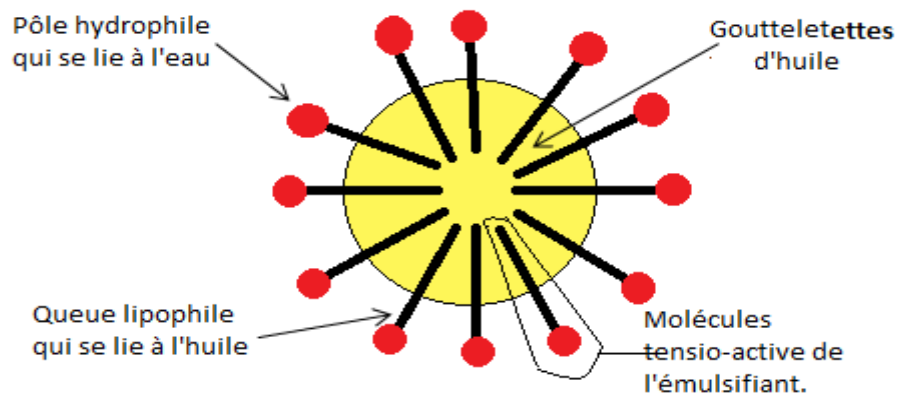


Figure 8: Schéma de la structure d'un tensioactif.

On peut distinguer quatre grands groupes de tensioactifs, les trois premiers sont des tensioactifs ioniques et les derniers sont des tensioactifs non-ioniques (Figure 9) :

- ❖ Tensioactifs anioniques.
- ❖ Tensioactifs cationiques.
- ❖ Tensioactifs zwitterioniques (amphotères).
- ❖ Tensioactifs non ioniques.

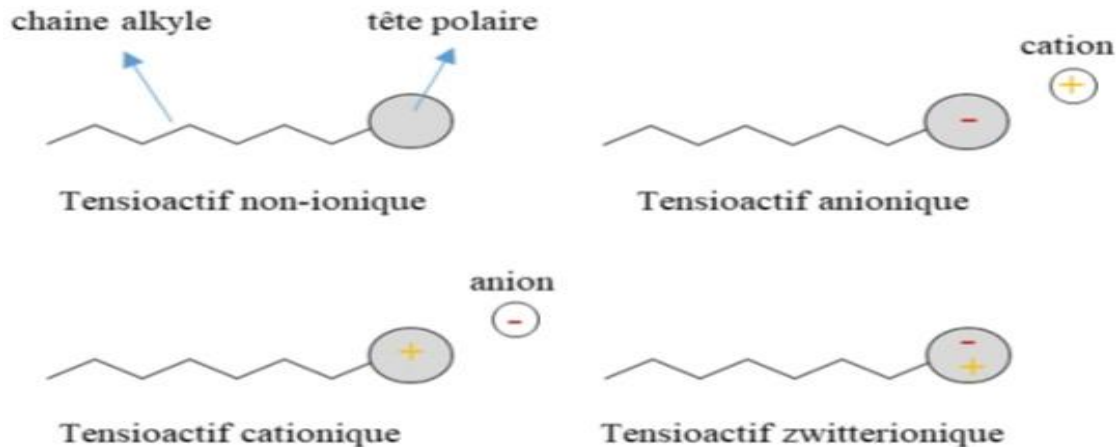


Figure 9: Différents types de tensioactifs.

Le choix de tensioactif pour un procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement, il est déterminé suite à des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques. Cependant, le tensioactif présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer :

- Très soluble dans la phase organique.
- Abaissement du taux de dissolution des globules d'émulsion dans un mélangeur.
- Immiscible avec la phase réceptrice et la phase d'alimentation.
- Facilité d'émulsification.
- Il est important de considérer les aspects de sécurité et d'impact environnemental lors du choix d'un tensioactif, en privilégiant ceux qui sont moins toxiques et biodégradables.

III.4.3 Diluant

Le diluant joue un rôle crucial dans le procédé MLE, car il représente l'élément principal de la phase membranaire. Sa présence est essentielle pour garantir la stabilité de cette phase et assurer un transport efficace des métaux [21]. Le choix du diluant repose sur des critères techniques tels qu'une bonne solubilité, une faible volatilité, une faible tension superficielle, ainsi que des considérations économiques telles que la disponibilité et le coût. De plus, le diluant peut également modifier la nature chimique de l'extractant. Les diluants les plus couramment utilisés sont les hydrocarbures aliphatiques tels que le kérosène et l'hexane [22].

III.4.4 Phase interne

La phase interne est la phase qui est dispersée sous forme de petites gouttelettes à l'intérieur de la phase externe. La stabilité et les caractéristiques de la phase interne peuvent influencer les propriétés globales de l'émulsion ou du système dispersé, telles que la viscosité, la taille des gouttelettes, la réactivité chimique, etc. Par conséquent, la sélection et la manipulation de la phase interne sont importantes pour obtenir les résultats souhaités dans différentes applications. Le choix repose sur la nature de l'extractant ainsi que par son mécanisme d'extraction. On utilise généralement des acides et des bases comme des phases internes dans le processus d'extraction par MLE tel que : HCl, H₂SO₄, NaOH, NH₄OH.

III.5 Formation de l'émulsion

L'émulsification comprend généralement deux étapes successives: la préémulsification, qui consiste à mettre en suspension les gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue, et l'homogénéisation, qui vise à réduire la taille des gouttes pour stabiliser l'émulsion et lui conférer les propriétés requises. Ces étapes sont réalisées dans des cuves agitées ou des conduites équipées de disperseurs et d'homogénéiseurs [23].

III.6 Rupture de l'émulsion

Dans les MLE, le défi majeur réside dans l'instabilité des globules d'émulsion, qui est principalement due au gonflement osmotique et la rupture entraînant ainsi la dilution et la fuite de la phase interne.

III.7 Désémulsification

La désémulsification implique la séparation de l'émulsion en deux phases non miscibles : la phase huileuse de la membrane contenant le tensioactif et l'extractant, et la phase aqueuse interne contenant le soluté concentré. Par la suite, la membrane est recyclée pour une nouvelle opération d'extraction [21].

IV Conclusion

Cette étude bibliographique souligne l'importance de développer un procédé avancé efficace pour la séparation du lanthane des métaux de transition. Parmi les méthodes de séparation envisagées, l'extraction par membrane liquide émulsionnée émerge comme une approche prometteuse permettant l'élimination, la récupération et la concentration de divers polluants solubles présents dans des solutions aqueuses, notamment à des concentrations faibles.

Chapitre III

Chapitre III: Techniques d'analyses

I Introduction

Les métaux peuvent être soumis à une analyse soit par des méthodes chimiques classiques comme la volumétrie et la gravimétrie soit par des approches instrumentales telles que la spectroscopie. La spectroscopie naît de l'étude de la manière dont l'énergie électromagnétique interagit avec la matière. Lorsqu'un objet est exposé à la lumière, une partie est réfléchiée tandis qu'une autre est absorbée. Cette dernière est ensuite réémise sous forme de lumière présentant une couleur ou une longueur d'onde différente. La spectroscopie vise à déterminer les énergies spécifiques et les quantités de lumière absorbée par des substances spécifiques [24].

La spectroscopie est un vaste domaine qui englobe diverses branches qui sont classées selon le type de matrice analysée [25].

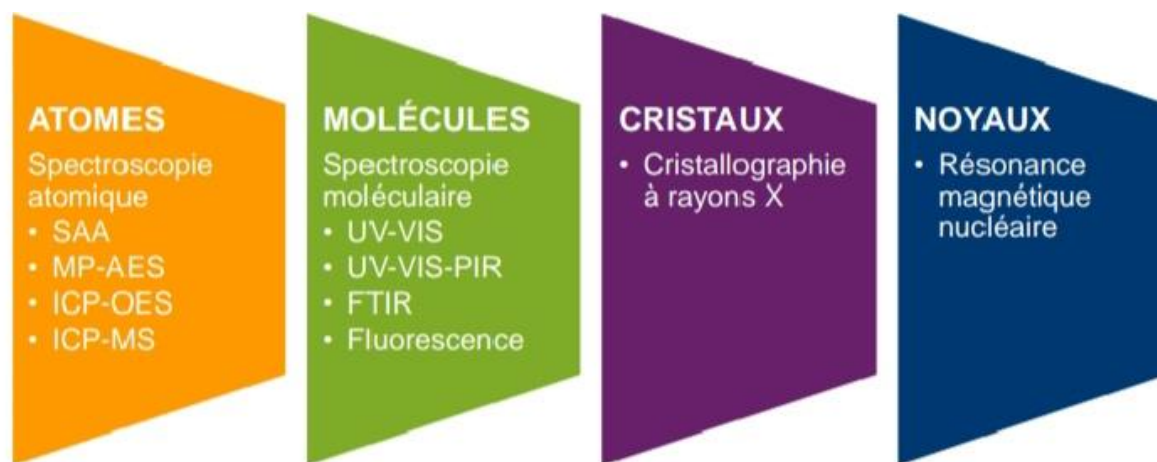


Figure 10: Classification de type de matrice analysée par spectroscopie.

II Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

II.1 Généralité

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) a été initialement développée en 1955 par Walsh. Elle s'attache à étudier les absorptions de lumière par les atomes libres. Elle permet le dosage de plus de soixante-dix éléments chimiques, qu'ils soient métalliques ou non, selon le tableau de Mendeleïev, elle permet couramment la détection de concentrations inférieures au mg/L (ppm).



Figure 11: Spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

(Perkin Elmer Pin AA clé 900 H)

II.2 Principe

La technique de SAA repose sur le principe qu'un élément atomisé absorbera la lumière à une longueur d'onde caractéristique, ce qui le fait passer de son état fondamental à un état excité. La quantité d'énergie lumineuse absorbée est directement proportionnelle au nombre d'atomes analytes présents dans le chemin optique. Pour étalonner la technique, des concentrations connues d'atomes analytes sont introduites dans le trajet optique, puis un graphique d'absorption est construit en fonction de la concentration [25].

Le concept de l'analyse quantitative implique la mesure de l'intensité transmise à travers l'échantillon, notée I , et sans échantillon (solvant seul), notée I_0 . On définit alors l'absorbance A . Cette dernière est une mesure importante, car elle est directement liée à la concentration de l'espèce absorbante dans le domaine où la loi de Beer-Lambert est applicable [26].

$$A = \log (I_0/I) \quad (1)$$

En spectrométrie d'absorption atomique, on mesure l'absorbance : $A = K.c$ (2)

A: Absorbance (sans unité), **c:** Concentration de l'élément, **k:** Coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.



Figure 12: Principe de fonctionnement de SAA

II.3 Intérêt de l'absorption atomique SAA

- L'analyse des éléments traces pour identification des pierres.
- L'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques.
- L'analyse des eaux.
- L'analyse des sols, engrais et sédiments.
- L'analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques.
- Le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os.
- La dégradation des verres.
- Dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier.

III Dosage par spectrophotométrie UV-Visible

III.1 Généralité

La spectrométrie d'absorption dans le domaine visible a toujours été une technique facile à mettre en œuvre. Au cours des dernières années, cette méthode d'analyse a connu une évolution significative, rendant sa mise en œuvre considérablement plus simple, rapide et performante [27].

III.2 Principe

Dans ce processus, un rayon lumineux d'une longueur d'onde spécifique est passé à travers une cuve contenant la solution à analyser. Les molécules de la solution absorbent le faisceau lumineux de manière variable, ce qui permet de calculer l'absorbance correspondante à cette longueur d'onde. Le principe de fonctionnement de cette technique est illustré dans la figure suivante :

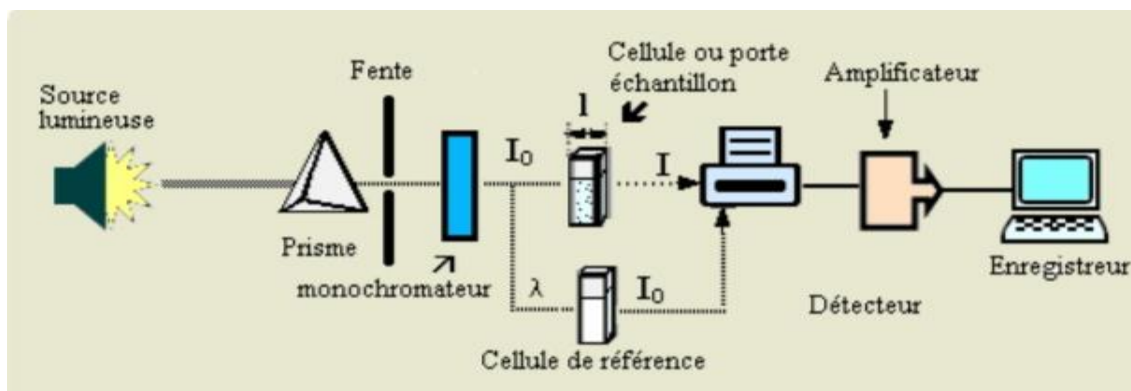
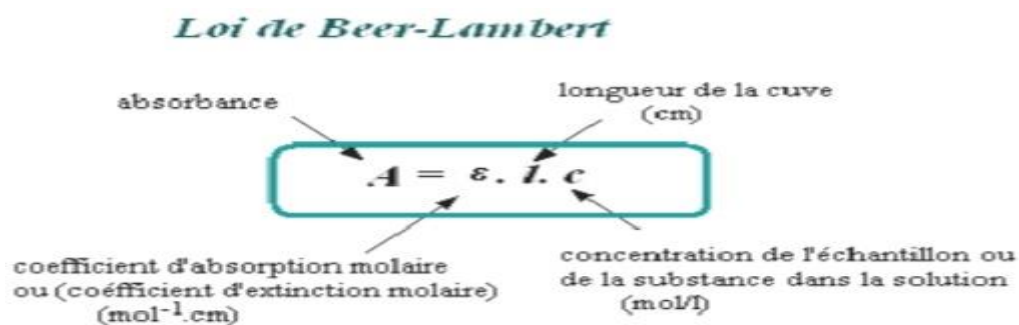


Figure 13: Schéma d'un appareil UV-Visible.

L'analyse quantitative dans le domaine visible et ultraviolet repose de plus en plus sur l'utilisation de la loi de Beer-Lambert (éq3).



III.3 Intérêts de la spectroscopie UV-Visible

- Large domaine d'applications (Chimie analytique, minérale, organique, biochimie), 90% des analyses médicales.
- Analyses quantitatives (loi de Beer-Lambert).
- Grande sensibilité : limite de détection $\approx 10^{-5}$ M - précision : 1 - 5% erreur.

Partie expérimentale

I Introduction

Le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée vise à créer des émulsions stables, dont la stabilité est une propriété fondamentale et cruciale. Pour garantir cette stabilité, il est essentiel de mettre en œuvre des techniques appropriées et efficaces. Le choix des composants de la phase organique est d'une importance primordiale pour assurer une perméabilité et une stabilité optimale. Les effets des conditions expérimentales telles que la concentration en agent tensioactif, la durée d'émulsification, la concentration de l'extractant, le type et la concentration de la phase interne, la vitesse d'agitation, temps de contact, effet du pH initial de la concentration initial du mélange lanthane (II), Nickel (II) et Cobalt (II) sont examinés.

Ce chapitre présente une description exhaustive des expériences menées ainsi que des méthodes d'analyse employées.

II Matériels et réactifs

II.1 Réactifs

Au fil de notre étude expérimentale, nous avons utilisé certains réactifs tels que :

- **Tensioactif (Span 80)**

Le tensioactif Span80, également connu sous le nom de sorbitane mono-oléate, est un composé appartient à la famille des tensioactifs non ioniques de type ester, fourni par la société Sigma Aldrich. Le Span 80 est un liquide jaune très visqueux, d'un poids moléculaire de 428,62 g/mol et une densité de 0,984, il est constitué d'un mélange de trois constituants, (Figure 14). Le Span80 a un point de fusion d'environ 45-50 °C, (100 cp à 25°C) et une viscosité élevée (100 cp à 25°C). Il a une Balance Lipophile Hydrophile de 4,3, ce qui indique qu'il possède une plus grande affinité pour la phase lipophile (organique) que pour la phase hydrophile (aqueuse). En raison de sa structure chimique, le Span80 a la capacité de réduire la tension interfaciale entre la phase aqueuse (E) et la phase organique (H), ce qui favorise la formation d'émulsions stables [23]. Il trouve une large utilisation dans divers secteurs industriels tels que l'industrie textile, l'impression et la teinture, la peinture, les fibres chimiques, la médecine, les pesticides, les engrais chimiques, le caoutchouc, les plastiques, et bien d'autres encore [28].

Partie expérimentale

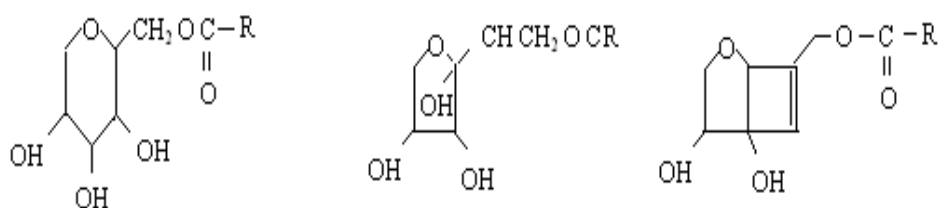


Figure 14: Structure chimique des constituants du Span 80.

Avec R : C₁₇H₃₃

- **Extractant (Aliquat336)**

Le Tricapryl methyl ammonium chloride (Aliquat 336), un sel d'ammonium quaternaire, est largement utilisé comme un transporteur de soluté. Il est commercialisé par Aldrich® et présente une masse moléculaire de 442 g/mole ainsi qu'une masse volumique de 884 kg/m³. Sa formule chimique est CH₃N[(CH₂)₇CH₃]₃Cl. L'Aliquat 336 possède plusieurs propriétés, notamment sa stabilité chimique. Il s'agit d'une composée organique insoluble dans l'eau, dotée d'un caractère basique associé à un ion chlorure (représenté par la figure 15). En tant que transporteur de soluté, il se présente sous forme ionique (anion) [R₃NCH₃⁺Cl⁻][21]. Aliquat 336 a trouvé des applications dans l'industrie pour la séparation des terres rares, ainsi que comme tensioactif pour améliorer la dispersion des particules dans diverses formulations et produits tels que les peintures, les encres et les adhésifs.

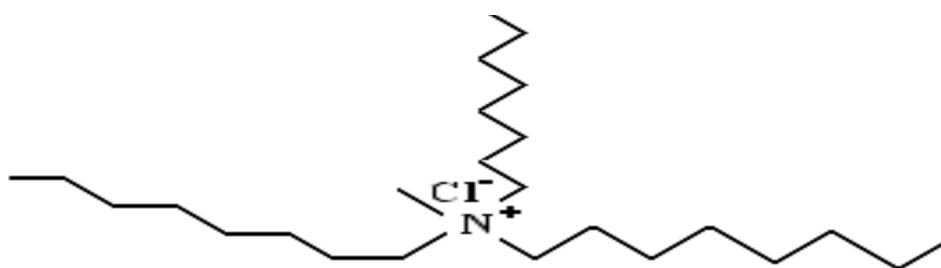


Figure 15: Structure chimique de l'Aliquat 336.

- **Diluant (Hexane)**

Le diluant représente le constituant principal dans l'extraction industriel. Son objectif principal est d'améliorer les propriétés physico-chimiques de l'extractant et du tensioactif. Pour cette étude, le diluant sélectionné est l'hexane, fourni par (CARLO ERBA).

Partie expérimentale

L'hexane est un liquide incolore, très volatil, ayant une odeur d'hydrocarbures semblable à celle des carburants. Il est pratiquement insoluble dans l'eau. L'hexane a une faible viscosité. Il est miscible à de nombreux solvants organiques. Ce composé est utilisé comme solvant pour le dégraissage, le nettoyage, dans les industries du textile, du vêtement et de la chaussure. Il entre dans la fabrication des polyoléfines, des caoutchoucs synthétiques et de certains produits pharmaceutiques.

- **Arsenazo (III)**

L'arsenazo (III) est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique {3,6-bis [(2-arsonophenyl)-azo]-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalenedisulphonic acid}, de masse moléculaire 820,33g/mol, fournit par CARLO ERBA. Il a une coloration rouge foncé et est soluble dans l'eau et les acides faibles. Le réactif est stable à sec et en solution, même après un stockage prolongé. La couleur d'une solution aqueuse d'arsenazo (III) varie en fonction du pH. À pH égal ou supérieur à 5, la couleur devient bleue ou violette, tandis qu'en milieu acide sulfurique concentré, la couleur est verte. Arsenazo (III) réagit avec certains éléments pour former différents complexes colorés. Grâce à la stabilité de ces complexes, il est possible de doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions [29].

- **Autres réactifs**

Le reste des réactifs sont résumés dans le tableau 4.

Tableau 4: Réactifs utilisés.

Réactifs	Formule chimique	Fournisseur
Hydroxyde de sodium	NaOH	CARLO ERBA
Acide chlorhydrique	HCl (36.5-38%)	SIGMA-ALDRICH
Acide nitrique	HNO ₃ (65%)	RIEDEL-DEHAËN
Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl	ALDRICH
Acétate d'ammonium	C ₂ H ₇ NO ₂	BIOCHEM
Nitrates de lanthane (III) hexahydraté	La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	CARLO ERBA
Nitrate de cobalt (II) hexahydraté	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	FLUKA AG
Nitrate de nickel (II) hexahydraté	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	CARLO ERBA

Partie expérimentale

II.2 Appareils et instruments analytiques

- Les pesées sont effectuées à l'aide d'une balance analytique électronique de type OHAUS.
- Pour former l'émulsion, un homogénéiseur de type Vortex fonctionnant à 2500 tours/min est employé.
- L'agitation est réalisée à l'aide d'un agitateur mécanique équipé d'une plateforme agitatrice de type HAIER.
- Les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre équipé d'une électrode combinée de type Adwa.
- Pour séparer la phase aqueuse (phase d'épuration) de la phase organique après l'extraction, une centrifugeuse de type SIGMA est utilisée.
- Des micropipettes de (20-200 μL et 100-1000 μL).
- Verreries ordinaires (erlenmeyers, béchers, entonnoirs, ...) et verreries de mesure (pipettes jaugées et graduées, fioles jaugées, ...).
- Un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) de type Perkin Elmer PinAAcle 900H a été utilisé pour analyser les ions métalliques du cobalt (II) et nickel (II).
- Les spectres visibles ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible de type Lambda 80 SPECORD@210plus fourni par Analytik Jena. Cet appareil a été utilisé pour doser le lanthane (III).
Le dosage de ces métaux a été effectué au sein de notre laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP).

II.3 Préparation des produits

II.3.1 Préparation d'une solution de nitrate de lanthane à 300 ppm :

Dans une fiole jaugée de 1L, on introduit 0,9349g du lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (433,02g/mol). Après, on ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

II.3.2 Préparation d'une solution de Nitrate de Nickel (II) à 300 ppm :

Dans une fiole jaugée de 100 ml, une quantité de 0,1486 g de nitrate de Nickel (II) hexa-hydraté (290,703 g/mol) de couleur verte dissoute dans la petite quantité possible d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

Partie expérimentale

II.3.3 Préparation d'une solution de Nitrate de Cobalt (II) à 300 ppm :

Dans une fiole jaugée de 100 ml, une quantité de 0,1481 g de nitrate de Cobalt (II) hexa-hydraté (291,03 g/mol) de couleur rouge dissoute dans la petite quantité possible d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

II.3.4 Préparation de la solution d'Arsenazo (III) à 10^{-3} M :

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire la masse 0,082 g d'Arsenazo (III) disodique, la dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge pour avoir une solution de concentration 10^{-3} M.

II.3.5 Préparation d'une solution tampon à pH = 3,3 :

Dans un bécher, on introduit 19,2866 g d'acétate d'ammonium, la dissoudre dans 125mL d'eau distillée, on agite vigoureusement et on verse dessus de l'acide chlorhydrique commerciale (36.5-38%) goutte à goutte jusqu'à avoir le pH désiré.

II.4 Dosage des solutions

- ❖ Le dosage des cations métallique Nickel (II) et Cobalt (II) avant et après extraction est effectuée par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) à des concentrations dans l'intervalle de 0,4 à 20 ppm et 0,22-15ppm avec des longueurs d'onde de 341,48 et 241.16 nm respectivement pour le Nickel et le Cobalt.
- ❖ Le dosage des ions lanthane(III) est réalisé en utilisant l'indicateur Arsenazo(III). C'est une réaction très rapide pour former un complexe [Az(III)-La] de couleur mauve. L'absorbance de ce complexe est suivie à la longueur d'onde caractéristique de 660 nm. Des concentrations de La(III) ont été préparées pour établir la courbe d'étalonnage. La mesure de l'absorbance de ces solutions est effectuée selon les conditions opératoires suivantes :
 - ✓ A l'aide d'une pipette, on prélève 2 mL d'une solution tampon à pH=3,3.
 - ✓ A l'aide d'une micro-pipette, on prélève 100 μ L de solution de lanthane à analyser.
 - ✓ A l'aide d'une micropipette, on prélève 100 μ L de la solution d'Arzenazo(III).

Remarque :

Pour la référence, les mêmes quantités des solutions d'Arzenazo(III) et de tampon (pH = 3,3) sont introduits dans un tube à essai, mais la solution de lanthane est remplacée par de l'eau distillée.

III Préparation de la membrane liquide émulsionnée

III.1 Préparation de l'émulsion eau dans l'huile (E/H)

La membrane est constituée des éléments suivants : une phase organique utilisée lors de l'extraction, composée d'un extractant "Aliquat 336" et d'un tensioactif non ionique biodégradable "Span80", dissous dans un diluant "Hexane", avec une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique.

L'émulsion primaire est préparée par émulsification de la phase de stripping (phase interne) avec la phase organique membranaire avec une agitation modérée en utilisant le Vortex durant un temps approprié.

III.2 Procédure d'extraction

La phase émulsionnée préparée est mise en contact avec la solution d'alimentation initiale, qui contient le métal. L'ensemble est ensuite agité à l'aide d'un agitateur à plateforme, à une vitesse de 220 tr/min, pendant une durée appropriée.

Lorsque la phase émulsionnée entre en contact avec la phase d'épuration, les complexes formés entre le métal et l'extractant se diffusent à travers la membrane liquide, au niveau de l'interface qui contient des gouttelettes internes. Cela permet la réaction de ré-extraction, où le métal est pré-concentré dans la phase d'épuration et l'extractant est régénéré (figure 16). Une fois l'extraction terminée, la solution métallique est séparée en utilisant une ampoule à décantation. Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante.

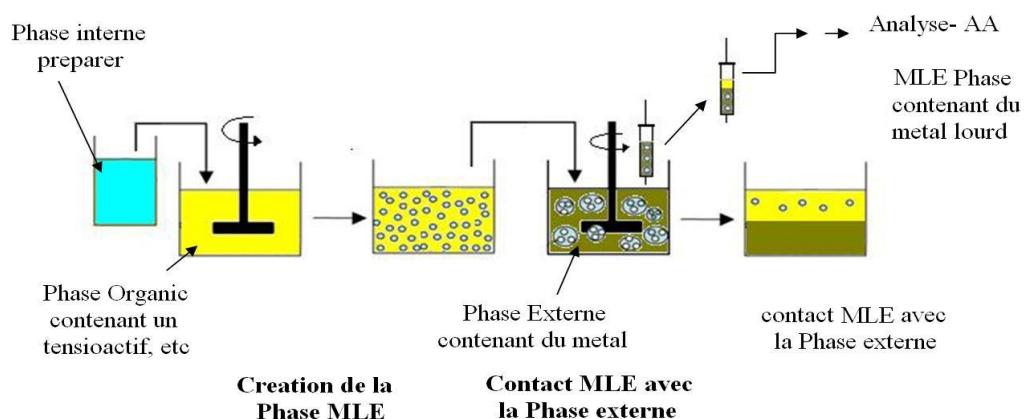


Figure 16: Procédure d'extraction par MLE.

III.3 Réponse analytique

La réponse analytique est exprimée en fonction du rendement d'extraction des ions (R), présenté en pourcentage (%), et défini selon l'équation suivante :

Partie expérimentale

$$R = [C_i - C_f / C_i] \times 100 \quad (4)$$

Où :

C_i : concentration initiale du M^{X+} dans la phase d'alimentation.

C_f : concentration finale du M^{X+} dans la phase d'alimentation.

IV Détermination des conditions optimales de l'extraction

IV.1 Effet de la concentration d'extractant

Au départ, la concentration du tensioactif (Span 80) était fixée à 1% m/m, tandis que la concentration de l'extractant (Aliquat 336) était variée de 0,1% à 2,5% m/m dissout dans 7,5 ml d'hexane. Ensuite, 4,5 ml d'hydroxyde de sodium (0,5M) ont été ajoutés progressivement sous agitation à 1800 tours par minute pendant 20 minutes. Par la suite, l'extraction a été réalisée en agitant 62,5 ml de la solution d'alimentation contenant le métal à 220 tours par minute pendant une durée appropriée.

IV.2 Effet de la concentration du tensionactif

L'étude vise à examiner l'influence de la concentration de Span 80. Pour ce faire, les expériences sont réalisées en variant la concentration de Span 80. Nous avons pris les concentrations suivantes: 0,2%; 0,5%; 1%; 1,5%; 2% et 3% (m/m). La concentration de l'Aliquat 336 est égale à 1,5% (m/m), la vitesse d'agitation égale à 220 tpm

La membrane liquide est formulée à partir d'hexane comme solvant. Les autres conditions restent constantes.

IV.3 Effet du temps d'émulsification

L'influence du temps d'émulsification sur le rendement d'extraction des ions métalliques, en utilisant le Span80 comme tensioactif a été étudié pour différents temps allant de 5 à 40 minutes. Les autres conditions ont été maintenues conformément aux résultats des expériences précédentes.

IV.4 Effet de la vitesse d'émulsification

L'agitation joue un rôle crucial dans la formation et la réduction de la taille des gouttelettes dans l'émulsion. A cet effet, nous avons varié la vitesse d'agitation de 600 à 2500 tpm. Les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus selon les optimisations effectuées précédemment.

Partie expérimentale

IV.5 Effet de la nature de la phase d'épuration

Lors de cette expérience, une membrane liquide émulsionnée a été préparée en utilisant 1.5% d'Aliquat336 et 1.5% de Span80 dans 7,5 ml d'hexane. Différentes solutions d'épuration, telles que l'hydroxyde de sodium, l'acide chlorhydrique et le chlorure d'ammonium à une concentration de 0,5 M, ont été utilisées. Les autres conditions expérimentales ont été maintenues constantes.

IV.6 Effet de la concentration de la phase d'épuration

Les expérimentations ont été effectuées dans les mêmes conditions mentionnées précédemment en variant la concentration de la phase interne de 0,25 à 5 M. Les autres conditions sont fixes.

IV.7 Effet du pH de la solution métallique

Le pH de la solution métallique a un effet significatif sur l'extraction par membrane liquide émulsionnée. Les expériences visant à étudier l'effet du pH de la solution métallique (La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+}) au dessous de leurs pH de précipitation. L'ajustement du pH est fait par l'ajout de l'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium. Les paramètres opératoires employés sont identiques à ceux utilisés précédemment.

IV.8 Effet du temps de contact

Pour examiner l'influence du temps de contact sur l'extraction par MLE, nous avons varié différents temps allant de 5 à 50 min d'agitation. Les autres conditions sont restées constantes.

Résultats et discussions

I Introduction

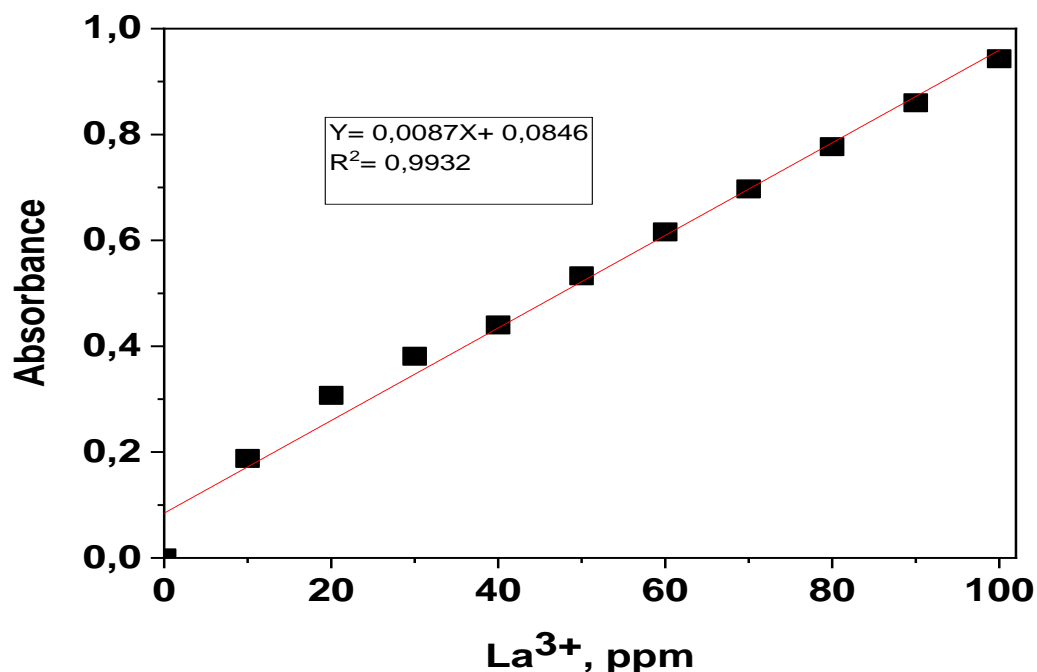
Ce travail est porté sur l'étude de l'extraction de mélange contenant trois cations métalliques qui sont le La(III), le Ni(II) et le Co(II), à partir des solutions aqueuses de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La concentration de mélange traité est égale à 100 ppm.

Le procédé d'extraction a été effectué en utilisant la technique de membrane liquide émulsionnée, avec Aliquat336 comme extractant et le Span80 comme tensioactif biodégradable. La quantification du Ni(II) et du Co(II) a été réalisée à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (SAA), tandis que la quantification du La(III) a été effectuée par spectrophotométrie UV/visible en utilisant l'Arsénazo (III) comme complexant.

II Les courbes d'étalonnage

II.1 La courbe d'étalonnage du lanthane

Afin d'établir la courbe d'étalonnage, plusieurs concentrations de La (III) ont été préparées. La quantification du La (III) a été réalisée en utilisant la technique de spectrophotométrie d'absorption visible. Les résultats obtenus de dosage sont représentés dans la figure (17) :



Résultats et discussions

Figure 17: courbe d'étalonnage du lanthane.

On considère que la courbe d'étalonnage du lanthane est linéaire dans l'intervalle de concentrations choisies. Donc, la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

$$A \text{ comme équation } A = 0,0087x + 0,0846 \quad (5)$$

$$R^2 = 0,9932.$$

II.2 La courbe d'étalonnage du nickel

On prépare une solution de 20 ppm à partir de sel du nickel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, les autres solutions de concentrations inférieures sont préparées par une dilution de solution mère de (20 ppm). Les analyses sont réalisées en utilisant la technique de SAA à une longueur d'onde de 341,48 nm.

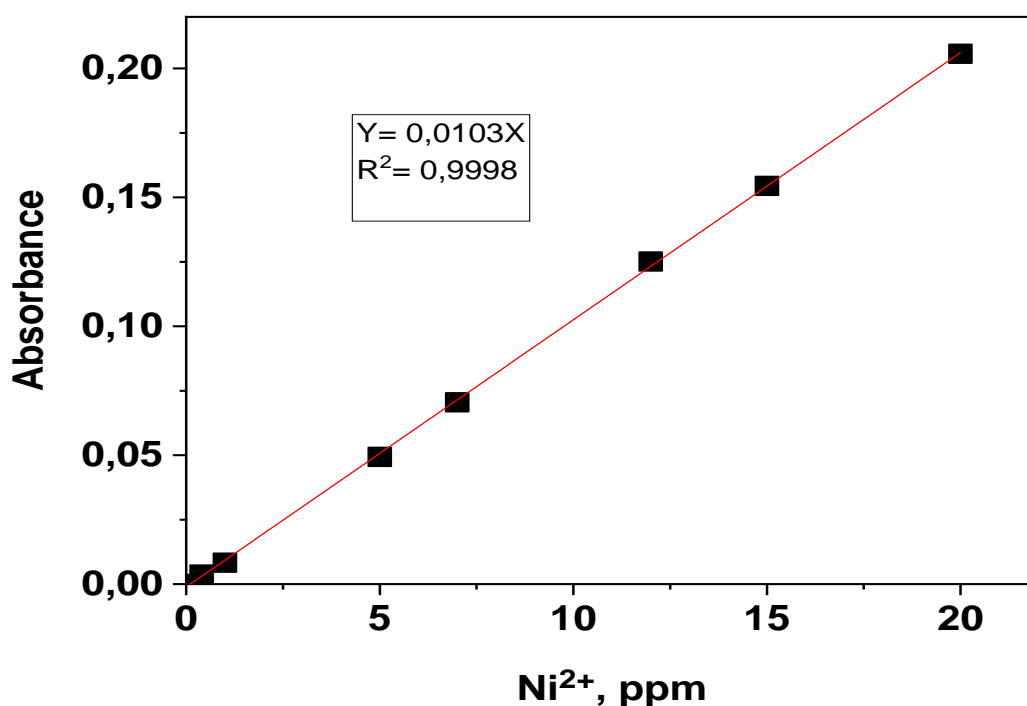


Figure 18: courbe d'étalonnage du nickel.

La courbe obtenue est une droite passant par l'origine, établissant ainsi une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration du nickel.

A comme équation :

Résultats et discussions

$$A(\%) = 0.0103 [\text{Ni}^{2+}] \quad (6) \quad \text{avec} \quad R^2 = 0.9998$$

De l'équation (6) on peut déterminer une expression qui nous a permis de calculer les concentrations situées dans l'intervalle (0,4 – 20) ppm, cette équation est la suivante :

$$\text{Ni}^{2+} = \frac{A(\%)}{0,0103} \quad (7)$$

II.3 La courbe d'étalonnage du cobalt

On prépare une solution de 15 ppm à partir de sel du cobalt $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, les autres solutions de concentrations inférieures sont préparées par une dilution de solution mère de 15 ppm. Les analyses sont réalisées en utilisant la technique de SAA à une longueur d'onde de 216,51 nm.

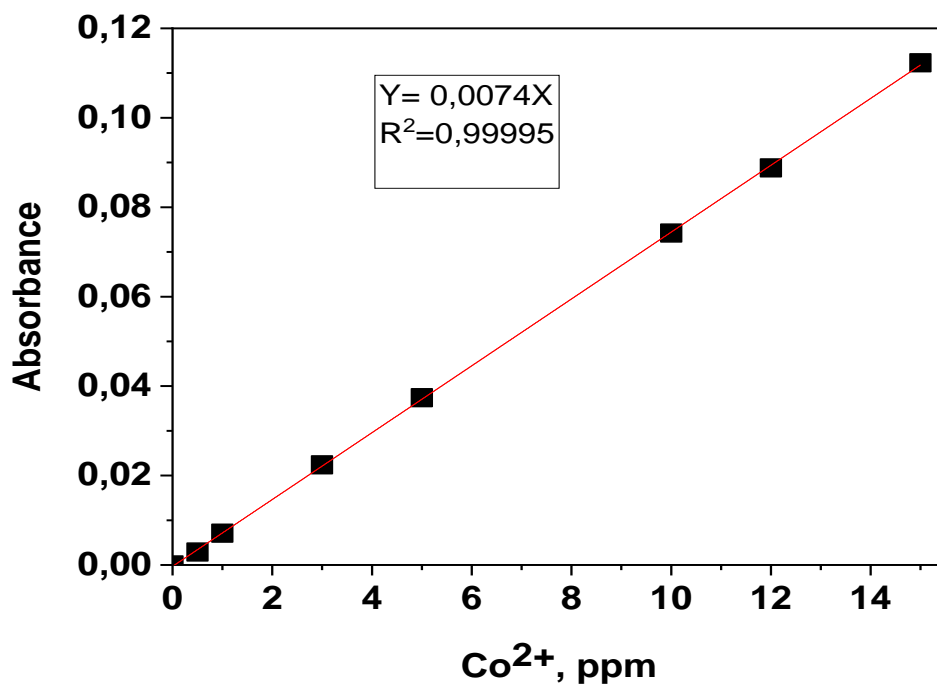


Figure 19: courbe d'étalonnage du cobalt.

La courbe établit une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration, formant ainsi une droite passant par l'origine.

A comme équation :

$$A(\%) = 0.0074[\text{Co}^{2+}] \quad (8) \quad \text{avec} \quad R^2 = 0.99995$$

Résultats et discussions

À partir de l'équation (8), il est possible de déduire une expression permettant de calculer les concentrations se situant dans l'intervalle de (0,22 - 15) ppm. Cette expression est la suivante :

$$Co^{2+} = \frac{A(\%)}{0,0074} \quad (9)$$

III Etude de la séparation de lanthane(III) du mélange (cobalt(II) et nickel(II)) par la technique de membrane liquide émulsionnée.

Cette étape vise à examiner les résultats de l'extraction des ions de La(III), Ni(II) et Co (II) à partir de leur mélange équimolaire par la technique de la MLE.

III.1 Effet de la concentration d'extractant

Le transporteur ou l'extractant joue un rôle essentiel dans le processus d'extraction par membrane liquide émulsionnée. Il facilite le transport des espèces métalliques à travers la membrane en formant des complexes avec elles. Cela favorise le transfert des espèces de la phase d'alimentation vers la phase interne [30]. Cependant, la présence de l'extractant peut également avoir un impact sur la stabilité de l'émulsion. Par conséquent, le choix et la concentration de l'extractant sont des facteurs clés à prendre en compte pour optimiser l'efficacité de l'extraction par membrane liquide émulsionnée.

Pour cela, on a fait varier la concentration d'Aliquat 336 dans l'intervalle de 0,1 à 2,5(% m/m), où la concentration de Span 80 a été fixée à 1% m/m. Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante. Les résultats sont représentés dans la figure (20):

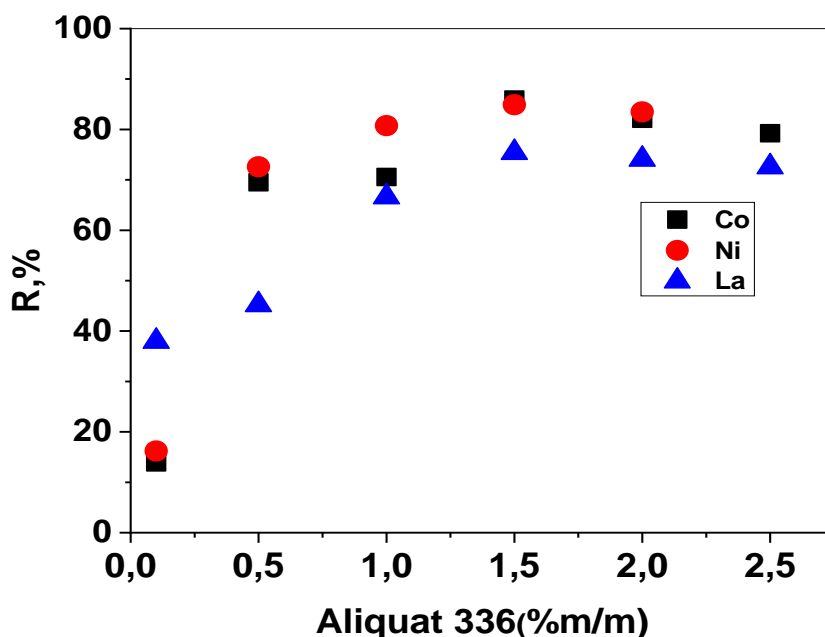


Figure 20: Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} .

On constate d'après les expériences d'extraction des ions métalliques à partir de leur mélange équimolaire à un pH initial de 5,05, que les rendements d'extraction augmentent jusqu'à une concentration en extractant de 1,5% m/m puis ils diminuent légèrement (Figure 20). Ils sont de 74,86%, 85,57%, 86,91% respectivement pour lanthane, cobalt et nickel.

Comme prévu, l'augmentation de la concentration de l'extractant dans la membrane liquide entraîne une augmentation du nombre de complexes entre les ions métalliques et l'extractant, ce qui favorise le taux de transfert [31]. Cependant, à des concentrations d'extractant plus élevées, des molécules d'eau seront d'avantage transportées vers la phase interne, entraînant un gonflement accru de l'émulsion, une dilution de la phase interne aqueuse et une réduction de la stabilité de MLE. Des résultats similaires ont été rapportés par HACHEMAOUI et al dans la séparation de Nickel et Cobalt [32]. Ceci a justifié le choix de l'extractant Aliquat336. En conclusion, les ions de La(II), Ni(II) et Co(II) ont été extraits à une concentration en Aliquat336 égale à 1,5% (m/m).

III.2 Effet de la concentration du tensioactif

La Balance Lipophile Hydrophile (BLH) d'un tensioactif détermine le type d'émulsion produite. Les tensioactifs ayant un faible BLH, de 1 à 10, ont une solubilité plus élevée dans l'huile que dans l'eau, ce qui donne des émulsions eau-dans-huile (E/H). En revanche, lorsque le BLH se situe entre 10 et 20, le tensioactif présente une solubilité plus élevée dans l'eau et produit une émulsion huile-dans-eau (H/E) [21]. Dans un système d'extraction par membrane liquide (MLE), l'émulsifiant ajouté en tant que tensioactif dans la membrane liquide affecte non seulement la stabilité de la membrane, mais aussi le gonflement de l'émulsion et la cinétique d'extraction du soluté ciblé [33]. Le Span 80 qui a un BLH de 4,3 est l'émulsifiant le plus couramment utilisé pour l'extraction des métaux lourds et d'autres substances provenant de solutions aqueuses et l'effet de sa concentration affiche la même tendance malgré les différences dans les compositions [34].

Dans ce présent travail, l'émulsion est préparée d'une façon identique à l'expérience précédente, en travaillant dans les mêmes conditions opératoires et en tenant compte du paramètre optimisé et en variant pour cette expérience uniquement la concentration de tensioactif Span80. Nous avons pris les concentrations suivantes: 0,2%; 0,5%; 1%; 1,5%, 2% et 3% (m/m). Les résultats de cette expérience sont représentés dans la figure (21) :

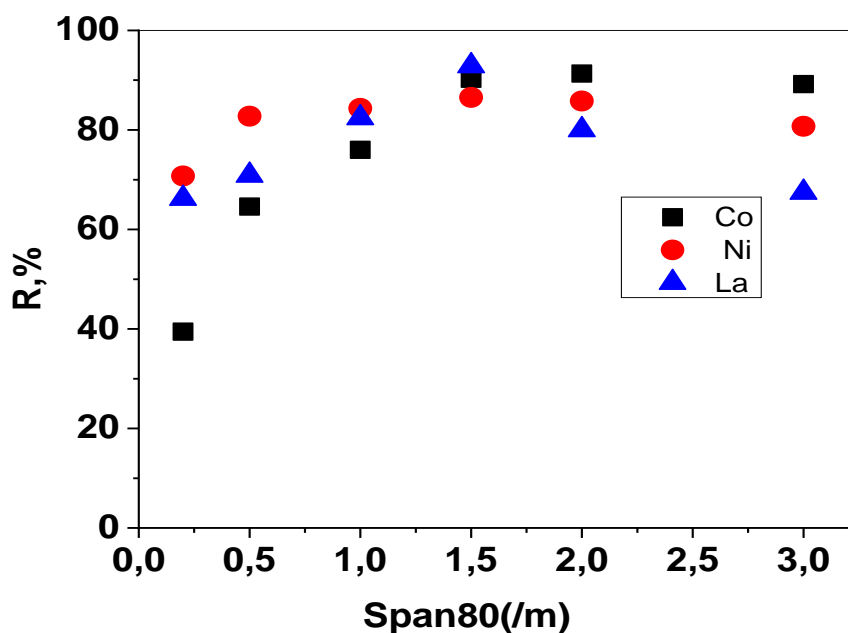


Figure 21: Effet de la concentration de tensioactif sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} .

Les résultats donnés dans la figure (21) montrent que les rendements d'extractions évoluent avec la concentration du tensioactif. Au-delà de certaines concentrations en Span80, les rendements d'extractions des ions métalliques diminuent lentement. Comme le montre la figure (21), l'efficacité de l'extraction augmente à 92,86% pour le La et 90,65% pour le Co, 86,78% pour Ni à une concentration d'émulsifiant de 1,5 % (m/m)

On constate que l'augmentation de la concentration de Span80 dans la phase organique, de 0,2 à 1,5% (m/m), entraîne une amélioration significative de la stabilité des émulsions eau-dans-huile (E/H). Le tensioactif Span 80 réduit la tension superficielle entre les phases, ce qui permet la formation de gouttelettes d'émulsion plus petites et plus stables et par conséquent augmente la surface de contact [23]. Cependant, l'augmentation significative de la concentration du tensioactif présente deux inconvénients majeurs. Tout d'abord, il devient plus difficile de rompre l'émulsion à la fin de l'opération. Deuxièmement, une résistance importante de transfert du soluté à extraire [31]. Par conséquent, la quantité de tensioactif doit être minimale pour ne pas perturber la cinétique d'extraction, et en même temps être suffisante pour stabiliser les émulsions E/H. Dans toutes les autres expérimentations, nous avons opté pour un pourcentage massique constant de 1,5% de tensioactif dans la membrane liquide.

III.3 Effet du temps d'émulsification

Le temps d'émulsification représente la durée nécessaire à la formation d'une émulsion stable, est importante car il permet la diffusion de la phase aqueuse interne au sein de la phase organique [35].

Les expérimentations sont effectuées dans les mêmes conditions mentionnées précédemment en utilisant une concentration en tensioactif de 1,5% (en masse) et en variant le temps d'émulsification de 5 à 40 minutes. L'effet du temps d'émulsification sur la stabilité de l'émulsion est présenté sur la Figure (22) :

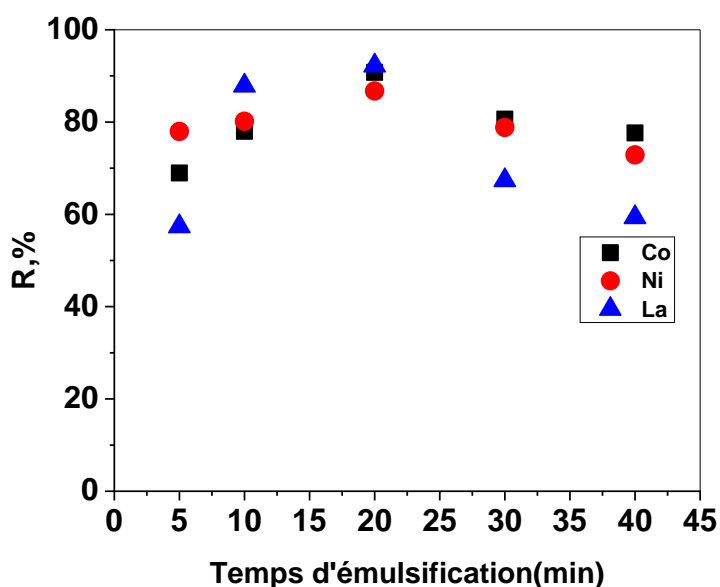


Figure 22: Effet du temps d'émulsification sur l'extraction des ions La³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺.

Vitesse d'émulsification = 1800rpm

Les résultats présentés dans la figure (22) montrent qu'une durée d'émulsification insuffisante (<20 minutes) entraîne une fuite importante et une faible stabilité de l'émulsion en raison d'une grande taille de gouttelette, favorisant ainsi le phénomène de coalescence. Comme le montre la figure 22, les taux d'extraction et d'élimination les plus élevés pour La³⁺ étaient de 92,86%, pour Co²⁺ étaient de 90,65%, tandis que pour Ni²⁺ ils étaient de 86,78%. Lorsque le temps d'agitation dépasse 20 minutes, la stabilité de l'émulsion diminue.

Selon la littérature, la durée d'émulsification ne doit pas être trop longue ni trop courte. Un temps d'émulsification rapide produit des gouttelettes d'émulsion de grande taille, ce qui favorise la coalescence des gouttelettes. Lorsque la durée d'émulsification est excessivement longue, cela provoque la rupture de la membrane en raison de l'exposition accrue des

Résultats et discussions

gouttelettes de la phase interne à des taux de cisaillement élevés, ce qui augmente le taux de transfert d'eau vers la phase interne et induit la rupture de la membrane [35]. Par conséquent, il est nécessaire de choisir une durée d'émulsification adéquate pour obtenir une émulsion stable.

III.4 Effet de la vitesse d'émulsification

La vitesse d'émulsification, réalisée à l'aide d'un homogénéisateur, joue un rôle essentiel dans la stabilité de l'émulsion et l'ensemble du processus d'extraction. La stabilité de l'émulsion revêt une importance cruciale dans le système MLE, car une stabilité insuffisante entraîne la dégradation de l'émulsion, tandis qu'une stabilité excessive rend difficile sa décomposition. Afin d'atteindre ces objectifs, la vitesse d'émulsification a été étudiée à des vitesses de 600, 1000, 1250, 1800 et 2500 tpm.

Les résultats des expériences de l'influence de la vitesse d'agitation sur la formation d'émulsion, sont portés dans la figure (23) :

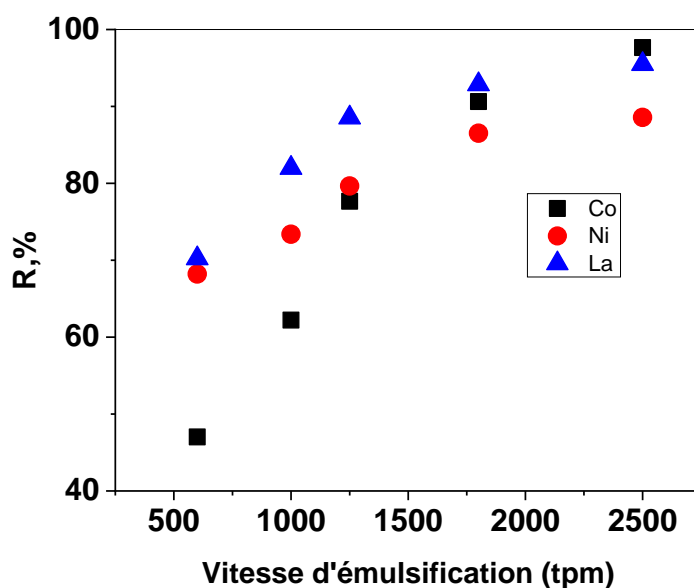


Figure 23: Effet de la vitesse d'émulsification sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} .

Les résultats présentés dans la figure 23 indiquent que l'augmentation de la vitesse d'émulsification de 600 à 2500 tpm augmente la stabilité de l'émulsion, avec une efficacité de séparation maximale d'environ 95,48 %, 97,65 % et 88,57 % pour les ions La, Co et Ni respectivement pour une vitesse d'émulsification égale à 2500tpm. Cela est dû à la formation relative de grosses gouttelettes qui deviendraient plus petites avec un temps d'émulsification plus long. On s'attendait à ce que lorsque ces gouttelettes deviennent plus petites, elles

Résultats et discussions

prennent beaucoup plus de temps à se coalescer, créant une plus grande surface et conduisant à une récupération plus élevée des ions métalliques. Effectivement, une vitesse d'émulsification efficace entraînera une bonne dispersion des gouttelettes de la phase interne dans la membrane, ce qui contribue à assurer une stabilité optimale de l'émulsion.

III.5 Effet de la nature de la phase d'épuration

La nature spécifique de la phase interne exerce un impact significatif sur la stabilité de l'émulsion dans le processus de la MLE où la résistance de l'émulsion était affectée par les types de phases internes. En effet, le choix de la solution d'épuration appropriée dépend de la nature de l'agent extractant et de son mécanisme d'extraction. Selon le soluté à extraire, des acides ou des bases peuvent être utilisés comme phase d'épuration dans le processus de MLE. Dans cette étude, nous sommes intéressés à travailler avec trois solutions aqueuses, telles que l'hydroxyde de sodium, l'acide nitrique et le chlorure d'ammonium à une concentration de 2 M. Les autres conditions ont été maintenu constant. Les résultats sont donnés par la figure (24) :

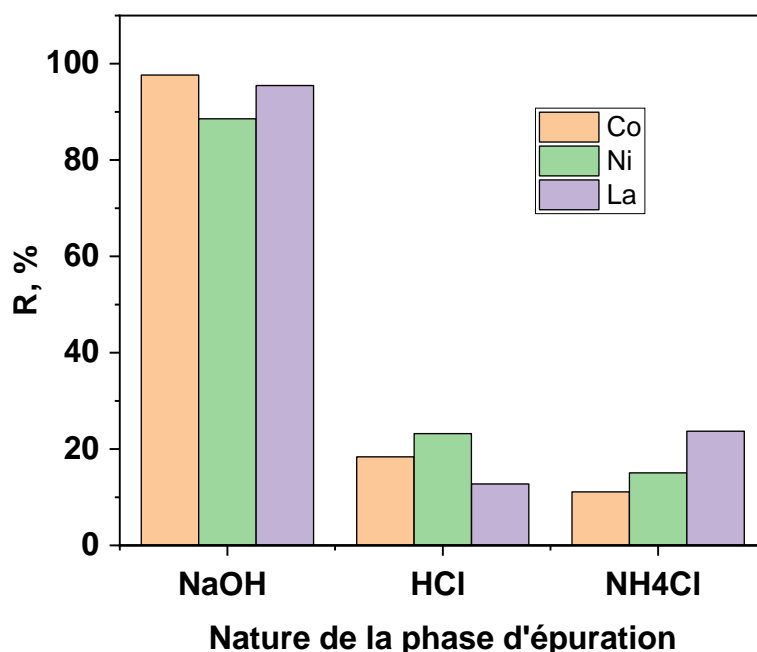


Figure 24: Effet de la nature de la phase d'épuration sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} .

D'après la figure (24) la solution de soude (hydroxyde de sodium) en tant que solution d'épuration a montré le rendement d'extraction le plus élevé par rapport à l'acide chlorhydrique et au chlorure d'ammonium. Cela s'explique par le mécanisme d'extraction

impliqué, qui dépend de la formation du complexe extractant-métal dans la membrane liquide. Par conséquent, la solution de soude a été choisie comme le meilleur agent d'épuration.

III.6 Effet de la concentration de la phase d'épuration

L'étape d'extraction dans le processus de membrane liquide émulsionnée nécessite une étape de dé-extraction simultanée à l'interface entre la membrane et la solution d'épuration. Pendant cette étape, l'agent extractant est régénéré et le métal est piégé [21]. La capacité de la membrane à extraire le métal est limitée; par la concentration de la phase interne.. Pour étudier cet effet, nous avons varié uniquement la concentration en base (NaOH) de la phase interne. Les valeurs prises sont : 0,25N ; 0,5N ; 1N ; 2N, 3N et 5N.

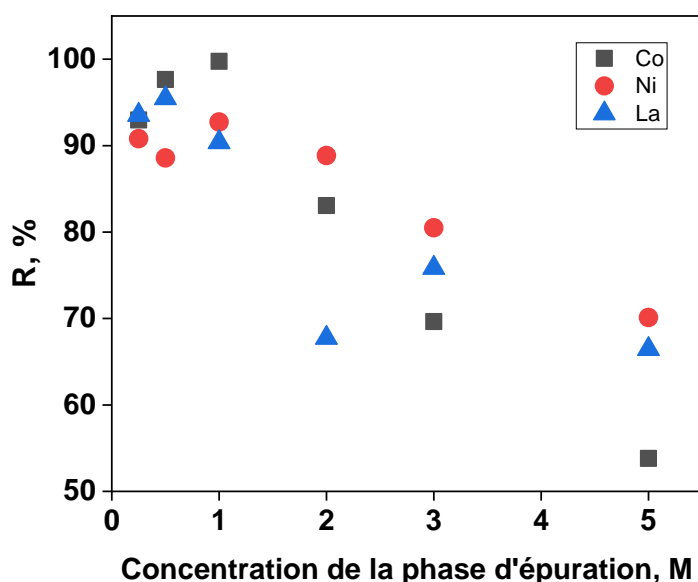


Figure 25: Effet de concentration de la phase d'épuration sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} .

Comme illustré dans la figure 25, lorsque la concentration en hydroxyde de sodium passe de 0,25 à 1M, le taux de transport des ions métalliques augmente. Après cette concentration, le rendement d'extraction chute de 90,38 %, 92,74 % et 99,76 % à une concentration de 1 M à 66,45 %, 53,81 % et 70,11 % à une concentration de 5 M pour les ions La^{3+} , Ni^{2+} et Co^{2+} respectivement.

Ce phénomène est dû à la réaction entre l'hydroxyde de sodium et le Span80, qui réduit partiellement les propriétés tensioactives et déstabilise donc les globules de l'émulsion. De plus, le gonflement de l'émulsion augmente avec l'augmentation de la basicité des

Résultats et discussions

gouttelettes de la phase interne en raison d'une différence accrue de pression osmotique entre les phases d'alimentation et épuration [36]. Ainsi, la meilleure concentration de la phase aqueuse interne en hydroxyde de sodium est 1 N

III.7 Effet du pH de la solution métallique

Le pH de la phase externe joue un rôle crucial dans l'extraction de solutés, notamment dans le mécanisme de transport des ions métalliques. Cependant, il est important de noter que l'effet du pH peut varier en fonction du métal spécifique et de l'agent extractant utilisé. En général, l'augmentation du pH peut entraîner une diminution de l'efficacité d'extraction en raison de la formation de complexes moins stables ou de la déprotonation des agents extractants. D'autre part, des pH très bas ou très élevés peuvent également avoir un impact négatif sur la stabilité de l'émulsion, ce qui peut entraîner une diminution de l'efficacité globale d'extraction. L'évolution du rendement d'extraction des ions La(III), Co(II) et Ni(II) en fonction de leur pH initial, est donnée par la figure (26) :

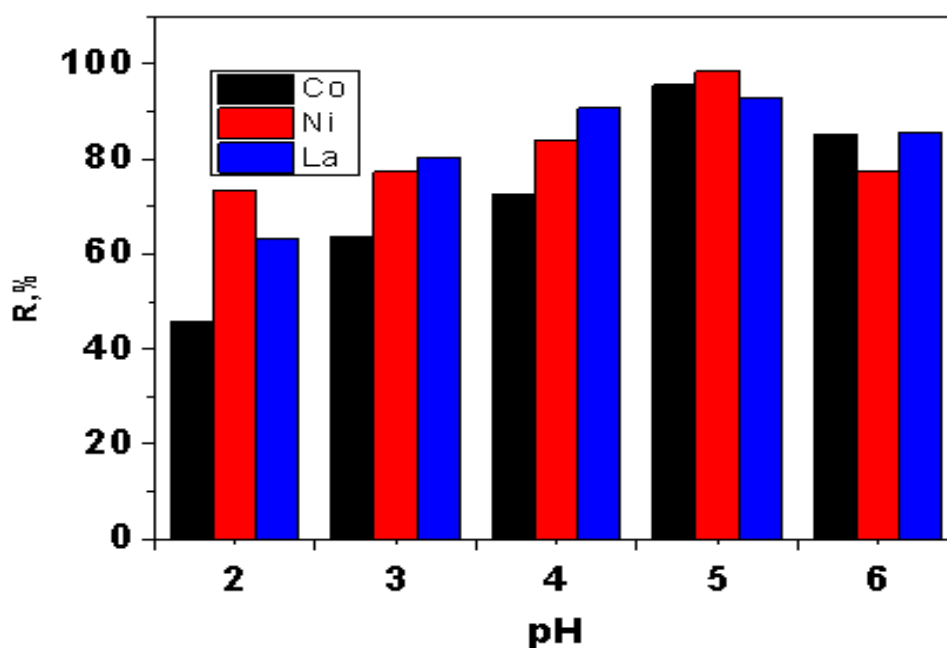


Figure 26: Effet du pH sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} .

De cette dernière, on constate qu'en augmentant le pH initial de l'alimentation de 2 à 5, l'extraction a augmenté, atteignant un maximum à pH=5 (figure (26)). Cela est dû à la nature de l'agent extracteur, qui forme davantage de complexes dans cette plage de pH. Cependant, au-delà de cette valeur, le rendement d'extraction diminue car l'Aliquat336, utilisé

Résultats et discussions

comme transporteur, peut être affecté par les ions hydroniums en perturbant leur paire d'ions de l'amine quaternaire. De plus, l'étude de la prédominance des espèces d'ions lanthane, nickel et cobalt en fonction du pH à l'aide du logiciel Cheaqs Pro. (Équilibre chimique dans systèmes aquatiques, version P2013.1) a montré que la majorité des fractions d'espèces sous forme libre sont obtenues et se présentent sous leur forme libre (La^{3+} , Ni^{2+} et Co^{2+}) dans les milieux aqueux jusqu'à un pH de 7,5. Au-delà de ce dernier, ces ions se précipitent [2].

Des travaux antérieurs portant sur l'extraction du cobalt par l'extractant PC-88A en utilisant la technique de membrane liquide émulsionnée, ont montré que le rendement d'extraction augmente initialement et diminue quand le pH du milieu aqueux augmente à 7. L'extraction atteint son maximum à un pH égal à 5 [37].

III.8 Effet du temps de contact

Dans le processus de MLE, le temps de contact est un facteur important dans l'extraction par membrane liquide émulsionnée. Il représente la durée pendant laquelle la phase à extraire est en contact avec la membrane liquide. Ce paramètre dépend de différents facteurs, tels que la nature des composés cibles, les caractéristiques de la membrane liquide utilisée, les conditions opératoires (agitation, pH, etc.) et les propriétés physico-chimiques des phases impliquées.

Dans cette étude nous avons varié le temps de contact de 5 jusqu'à 50 mn. La figure 27 suivante montre les rendements d'extractions de cet effet.

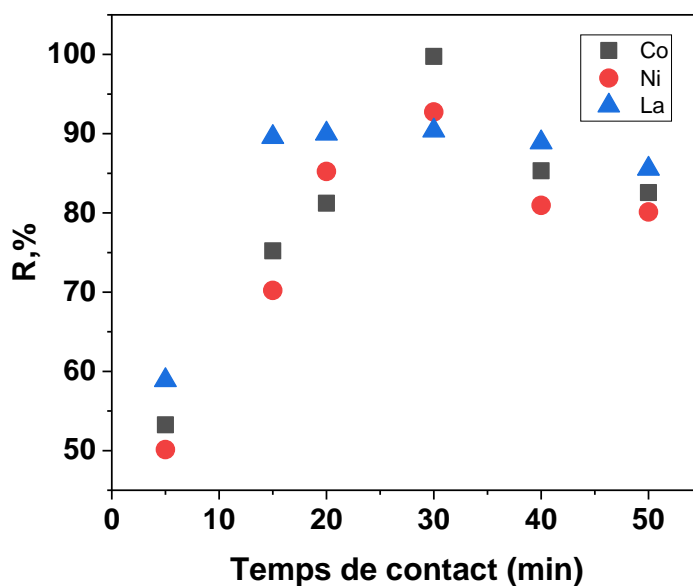


Figure 27: Effet du temps de contact sur l'extraction des ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} .

Résultats et discussions

Le temps de contact, joue un rôle crucial dans le processus par membrane liquide émulsionnée. Les résultats obtenus pour les ions La^{3+} , Co^{2+} et Ni^{2+} ont démontré qu'à une vitesse de mélange de 220 tr/min, les taux d'extraction ont atteint respectivement 90,38 %, pour La^{3+} , et 99,76% pour Co^{2+} , et 92,74 % pour Ni^{2+} en 30 minutes. Ces taux élevés d'extraction sont dus à un temps de mélange suffisant, qui permet la formation de complexes porteurs de contaminants favorisant le transport des trois contaminants depuis la phase d'alimentation vers la phase interne. Une durée de contact plus longue favorise la migration accrue de la solution interne vers la phase externe, ce qui provoque la rupture de l'émulsion. En revanche, une durée de contact trop courte entraîne la coalescence de l'émulsion. Cependant, pour augmenter le transfert de masse des contaminants de la phase externe vers la phase organique, il est nécessaire de choisir un temps de mélange approprié.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude est consacré autour de l'optimisation des conditions opératoires de l'extraction des ions de lanthane(III), nickel(II) et cobalt(II) à partir d'un mélange équimolaire synthétique avec les ions nitrates par l'extractant Aliquat336, et ce en utilisant la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE). Cette dernière s'est révélée être une méthode de séparation fiable et efficace, permettant d'éliminer complètement les polluants émergents.

Le dosage a été optimisé au moyen de la spectrophotométrie d'absorption Visible. L'Arsenazo (III) a formé avec les ions de La(III) un complexe stable qui absorbe à une longueur d'onde égale à 660 nm. La quantification du Ni(II) et du Co(II) a été réalisée à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (SAA). La courbe d'étalonnage a été optimisée et le domaine de linéarité de Beer-Lambert a été déterminé.

Les paramètres expérimentaux optimisés sont les suivants : concentration d'extractant concentration du tensioactif, vitesse d'agitation d'émulsification, temps d'agitation d'émulsification, nature et concentration de la phase interne, temps de contact.

Ce travail nous a permis de déceler, les meilleures conditions de fonctionnement de ce processus : une concentration de l'Aliquat 336 à 1,5% en poids, , un tensioactif Span80 à une concentration de 1,5 % en poids dans la membrane liquide, une solution de soude à 1 M comme solution de récupération, une vitesse d'agitation de 220 tr/min pendant 30 minutes et un pH de la solution de la phase d'alimentation égal à 5.

Les rendements d'extraction obtenus après 30 minutes de temps de contact sont environ 90,38% des ions de lanthane pouvaient être extraits de la phase aqueuse d'alimentation. Pour les ions de cobalt et de nickel, 99,76 % et 92,74 % respectivement pouvaient être éliminés de la phase aqueuse d'alimentation.

Les conditions de fonctionnement étaient acceptables à l'échelle industrielle car elles ne présentaient pas de pH excessif qui protège les installations, une température de séparation modérée (20°C) et une petite quantité de tensioactif non ionique biodégradable avec la possibilité de recyclage de la membrane liquide avec l'agent d'extraction, ce qui donne un processus respectueux de l'environnement.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Boulenouar, I., Synthèse des acides phosphonique et leurs application à l'extraction liquide-liquide des actinides et des lanthanides, 2016, Thèse de doctorat, Université Djillali de Libès Sidi Bel Abbès.
- [2] Sefrou, Z., Séparation des ions de lanthane(III) par la technique de point de trouble. Optimisation expérimentale et statistique, 2020, Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen.
- [3] Aoufi, B., Extraction et purification par nanofiltration et osmose inverse de métaux. Etude de la sélectivité, 2020, Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen.
- [4] Bendiaf, H., Fonctionnalisation d'une résine par un groupement phosphonique et application dans la rétention et la séparation des métaux Cd(II), La(III), Pr(III) et U(VI), 2019, Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen.
- [5] Guilpain, M., Procédés innovants pour la valorisation du nickel directement extrait de plantes hyperaccumulatrices, 2018, Thèse de doctorat, Université de Lorraine.
- [6] Othmer, K., Nickel-Nickel alloys-Nickel compounds, 2006, (5^{ème} ed) 88-132, Encyclopedia of chemical technology.
- [7] Institut d'Emission d'Outre-Mer., (2010), Nouvelle-Calédonie, Edition 2011.
- [8] Hoet, P., Nickel et composés, EMC –Toxicologie-Pathologie professionnelle 2007 ;16-004-A-10, 9p.
- [9] Djoudi, N., Conception, développement et mise au point d'un procédé hydrométallurgique de récupération du cobalt (II) issu de mines secondaires par précipitation , 2021, Thèse de doctorat, Université de Lorraine.
- [10] La Société Française de Radioprotection., Les isotopes radioactifs du cobalt dans l'environnement, BP 720-92265 Fontenay aux Roses Cedex France.

Références bibliographiques

- [11] Mallevalle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R. (1996), The emergence of membranes in waterandwaste water treatment. Water treatment Membranes Process, Chapitre1; McGraw-Hill: p10.
- [12] ZABAT, N., Complexation de métaux lourds par des hétéropolyanions lacunaires de type DAWSON : Extraction par membrane liquide émulsionnée, 2010, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [13] Chang S.H., (2016), Types of bulk liquid membrane and its membrane resistance in heavy metal removal and recovery from wastewater. Desalin. Water Treat, 57 (42), 19785–19793.
- [14] De Gyves, J., Rodríguez de San Miguel, E. (1999), Metal ion separations by supported liquid membranes. Ind. Eng. Chem. Res. 38 (6), 2182–2202.
- [15] Li N.N. (1968), Separating Hydrocarbons With Liquid Membranes, Google Patents.
- [16] Admawi H.K., Mohammed A.A. (2024), Simultaneous extraction of cadmium, nickel, and cobalt ions from acidic aqueous solutions by emulsion liquid membrane using sunflower-kerosene mixture as a diluent; breakage and mass transfer studies. Results in Surfaces and Interfaces 15 100216.
- [17] Raval A.R., Kohli H.P., Mahadwad O.K. (2022), A comprehensive review on green emulsion liquid membrane and its applicability towards the removal of contaminants from the aquatic streams, Water Air Soil Pollut, 233 (9) 379.
- [18] Mendil J., Alalou A., Mazouz H., Al-Dahhan M.H. (2024), Review of emulsion liquid membrane for heavy metals recovery from wastewater/water: Stability, efficiency, and optimization. Chem. Eng. Process Process Intensification, 196 109647.
- [19] Kislik V.S. (2010), Liquid Membrane: Principles & Application in Chemical Separation & Wastewater Treatment; Elsevier, p 165,368.
- [20] DAAS, A., Elimination de perturbateurs endocriniens, produits pharmaceutiques et colorants en milieu aqueux par une technique d'extraction avancée, 2014, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba.
- [21] Benyahia, N., Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé, 2015, Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen.
- [22] Chaouchi, S., Enlèvement des polluants émergents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée, 2015, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba.

Références bibliographiques

- [23] Laguel, S., Elimination de l'uranium et des terres rares par membrane liquide émulsionnée, 2020, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba.
- [24] The National Center for Optics and Photonics Education, an initiative of the Advanced Technological Education (ATE) program of the National Science Foundation << Basics of spectroscopie >> (2008).
- [25] Fundamentals de la Spectroscopie atomique: Hardware,(2016), Academic et institutionnel RESEARCH.
- [26] Ait Bouh, H, et Bounakhla, M., Validation interne des méthodes d'analyse par SAA et application sur les éléments (Cr, Pb, Fe, Zn Mn et Cu). LES TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE (2014).
- [27] Bouacherine, S., Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, 2013, Mémoire de magister, Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras.
- [28] Schmitt, M., Limage, S., Denoye, R., et Antoni, M. Effect of SPAN80 on the structure of emulsified aqueous suspensions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, (2016).
- [29] Ferrah, N., Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III), 2013, Thèse de doctorat Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen.
- [30] Laguel S., Samar M.H. (2024), Elimination of rare earth (neodymium (III)) from water by emulsion liquid membrane process using D2EHPA as a carrier in kerosene. Desalination and Water Treatment 317 , 100214
- [31] Kulkarni P.S., Mukhopadhyay S., Bellary M.P., Ghosh S.k., Studies on membrane stability and recovery of uranium (VI) from aqueous solutions using a liquid emulsion membrane process, Hydrometallurgy 64 (2002) 49–58.
- [32] Hachemaoui A., Belhamel K. (2017), Simultaneous extraction and separation of cobalt and nickel from chloride solution through emulsion liquid membrane using Cyanex 301 as extractant. International Journal of Mineral Processing, 161 (7-12).
- [33] Mohammed A.A., Selman H.M. (2018), Liquid surfactant membrane for lead separation from aqueous solution: studies on emulsion stability and extraction efficiency, J. Environ. Chem. Eng. 6 (6) 6923–6930.

Références bibliographiques

- [34] Zereshki S., Shokri A., Karimi A. (2021), Application of a green emulsion liquid membrane for removing copper from contaminated aqueous solution: extraction, stability, and breakage study using response surface methodology, *J. Mol. Liq.* 325 115251.
- [35] Hayder K., Admawi a.b., Ahmed A., Mohammed. (2024), Simultaneous extraction of cadmium, nickel, and cobalt ions from acidic aqueous solutions by emulsion liquid membrane using sunflower-kerosene mixture as a diluent; breakage and mass transfer studies. *Results in Surfaces and Interfaces* 15 100216.
- [36] Ahmad A.L., Kusumastuti A., Dereka C.J.C., Ooia B.S. (2011), Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization; *J.Chem. Eng.*171 (2011) 870– 882
- [37] Kumbasar A. (2009), Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant. *Sep. Sci. Technol.* 64,273–279

Résumé

Une étude a été réalisée pour examiner l'extraction de lanthane(III), nickel(II) et cobalt(II) à partir d'un mélange synthétique équimolaire, en utilisant la technique de la membrane liquide en émulsion (MLE). Cette technique a été réalisée en utilisant l'Aliquat 336 comme agent porteur d'ions liquide et un autre agent tensioactif(Span80) pour la formation de la membrane liquide, ainsi qu'une solution interne comme phase d'extraction. L'optimisation du processus de récupération de ces ions métalliques a été réalisée en étudiant l'influence des différents paramètres expérimentaux, en modifiant un paramètre à la fois. Les résultats ont montré que les ions de lanthane peuvent être extraits de la solution aqueuse initiale à 90.38%, Pour les ions de cobalt et de nickel, 99,76 % et 92,74 % respectivement. Les résultats sont prometteurs en termes d'efficacité, de stabilité et de biodégradabilité des principaux composants du système.

Mots clé : La(II), Co(II), Ni(II), MLE, Extraction

Abstract

A study was carried out to investigate the extraction of lanthanum(III), nickel(II) and cobalt(II) from a synthetic equimolar mixture, using the emulsion liquid membrane (ELM) technique. This technique was carried out using Aliquat 336 as the liquid ion carrier and another surfactant(Span80) for the formation of the liquid membrane, as well as an internal solution as the extraction phase. Optimization of the recovery process for these metal ions was carried out by studying the influence of the various experimental parameters, modifying one parameter at a time. The results showed that lanthanum ions could be extracted from the initial aqueous solution at 90.38%, for cobalt and nickel ions at 99,76 % and 92,74 % respectively. The results are promising in terms of efficiency, stability and biodegradability of the system's main components.

Key words: La(II), Co(II), Ni(II), ELM, Extraction

المخلص

من خليط صناعي متساوي الأقطاب باستخدام تقنية (II) والكوبالت (II) والنيكل (III) دراسة لفحص استخلاص اللانثانم كعامل حامل للأيونات السائلة ومخفض Aliquat 336 تم تنفيذ هذه التقنية باستخدام (MLE) المستحلب السائل الغشائي لتكوين الغشاء السائل، بالإضافة إلى محلول داخلي كمرحلة استخلاص. تم تحسين عملية استعادة (Span80) سطحي آخر هذه الأيونات المعدنية من خلال دراسة تأثير المعلمات التجريبية المختلفة، عن طريق تعديل معلمة واحدة في كل % وأيونات الكوبالت 95.48 مرة. أظهرت النتائج أنه يمكن استخلاص أيونات اللانثانم من المحلول المائي الأولي بنسبة % على التوالي. وكانت النتائج واعدة من حيث الفعالية والاستقرار وقابلية التحلل الحيوي 88.57 % و 97.65 والنيكل للمكونات الرئيسية للنظام.