



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

Beghdadi Sara et Badaoui Abir

Sur le thème

Impact des ultrasons sur la stabilité d'émulsion dans l'extraction du Ni par une membrane liquide émulsionnée

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

Mr BELKHOUCHE Nasr-Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr DIDI Mohamed Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mme NAIT-TAHAR Sanaa	MCB	ESSA- Tlemcen	Examinatrice
Mme BENYAHIA Nacera	MCB	C.U. de Maghnia	Directrice de mémoire

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

REMERCIEMENTS

Ce travail de fin d'étude a été réalisé au sein de laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P » dirigé par Monsieur DIDI MOHAMED AMINE professeur à l'université ABOU BEKR BELKAID que nous remercions pour nous avoir accueilli dans son laboratoire.

Que monsieur BELKHOUCHE NASR-EDDINE Professeur à l'Université de Tlemcen, trouve nos meilleurs remerciements d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail

Mes sincères remerciements vont à Monsieur DIDI MOHAMED AMINE Professeur à l'Université Abou BEKR BELKAID-TLEMEN, et madame NAIT-TAHAR SANAA maitre de conférences B à l'école supérieure en sciences appliquées (ESSA-Tlemcen), pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner ce travail

Sans oublier le soutien tant scientifique que moral de Madame BENYAHIA Nacera maitre de conférences B au centre universitaire de MAGHNIA, qui a dirigé l'ensemble de ce travail avec une constante bienveillance et une sollicitude jamais en défaut. C'est grâce à sa disponibilité de tous les instants et ses conseils avisés que ce travail a pu être réalisé. Qu'elle accepte nos remerciements pour la confiance qu'elle nous a donnée.

Nous tenons à remercier également tous les enseignants de département de chimie, pour leur aide pendant les années de nos études.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail

DEDICACE

JE DÉDIE CE TRAVAIL :

- ✚ *En premier lieu, à la mémoire de mon grand père, qu'il repose en paix, que Dieu l'accueille en son vaste paradis, tu m'as laissé un immense vide que nul ne peut le remplacer.*
- ✚ *A ma raison de vivre PAPA ABDELKADER la prunelle de mes yeux qui a guidé mes pas la source de tous mes espoirs et de mes joies te souhaite une très longue vie auprès de nous.*
- ✚ *A la source de mes efforts, ma motivation, celle qui m'a accompagné avec ses prières, à toi chère maman SABIHA*
- ✚ *A mon grand-père paternel MOHAMED et ma grand-mère maternelle Que Dieu les garde toujours auprès de moi.*
- ✚ *A L'idéal éternel, mon soutien moral et le secret de mon sourire, mes chers sœurs MARWA ; CHAIMAA ; RADJAA et son fils RASSIM ; et ma petite cousine HADJER*
- ✚ *A mes oncles les jumeaux ZOHIR ILYESS et NOURDIN*
- ✚ *À mes chères voisines et mes amies qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours universitaire et surtout mon binôme ABIR*
- ✚ *Sans oublier tout les professeurs que ce soit ce du primaire, du moyen du secondaire et particulièrement les professeurs de l'université ABOU BAKR BELKAID*

Baghdadi Sara

DEDICACE

*A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace
le chemin de ma vie*

J'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie :

*A mes chers parents, à ceux qui sont ma raison d'être et
qui ont offert toute leur vie pour moi, par leurs sacrifices
pour mon bonheur et la réussite dans mes études. Merci de
m'avoir donné la vie.*

*Je me rends compte que vous avez sacrifié beaucoup de
choses pour moi. Vous avez languie sur moi d'ailleurs. De
plus, je vous remercie pour tout ce que vous avez fait pour
moi.*

A mon grand frère et sa femme ,

Mon frère jumeau

Sans oublier mon oncle mohamed

Qui m'ont soutenu durant cette année

A toute ma famille

*Sans oublier ma chère copine Sara, Merci d'être quelqu'un
sur qui nous pouvons toujours compter ! Bonne
continuation et plein de réussite pour tes nouveaux projets*

!

*A tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à
ma formation depuis mon premier cycle d'études
A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant mes
études.*

Badaoui Abir



SOMMAIRE



Liste des abréviations	
Introduction générale	02

PARTIE THEORIQUE

Chapitre1 : Généralités sur le nickel

I.1.Introduction	05
I.2.Principaux composés du nickel	06
I.3.Propriétés physiques et chimiques de nickel	06
I.4.Les minerais de nickel	07
I.5.Utilisation du nickel	08
I.6.Toxicité	09
I.7.Impact sur l'environnement	09

Chapitre2 : Membrane liquide émulsionnée et Ultrason

II.1.Introduction	10
II.2.Généralités sur les émulsions, l'extraction par membrane liquide émulsionnée	10
II.2.1Définition d'une émulsion	10
II.2.2.Les différents types d'émulsions	10
II.3.Stabilités des émulsion	12
II.3.1.Sédimentation et crémage	12
II.3.2.Floculation	13
II.3.3.Coalescence	13
II.4.Tensioactifs	14
II.4.1.Définition	14
II.4.2.Types de tensioactifs	14
II.4.3.Choix de tensioactif	15
II.4.4.Procédés d'émulsification	15
II.5. Les ultrasons	16
II.5.1.Définition	16
II.5.2.Principe des ultrasons	17
II.5.3.Types d'ultrasons	17

II.5.4. Avantages et inconvénients	18
II.5.5. Applications des ultrasons	18
II.6. Théorie et principe de l'extraction par membrane liquide émulsionnée	18
II.6.1. Introduction	18
II.6.2. Composition de la membrane liquide émulsionnée	19
II.6.2.1. Le transporteur ou l'extractant	19
II.6.2.2. Le tensioactif ou surfactant	20
II.6.2.3. Diluant	21
II.6.2.4. La phase interne	21
II.7. Mécanisme de transport pour (MLE)	21
II.7.1. Système de type I	21
II.7.2. Système de type II	21
II.8. Les étapes opératoires du procédé d'extraction par MLE	22

Chapitre3 : Technique d'analyse

III.1. Introduction	24
III.2. Principe	24
III.3. Loi d'absorption de la lumière-Loi de Beer-Lambert	25
III.4. Condition d'utilisation de la loi de Beer et Lambert	26
III.5. Identifier une espèce chimie avec un spectre UV-Visible	26
III.6. Intérêts de la spectroscopie UV-Visible	26

Chapitre4 : Partie expérimentale

IV.1. Produits chimiques	28
IV.2. Réactifs et produits utilisés	30
IV.3. Appareils et instruments analytiques	30
IV.4. Préparation des solutions	32
IV.4.1. Préparation d'une solution de nickel à 100 ppm	32
IV.4.2. Préparation de la solution de PAR à 10^{-3} M	32
IV.5. Préparation de la membrane liquide émulsionnée	33
IV.5.1. Mesure de la stabilité des émulsions	33
IV.5.1.1. Préparation de l'émulsion	33
IV.5.1.2. Procédure d'extraction	33
IV.6. Analyse par UV-visible	34
IV.7. Détermination des conditions optimales de l'extraction	35
IV.7.1. Effet de la vitesse des ultrasons	35
IV.7.2. Effet du temps de l'ultrason	35

IV.7.3.Effet de la vitesse d'émulsification à l'aide d'un homogénéiseur-disperseur du type Vortex	36
IV.7.4.Effet du temps d'émulsification à l'aide d'un homogénéiseur-disperseur du type Vortex	36
IV.7.5.Effet de la concentration du tensio-actif (Span 80)	36
IV.7.6.Effet de la concentration de la phase d'épuration	36
IV.7.7.Effet de la concentration de la phase d'alimentation	36

Chapitre5 : Résultats et discussions

V.1.Optimisation de dosage du Ni(II) par complexométrie-visile	38
V.2. Etude de l'extraction de nickel(II) par MLE	39
V.2.1.Effet de pourcentage des radiations des ultrasons	39
V.2.2.Effet du temps d'émulsification par ultrason sur la formation d'émulsion	40
V.2.3.Effet de la vitesse d'agitation par Vortex sur la formation d'émulsion	41
V.2.4.Effet de temps d'agitation par vortex sur la formation d'émulsion	42
V.2.5.Comparaison entre l'homogénéisation classique (Vortex) avec l'homogénéisation par ultrason	43
V.2.6.Effet de la concentration de tensioactif	43
V.2.7.Effet de la concentration de la phase interne	45
V.2.8.Effet de la concentration de la phase d'alimentation	46
Conclusion générale	47

Référence bibliographique

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Echantillon de nickel

Figure 2 : Les batteries rechargeables

Figure 3 : Schéma descriptif d'une émulsion (H/E)

Figure 4 : Représentation schématique de différents types d'émulsions simples

Figure 5 : Représentation schématiques des deux types d'émulsions doubles

Figure 6 : Représentation de Mécanismes de déstabilisation des émulsions.

Figure 7 : Représentation schématique de la coalescence

Figure 8 : Schéma simplifié d'un tensioactif

Figure 9 : Schématisation des différents types de tensioactifs

Figure 10: Positionnement des ultrasons dans la gamme de fréquences

Figure 11 : Composants et structure d'un bain à ultrasons

Figure 12 : Mécanisme de transport de type II (transport facilité)

Figure 13 : Schéma du principe du spectrophotomètre UV/Visible

Figure 14 : Spectre UV-visible d'une molécule

Figure 15 : Structure de l'aliquat 336

Figure 16 : Structure chimique du Span80

Figure 17 : Agitateur Vortex

Figure 18 : Dispositif Ultrason

Figure 19: Spectrophotomètre UV-Visible

Figure 20: Procédure d'extraction par membrane liquide émulsionnée

Figure 21: Structure développée du complexant PAR

Figure 22 : Courbe d'étalonnage de Ni(II)

Figure 23 : Effet de radiation des ultrasons (%)

Figure 24: Effet de temps d'émulsification par ultrason (min)

Figure 25 : Effet de vitesse d'émulsification par Vortex (Tpm)

Figure 26: Effet du temps d'émulsification par vortex (min)

Figure 27 : Effet de la concentration du tensioactif

Figure 28 : Effet de la concentration de la phase interne

Figure 29 : Effet de la concentration de la phase d'alimentation

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de nickel

Tableau 2 : Emulsions ou macroémulsions et des émulsions plus fines

Tableau 3 : Application des tensioactifs selon le BLH

Tableau 4 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Liste des abréviations

Liste des abréviations

MLE : Membrane liquide émulsionnée

H/E : Emulsion directe « huile dans l'eau ».

E/H : Emulsion inverse « eau dans l'huile ».

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

HLB : Balance Hydrophile/Lipophile

Aliquat336 : chlorure de methyl trioctyl ammonium

SPAN 80: Sorbitane Monooléate

F : fréquence

PAR : 4-(2-pyridylazo)-résorcinol

nm : nanomètre

I₀: est l'intensité de la lumière incidente.

I: intensité transmise.

l: est la distance traversée par la lumière (largeur de la cuve en cm).

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

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

ppm : parties par million

T (%) : transmittance

λ_{max}: Longueur d'onde maximale (nm).

M : Métal.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

Ni : Nickel.

Rdt : Rendement

UV-VIS : Spectrophotométrie d'absorption moléculaire Ultraviolet-visible.

ε : Coefficient de l'absorption molaire l.mol⁻¹.cm⁻¹

R : Coefficient de corrélation.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs années, la population souffrent d'un large problème qui a détruit et confronté notre monde moderne à cause de l'existence d'un nombre infini des produits chimiques dans les écosystèmes qui reflète un effet négatif sur le domaine de l'environnement, elle peut affecter l'eau (rejets des eaux usées contenant des hydrocarbures et des métaux lourds), comme elle peut toucher l'air (les composés organiques volatils). [1]

L'organisation mondiale de la santé (OMS) suggère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement relié a la contamination de l'eau. Le problème le plus grave étant que les métaux lourds ne sont pas biodégradables et ont tendance à s'accumuler dans des organismes vivants (poissons, mollusques, légumes, etc.) consommés par l'homme [2] Devant ces inquiétudes, les lois environnementales sont devenues plus sévères. Plusieurs efforts ont été engagés par les communautés industrielles et scientifiques pour l'élimination de ces métaux [1]

Parmi toutes les méthodes employées, l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE) s'est avéré la meilleure technique avancée permettant de répondre à cet objectif. Elle a été largement étudiée dans différents domaines (l'hydrométallurgie, le génie des procédés, la chimie inorganique, la chimie analytique, la physiologie, la biotechnologie et le génie biomédical) en raison de sa cinétique rapide, sa simplicité de conception et de la facilité d'emploi [3] BENAÏSSA ASMA En revanche, L'inconvénient principal de ce système de séparation est lié à la stabilité de l'émulsion qui peut conduire à une diminution de l'efficacité de l'extraction et une rupture de la membrane. Cette dernière est provoquée par une forte agitation et par la formulation inappropriée de certains composés de l'émulsion [4]

Donc, L'émulsification par ultrasons signalée pour la première fois en **1927** par Bois et Loomis peut répondre à cet objectif.

Les ultrasons ont un large éventail d'applications comme: l'inactivation microbienne, le séchage, l'extraction, l'homogénéisation l'émulsification, le nettoyage, le dégazage et l'inactivation des enzymes [5]

Ce travail est divisé en trois grands chapitres :

- ▀ Le premier chapitre est une étude bibliographique détaillée sur le nickel, des généralités sur l'extraction par la technique de membrane liquide émulsionnée, en

Introduction générale

Insistant surtout sur la stabilité des émulsions par ultrason, et la méthode d'analyse utilisée

- Dans la partie expérimentale, nous présentons les protocoles expérimentaux suivis pour l'extraction du nickel ainsi que le matériel et réactifs utilisés.
- La partie résultats et discussion est consacrée à la présentation des résultats obtenus ainsi qu'aux discussions qui s'imposent.
- L'étude est finalisée par une conclusion générale où l'on essayera de mettre en évidence les principaux résultats obtenus

Etude bibliographique

Chapitre 1 : GENERALITES SUR LE NICKEL

Introduction :

Le nickel de symbole Ni, est un métal qui appartient au groupe (VIII_B) de la classification périodique des éléments avec le fer et le cobalt. Son numéro atomique est 28, et il a une masse atomique de 58,71 [6].

Son nom provient du suédois kopparnickel, ce qui signifie « faux cuivre » et de l'allemand kupfernichel, pour « cuivre du diable » [7]. Ces appellations proviennent de l'impossibilité d'extraire le cuivre de ce qu'on croyait à l'époque du minerai de cuivre; on croyait que le "minerai de cuivre" avait subi un mauvais sort des démons. En fait, l'erreur était que les gens confondaient le minerai de cuivre avec celui de nickel qui est un élément propre distinct du cuivre [8].

Comme tous les autres métaux, le nickel est un élément naturel de la croûte terrestre. Il existe dans la nature sous la forme de cinq isotopes stables : ^{58}Ni , ^{60}Ni ((26,10%), ^{61}Ni (1,15%), ^{62}Ni ((3,60%) et ^{64}Ni (0,90%), ^{58}Ni (68,25%), ce dernier étant le plus abondant [3].

Le Nickel sous degré d'oxydation +2 donne d'une manière générale des composés de couleur verte. . Il peut aussi se présenter au degré +3 et très exceptionnellement au degré +4. [9]. Dans la croûte terrestre, le nickel est le 7^{ème} métal de transition et le vingt-quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre, sa concentration moyenne étant d'environ 75 mg/g [11].

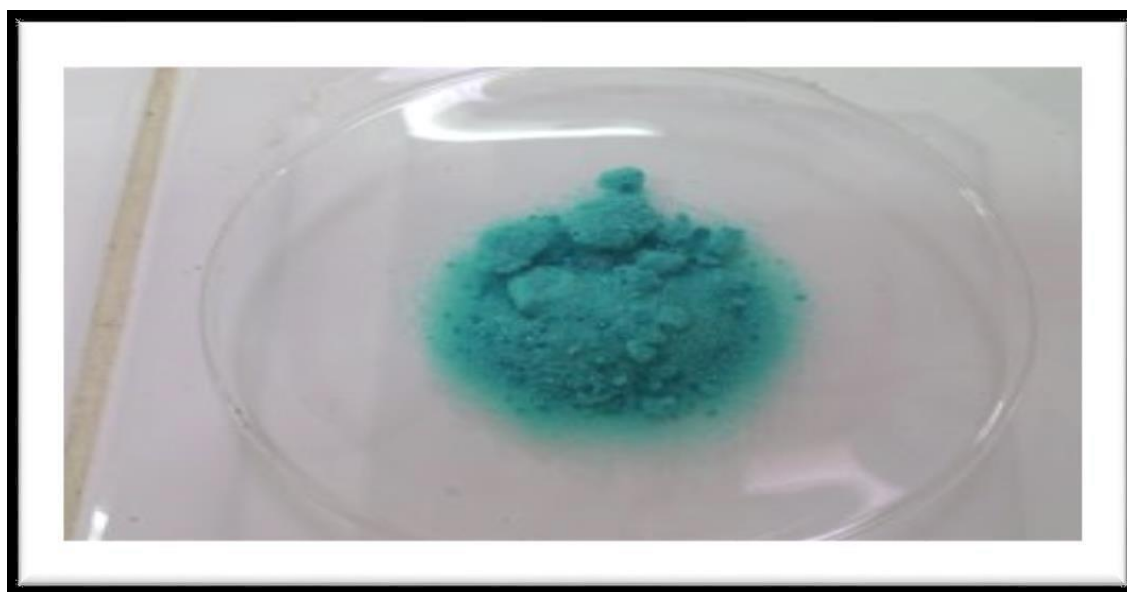


Figure 1 : Echantillon de nickel [3].

Historiquement, le nickel a été découvert par le chimiste **Alex Cronstedt**. Étymologie du nom : vient de l'allemand kupfernickel signifiant cuivre du diable ou cuivre de Saint Nicolas. Dans les mines suédoises et allemandes le terme « nickel » désignait dans le jargon des mineurs des esprits malins sensés corrompre les minerais en leur donnant une couleur verte et l'apparence du dérivé du cuivre [11].

Le nickel peut se présenter sous la forme massive d'un métal blanc argenté, très brillant, malléable et ductile ou sous la forme d'une poudre grise « nickel chimique ». Sa conductivité électrique et sa conductivité thermique sont élevées, son point de fusion est de 1 452 °C. Il est magnétique, mais pas autant que le fer [2].

Signalons que les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900, notamment le procédé Mond et le procédé INCO. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés : les procédés hydrométallurgiques (lixiviations acides ou basiques [11] .

Principaux composés du nickel :

- Tétracarbonyle de nickel ($\text{Ni}(\text{CO})_4$): c'est un liquide incolore hautement toxique dont les mélanges avec l'air sont explosifs et qui est utilisé comme matériau de base la fabrication de nickel pur.
- Monoxyde de nickel (NiO): Il s'agit d'une poudre grise verte insoluble dans l'eau, utilisée pour la coloration des verres et pour la fabrication de catalyseurs au Ni pour les processus d'hydrogénation et d'oxydation.
- Dichlorure de nickel (NiCl_2) : sert à la coloration des céramiques, la fabrication de catalyseurs au Ni et pour le nickelage électrolytique [12].

Propriétés physiques et chimiques de nickel :

Nous résumons certaines propriétés physico-chimiques de nickel dans le tableau suivant :

:

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques de nickel [9]

Métal	Nickel
Numéro atomique	28
Masse atomique (g/mol)	58,71
Température de fusion (°C)	1453
Température d'ébullition (°C)	2732
Electronégativité de Pauling	1,8
Rayon ionique (nm)	0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3)
Rayon atomique (nm)	0,124
Potentiel standard (v)	-0,25
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Energie de première ionisation (kJ.mol ⁻¹)	735
Energie de deuxième ionisation(kJ.mol ⁻¹)	1753
Energie de troisième ionisation (kJ.mol ⁻¹)	3387

Les minerais de nickel:

Les minerais de nickel sont assez peu nombreux à la surface du globe. Les plus importants sont : [12]

- + Des sulfures (65% de la production de Ni) comme la pentiandite, (Ni, Fe)₉S₈, associée en général à de la pyrrhotite (Fe₇S₈), de la pyrite (FeS₂) et de la chalcopirite (CuFeS₂).
- + Des oxydes (35 % de la production de Ni). Ils ne contiennent pas de cuivre ni de métaux Précieux, mais renferment du cobalt.

On classe dans les latérites: [13]

- ❖ Les minerais silicatés comme la garniérite (NiMg)₆Si₄O₁₀(OH)₈
- ❖ Les limonites nickélifères (Fe,Ni)O(OH),nH₂O dans lesquelles le nickel se substitue au fer dans la goethite (FeOOH). Elles sont appelées latérites en Nouvelle Calédonie

Utilisation du nickel :

Le nickel est l'un des métaux de transition le plus étudié actuellement et ceci grâce à ses propriétés catalytiques. Il forme avec les ligands organiques des centres actifs, très utilisés en synthèse organique. Des sels de nickel (hydrox carbonate, chlorure, sulfate, hypophosphite...) sont utilisés dans différentes industries telles que l'électronique, la galvanoplastie, la cathode des piles alcalines et la bijouterie. Le nickel entre également dans la composition de nombreux alliages en raison de ses caractéristiques de dureté et de résistance à la corrosion.

Aujourd'hui, au moins de 3000 alliages de nickel ont été identifiés et plus de 60% de la production mondiale de nickel est intervenue dans la fabrication de l'acier inoxydable. Ce dernier présente d'excellentes propriétés d'hygiène [13].

Les alliages de nickel peuvent être classés en trois catégories : [7]

- ❖ **Les alliages fer-nickel** : utilisé en cryogénie, en physique des lasers ou dans les écrans de téléviseurs cathodiques
- ❖ **Les alliages cuivre-nickel** : une bonne aptitude à la mise en forme et au soudage.
- ❖ **Les superalliages** : sert à fabriquer des turbines à gaz et des réacteurs



Figure 2 : Les batteries rechargeables

Toxicité :

En petites quantités, le nickel est un élément essentiel, mais il peut présenter un risque pour la santé lorsqu'on dépasse les quantités maximales tolérées tels que :

- Risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz
- Provoque un eczéma des mains,
- Embolies pulmonaires
- Echec de naissance
- Asthme et bronchite chronique
- Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux) [6].

Impact sur l'environnement :

Le nickel se trouve dans l'atmosphère sous forme d'aérosols ; les centrales et les incinérateurs de déchets se sont les sources de nickel dans l'air après il se dépose sur les sols ou retombe après réaction avec l'eau de pluie pour finir dans les eaux de surfaces. Dans le sol, le nickel peut se présenter sous forme diverses formes : un précipité ou de minéral cristallin inorganique ou de chélate complexe ou bien d'ions libre ; une grande quantité du nickel relâché dans l'environnement est adsorbée par les particules du sol et les sédiments donc il devient immobile. au moment même, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines [14].

Chapitre2 : MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE ET ULTRASON

Introduction :

La technique que nous avons retenue étant celle des membranes liquides émulsionnées, nous allons tout d'abord traiter des émulsions, puis nous présenterons les généralités sur l'extraction par membrane liquide émulsionnée et enfin les procédés par ultrason

Généralités sur les émulsions, l'extraction par membrane liquideémulsionnée

Définition d'une émulsion :

Le mot émulsion provient du latin «emulgere», qui veut dire traire. Ce terme désigne aujourd'hui un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable.

La définition la plus courante du terme émulsion, une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide (**Figure 3**) suivante présente un exemple d'émulsion Huile dans l'eau notée H/E [15].

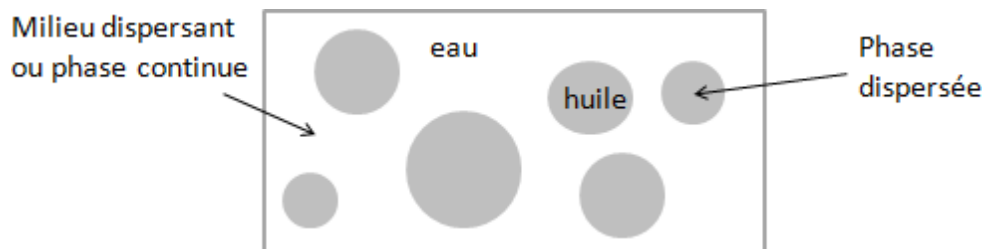


Figure 3 : Schéma descriptif d'une émulsion (H/E) [16]

Les différents types d'émulsions :

✓ Selon la nature de la phase dispersée, il existe deux types d'émulsions :(voir Figure II .2)

➤ **Les émulsions simples** : On peut distinguer deux formes d'émulsions simples :

- Les émulsions dites "huile dans eau", notées H/E, ou de type aqueux, dans lesquelles la phase dispersée est lipophile, appelée aussi phase grasse, phase huileuse ou phase organique (H) et la phase dispersante hydrophile, appelée phase aqueuse, contient de l'eau et des composés solubles en phase aqueuse (E)
- Les émulsions inverses : émulsions eau dans huile, notées E/H.

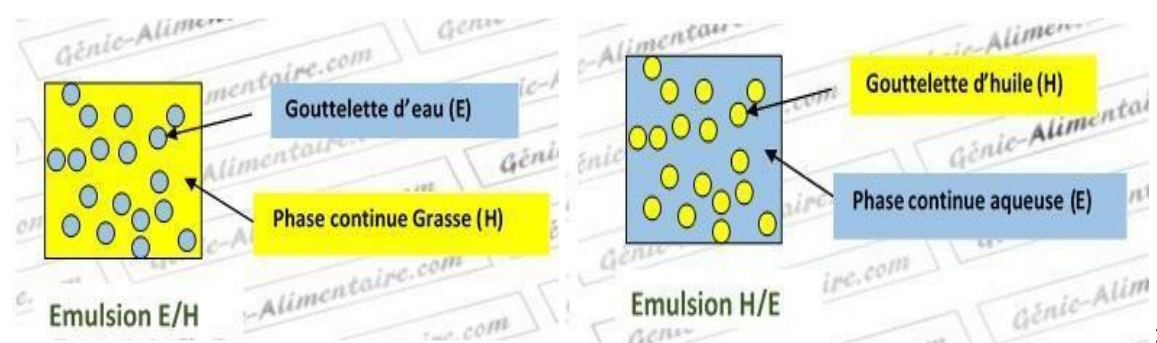


Figure 4 : Représentation schématique de différents types d'émulsions simples [16]

➤ **Les émulsions doubles ou multiples :**

Dans ce cas les deux types d'émulsions coexistent simultanément. Des émulsions H/E et E/H conduisant soit à des émulsions huile dans eau dans huile (H/E/H), soit à des émulsions eau dans huile dans eau (E/H/E) (voir **Figure 5**). Cette dernière est une émulsion E/H elle-même dispersée dans une phase aqueuse externe.

Les émulsions multiples sont surtout utilisées en pharmacie et en cosmétique. Leur formulation est plus complexe que celle des émulsions simples [17].

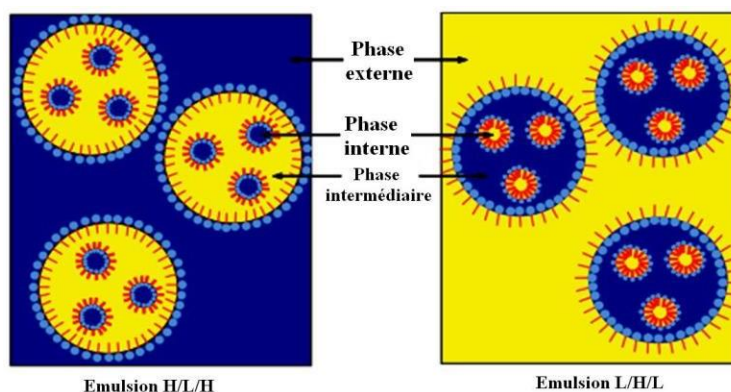


Figure 5 : Représentation schématique des deux types d'émulsions doubles [18]

- ✓ Selon la **taille moyenne des gouttelettes de la phase dispersée**, on distingue des émulsions plutôt grossières, appelées émulsions ou macroémulsions et des émulsions plus fines, submicroniques, appelées mini ou nanoémulsions [19].

Tableau 2 : Emulsions ou macroémulsions et des émulsions plus fines

Taille (μm)	Désignation
1 à 10	Macro-émulsions
0.1 à 1	Mini-émulsions ou nano-émulsions

Stabilités des émulsions :

Thermodynamiquement, une émulsion est un système instable. La stabilité des émulsions dépend la formulation et sa capacité à ralentir ou inhiber les mécanismes physiques qui conduisent à la démixtion des phases non-miscibles [15], et il y a différents mécanisme de déstabilisation montré sur la figure (Figure 6).

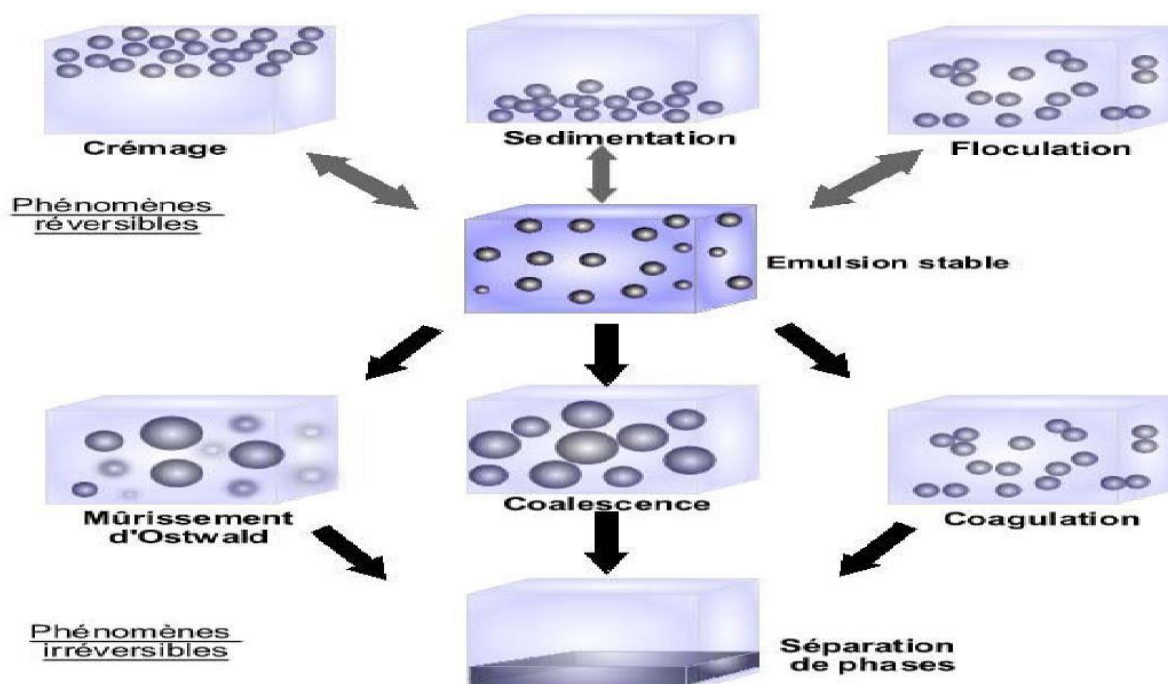


Figure 6 : Mécanismes de déstabilisation des émulsions.

Parmi les mécanismes on présente [11] :

II.3.1 .Sédimentation et crémage :

La différence de densité de deux phases et de la pesanteur terrestre dans le cas d'une émulsion eau-dans-huile, ou le crémage d'une émulsion huile-dans-eau provoque la sédimentation de la phase dispersée. Ces techniques sont réversibles, une simple agitation permet de redistribuer les gouttelettes dans la phase continue.

Pour limiter ce phénomène, on a plusieurs possibilités :

- réduire la taille des gouttes de phase dispersée
- ajouter un agent qui augmente la viscosité
- diminuer la différence de densité entre les deux phases
- éviter l'agrégation des gouttes

Floculation :

La **floculation** est un processus physico-chimique au cours duquel des matières en suspension dans un liquide s'agglomèrent pour former des particules plus grosses nommées floes. Ce phénomène est réversible qui a pour origine une adhésivité des gouttes, d'une compétition entre l'agitation thermique et les forces de van der Waals ; pour éviter ce phénomène on peut :

- éviter le crémage et la sédimentation (car ces phénomènes mettent les gouttes en contact),
- augmenter les répulsions stériques et électrostatiques (en utilisant des tensioactifs ioniques par exemple).

Coalescence :

La **coalescence** est un système irréversible qui résulte de la fusion de nombreuses gouttes pour n'en former qu'une, diminuant ainsi l'aire interfaciale entre les 2 phases. Deux étapes peuvent être mises en avant au cours de ce mécanisme : l'amincissement du film interfacial et sa rupture.

Dans la zone de rapprochement (voir **Figure 7**), les films interfaciaux ne sont pas toujours planaire; parce qu'il y a formation d'ondulations ou de fossettes. La rupture des films aura alternativement tendance à se produire aux extrémités de ces déformations, dans lesquels l'écart entre les gouttes est la plus petit.

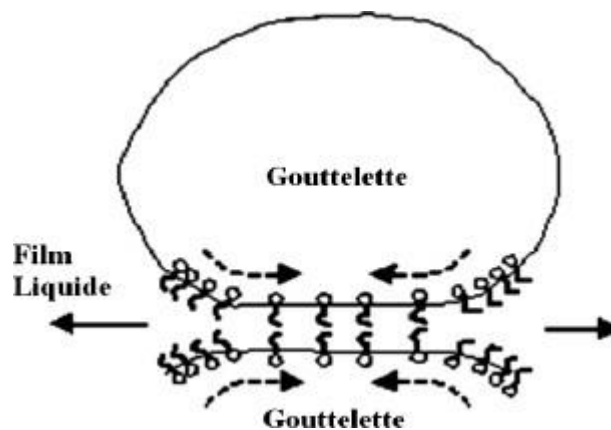


Figure 7 : Représentation schématique de la coalescence

Pour éviter ce phénomène, il faut :

- prévenir la floculation,
- renforcer la résistance du film par le choix du tensioactif

Les trois principaux types de systèmes stabilisants une émulsion sont : des tensioactifs (petites molécules amphiphiles), des polymères (macromolécules amphiphiles) et des particules solides [15].

Tensioactifs

Définition :

Agent tensio-actif ou appelés aussi agents de surface, est une molécule amphiphile constituée de deux parties distinctes, l'une hydrophile ou polaire ioniques ou non ioniques présentant une affinité pour la phase aqueuse et l'autre lipophile ou apolaire ayant une affinité pour la phase huileuse. Le terme "surfactant" est également couramment employé. Les tensioactifs ont la propriété de s'adsorber sur les surfaces ou les interfaces du système.

Un émulsionnant est un produit qui permet ou facilite la formation d'une émulsion. On l'appelle communément "émulsifiant", plus rarement "émulsif" ou "émulgateur". Les émulsifiants constituent une catégorie particulière d'agents de surface [16].

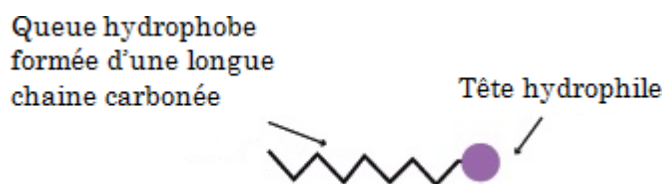


Figure 8 : Schéma simplifié d'un tensioactif [20]

Les émulsifiants ont tendance à abaisser la tension de surface et donc stabiliser l'émulsion.

Types de tensioactifs :

Il existe quatre types de composés tensioactifs, qui sont regroupés selon la nature de la partie hydrophile (Figure 9) :

- *Les tensioactifs anioniques* : comprennent un groupement ionique chargé négativement et sont les tensioactifs les plus employés industriellement (carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate).
- *Les tensioactifs cationiques* : comprennent un groupement ionique chargé positivement (sels d'ammonium quaternaire).
- *Les tensioactifs zwitterioniques* : comportent deux groupements l'un anionique et l'autre cationique qui se neutralisent entre eux au pH isoélectrique (bétaines et sulfobétaines)
- *Les tensioactifs non ioniques* : leur partie hydrophile est constituée par des groupements fonctionnels non chargés tels que : alcool, éther, ester, amide.

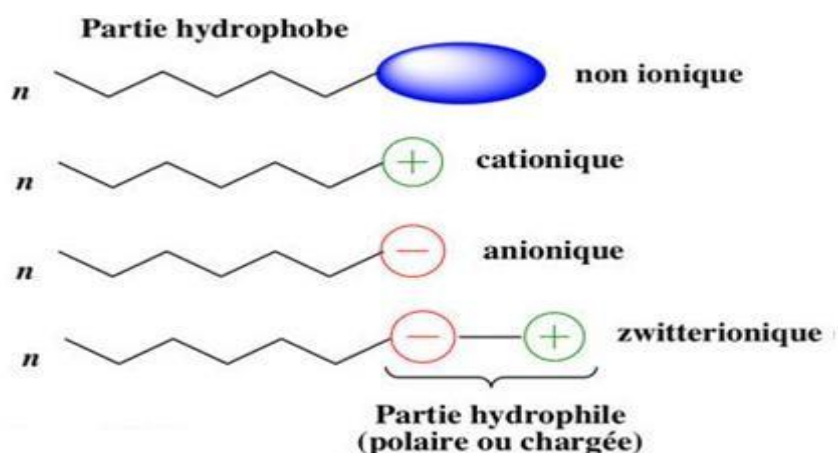


Figure 9 : Schématisation des différents types de tensioactifs [21]

II.4.3 .Choix de tensioactif :

On définit la HLB (**H**ydrophilic to **L**ipohylic **B**alance) comme étant la première méthode numérique pour quantifier l'hydrophile ou la lipophile d'un tensioactif et ainsi formuler des émulsions stables, de type directes ou inverses. Ce système introduit par GRIFFIN en 1949 consistant à attribuer à chaque agent de surface, une valeur illustrant sa balance hydrophile-lipophile : La HLB qui varie de 0 à 20. -La valeur (0) correspond à un produit totalement hydrophobe. -La valeur (20) correspond à un produit totalement hydrophile. Dans le cas d'émulsions de type (E/H), on utilise de tensioactifs de faible HLB ($HLB \leq 7$). Pour des émulsions de type (H/E), on choisit des tensioactifs de plus forte HLB ($HLB \geq 8$)[22].

Tableau 3 : Application des tensioactifs selon le BLH [21]

<i>BLH</i>	1-4	3-6	6-8	8-10	10-13	13-20
Apparence de la solution aqueuse	Non dispersable	Peu dispersable	Dispersion après agitation	Dispersion stable	De translucide à claire	Claire
<i>BLH</i>	3-6	7-9	8-14	9-13	10-13	12-17
Application	Emulsifiant (eau/huile)	Agent mouillage	Emulsifiant (huile/eau)	Détergent	Solubilisant	Dispersant

Procédés d'émulsification :

L'émulsification se déroule généralement suivant quatre étapes.

- **La première étape** : consiste à mettre les différents constituants à la même température et à additionner l'émulsifiant dans la phase externe le plus souvent
- **La seconde étape** : comporte la pré-émulsification de la phase dispersée au sein de la phase continue avec des tailles de gouttes assez grossières.
- **La troisième étape** : est une étape d'homogénéisation permettant la réduction de la taille des gouttelettes.
- **La quatrième étape** : est une étape de refroidissement où peuvent être ajoutés des additifs permettant de corriger la viscosité, la brillance, la couleur...

L'étape d'homogénéisation, quant à elle, est réalisée par des homogénéisateurs comprenant les systèmes rotor-stator, haute-pression, ultrasons. Cette dernière qui fait le choix de notre étude [16].

Les ultrasons

Définition :

C'est Lazzaro Spallanzani qui, en 1794, supposa le premier l'existence des ultrasons. Ils ont été découverts en 1883 par le physiologiste anglais Francis Galton. Les ultrasons sont des ondes mécaniques tout comme le son. La seule différence est la fréquence. Dans le cas des ultrasons, les particules (milieu de propagation) vibrent à une fréquence compris entre 16 KHz et 150 MHz. Cette gamme est trop élevée pour que l'oreille humaine puisse la percevoir. A la différence de la lumière qui est une onde électromagnétique et qui, de ce fait, peut se propager dans le vide, le son est une onde mécanique qui va nécessiter un support matériel de propagation. Les ultrasons se propagent à une vitesse qui sera fonction de la nature du milieu, Indépendamment de la fréquence de l'onde [23].

Pour exemple, la célérité du son dans l'air n'est que de 300 m/s alors qu'elle est de 1500 m/s dans l'eau.

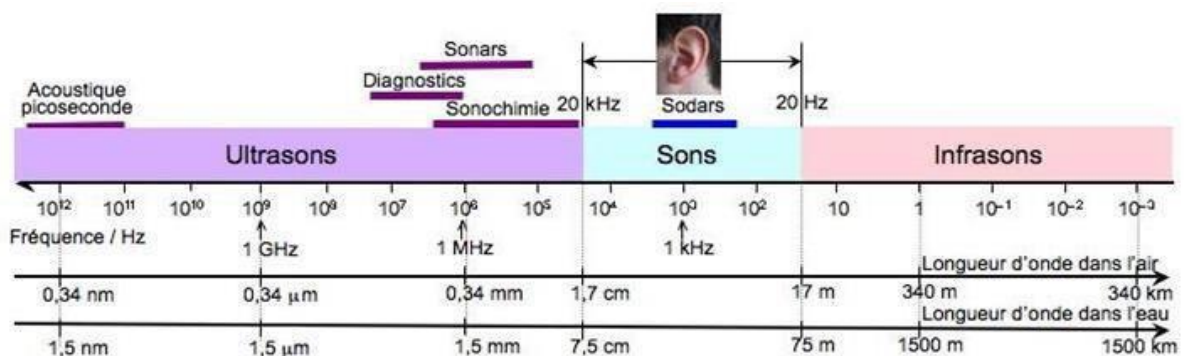


Figure 10 : Positionnement des ultrasons dans la gamme de fréquences

Principe des ultrasons :

Des ondes ultrasonores émet des impulsions de haute fréquences sont couplées à la boue par l'intermédiaire d'un processeur ultrasonore de type sonde, Ces impulsions se propagent dans l'air à la vitesse du son.

Les ultrasons mettent en jeu des phénomènes qui sont appelés bulles de cavitation ce dernier correspond la formation des bulls de gazs dans un liquide sans élévation de température dans l'eau mais par une action mécanique, ce dernier est formé lorsque la pression locale diminue rapidement en dessous de la pression de vapeur du liquide [24].

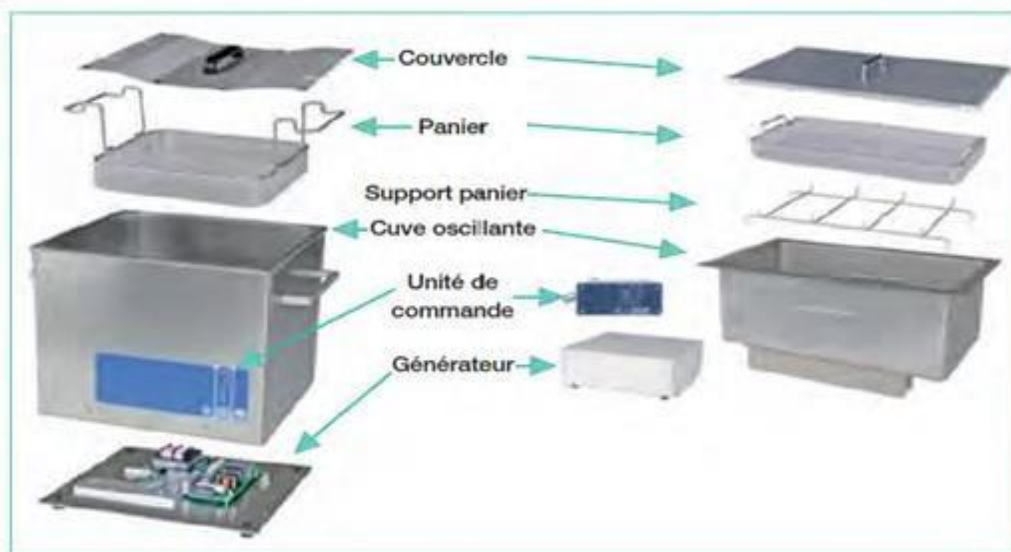


Figure 11 : Composants et structure d'un bain à ultrasons

Types d'ultrasons :

Les ultrasons peuvent être divisés en deux:

- ✚ L'ultrason à haute intensité: Ce type des ondes se caractérisent par une basse fréquence. Lorsqu'ils ont appliquées aux liquides, elles ont la possibilité de produire des changements physiques et chimiques dans ces derniers. Elles sont utilisées dans l'industrie pour le soudage, le nettoyage et la réalisation des réactions chimiques dont la gamme des fréquences s'étale de 20 à 100 KHz.
- ✚ L'ultrason à basse intensité: A l'inverse au précédent, ce type des ondes possèdent des hautes fréquences et une faible intensité. Elles ne causent pas de changements physiques ainsi que chimiques. Elles sont utilisées pour la mesure de la vitesse et le coefficient

d'absorption des ondes dans un milieu essentiellement pour l'imagerie médicale, les soins dentaires etc. Les hautes fréquences d'ultrasons ont de petites longueurs d'ondes qui permettent la détection et l'imagerie de petites surfaces à haute définition, dans ce cas des fréquences de 1 à 10 MHz sont utilisées [5].

Avantage et inconvénients :

Les ultrasons offre un certain nombre d'avantage tels que:

- a) Une méthode simple, efficace et peu coûteuse.
- b) Elle augmente le rendement d'extraction
- c) productible, peut-être utilisée avec différents solvants ;
- d) La réduction du volume de solvant utilisé.

En parallèles, ils présentent des inconvénients :

- a) Provoque des risques de santé comme : Des migraines, nausées, vertiges.
- b) Cette méthode ne permet pas de régénérer le solvant pendant le processus d'extraction

Applications des ultrasons :

Actuellement, on trouve les ultrasons dans tous les domaines : médicale & vétérinaire, en robotique, métallurgie, avionnerie, marine, pêche, nettoyage, contrôle à distance, etc.)

- ✚ **Ultrasons pour le nettoyage** : La puissance des ultrasons et sans détergent pour garantir l'élimination de toute trace de contaminant
- ✚ **Applications industrielles** : les ultrasons permettent le dégazage des métaux, la soudure de certains matériaux...
- ✚ **Utilisation des ultrasons en médecine** : en échographie et en thérapie (par exemple, la lithotripsie). Plus récemment, cette technique est utilisée en médecine esthétique, pour lutter contre le vieillissement de la peau et le relâchement cutané [23]

Théorie et principe de l'extraction par membrane liquide émulsionnée

Introduction :

Durant ces dernières années, un certain nombre de techniques des membranes ont été proposées comme alternatives aux techniques d'extractions exemple : Extractions liquide – liquide. La méthode d'extraction par la membrane liquide émulsionnée (MLE) est plus en moins récente. En effet, cette dernière (MLE) devient plus connue et indispensable par rapport aux autres techniques traditionnelle depuis sa découverte par **Norman Li** en **1968** [24].

La technique d'extraction par membranes liquides émulsionnées a vu le jour sur le domaine industriel en 1986 en Autriche pour l'extraction du zinc dans les eaux usées de l'usine de textile [25].

Cette technique fait l'objet de nombreuses études dans différents domaines tels que l'hydrométallurgie, le génie des procédés, la chimie inorganique, la chimie analytique, la physiologie, la biotechnologie, le génie biomédical et même dans l'industrie alimentaire. Certains types de produits chimiques qui peuvent être retirés ou récupérés à partir des flux industriels utilisant une MLE sont des acides organiques, des phénols, des crésols et des amines, ainsi que des ions métalliques tels que le plomb, le cuivre, le cadmium et le mercure [26]. Le procédé de séparation par MLE présente des caractéristiques par rapport à d'autres procédés de séparation conventionnels tels que [18] :

- Une très grande surface de contact par rapport à la membrane liquide supportée (3000 m²/m³ pour la MLE)
- L'extraction et la désorption se font simultanément.
- Régénération de la phase organique après la rupture de la membrane.
- Possibilité d'extraction de diverses substances même à très faible concentration contrairement aux d'autres techniques
- Le procédé est moins coûteux et environnemental (moins de solvant organiques)
- Recyclage de la membrane pour d'autre réutilisation (procédé continu)
- Le volume de la phase interne est beaucoup plus petit que cela de la phase externe, ce qui permet la concentration du soluté dans la phase interne.

La stabilité de l'émulsion constitue le problème majeur de cette technique [18] :

- La déstabilisation de l'émulsion provoque la récupération de la phase membranaire, et le métal et qui conduit à une diminution de l'efficacité de l'extraction.
- Phénomène de gonflement qui se produit par transfert de l'eau de la phase externe vers la phase interne provoquant une diminution de la concentration du soluté qui traverse la membrane

Composition de la membrane liquide émulsionnée

La technique de membrane liquide émulsionnée est généralement composée de quatre constituants principaux [24] :

- 1) Le transporteur ou l'extractant,
- 2) Le tensioactif ou surfactant,
- 3) Le diluant ou solvant organique,
- 4) la phase interne ou phase d'épuration

Le transporteur ou l'extractant :

Un transporteur connu aussi en tant qu'agent d'extractant est un réactif non volatil, actif, est présent dans la phase membrane. Il est responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés à travers la membrane vers la phase interne. Il améliore la perméabilité du soluté et la sélectivité membranaire pour un soluté. Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction MLE constitue une étape importante pour réaliser une extraction efficace. Généralement, il est choisi suite à des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques [27] Selon le comportement chimique de transporteur, on distingue trois catégories : acide ; basique et neutre [28]

- ❖ **Extractants acides ou les échangeurs de cations :** exemple les acides organophosphoriques (DEHPA, D2EHPA, DBP).
- ❖ **Extractants solvatants :** possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. Les extractants solvatants les plus utilisés sont : Les éthers, les cétones, les alcools, les composés phosphorylés tels que l'oxyde de la trioctylphosphine (TOPO) et les esters phosphoreux (TBP).
- ❖ **Extractants basiques ou échangeurs d'anion :** les sels d'ammonium quaternaire.

Le tensioactif ou surfactant :

On s'intéresse dans notre étude aux tensioactifs dits « non ioniques » présentent plusieurs avantages tels que [29] :

- ✓ Une faible sensibilité à la présence d'électrolytes
- ✓ Une faible sensibilité au pH
- ✓ Biodégradabilité
- ✓ Une plus grande souplesse dans la structure moléculaire
- ✓ De bonnes propriétés toxicologiques
- ✓ Un bon rapport coût/efficacité
- ✓ Une large variété des produits disponibles

Diluant

Le diluant a pour but de solubiliser l'extractant et de rendre la phase organique peu visqueuse.

Le choix du diluant doit répondre aux exigences suivant [30] :

- ✓ avoir une bonne solvatation pour les espèces extraites, réduisant au minimum le problème de formation de la troisième phase,
- ✓ avoir une faible volatilité et un point d'inflammabilité élevé pour minimiser les pertes due à la volatilité aussi bien que les risques d'incendie,
- ✓ Doit être parfaitement non miscible à l'eau.
- ✓ avoir une faible tension superficielle,

La phase interne : Une phase aqueuse, appelée aussi « agent de stripping » ; il s'agit d'une solution acide ou basique composée de gouttelettes enfermées, qui recouvrent le soluté [17].

Mécanisme de transport pour (MLE)

Dans le cas général, il existe deux types de mécanisme permettant d'expliquer le transport pour MLE :[22]

Système de type I :

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

Système de type II

Un mécanisme comprenant les étapes suivantes :

- 1- Diffusion du soluté dans le film stagnant de la phase externe (alimentation).
- 2- Réaction entre le soluté et le transporteur à la première interface (formation du complexe, extraction).
- 3- Diffusion du complexe (soluté-transporteur) à travers le film stagnant de la phase membranaire à la première interface.
- 4- Diffusion du complexe (soluté-transporteur) à travers le film stagnant de la phase membranaire à la dernière interface.
- 5- Décomplexassions du complexe (désextraction) et régénération du transporteur.
- 6- Diffusion du soluté dans le film stagnant de la phase interne (réceptrice)

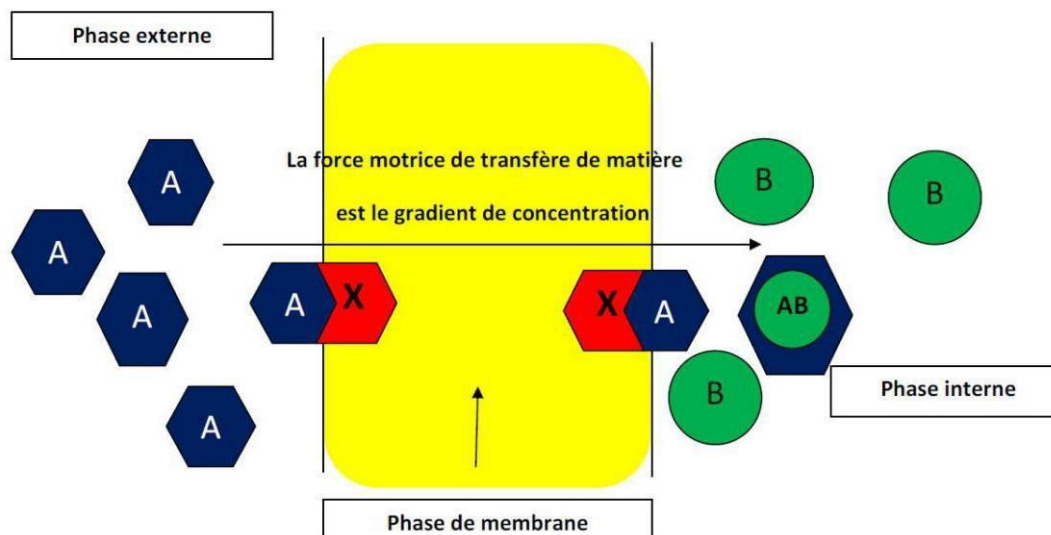


Figure 12 : Mécanisme de transport de type II (transport facilité)

Les étapes opératoires du procédé d'extraction par MLE

Le procédé d'extraction par MLE est basé sur quatre étapes [31] :

1. Préparation de l'émulsion : sous une forte agitation : la phase aqueuse interne est dispersée dans la phase organique (phase membranaire)
2. Extraction : c'est l'étape où sont mise en contact la MLE et la phase d'alimentation, sous une douce agitation, pour favoriser le transfert de matière ;
3. Séparation de la phase externe de l'émulsion : la récupération des deux phases par une simple décantation ;
4. Désémulsification (Rupture de l'émulsion) : c'est la dernière étape, qui consiste à récupérer la phase interne contenant le soluté concentré et la phase membranaire qui peut être recyclée. Elle consiste à une séparation bien adaptée de l'émulsion qui a été utilisée dans l'extraction du soluté. Une fois que la séparation des deux liquides immiscibles (la phase membrane et la phase aqueuse interne concentrée en soluté) est réalisée, la membrane est recyclée pour une autre opération d'extraction.

Les techniques de désémulsification les plus utilisées sont [28] :

✘ *Traitements physiques*

Les techniques physiques comme le chauffage, le grand cisaillement, l'irradiation ultrasonore et l'application du champ électrostatique (haut voltage) à l'émulsion E/H. Il existe d'autres méthodes non-conventionnelles telles que la désémulsification par congélation, microondes et par membranes poreuses hydrophiles.

✘ b) Traitements chimiques

Dans ce cas, la désémulsification est favorisé par l'ajout d'un produit chimique, à titre exemple, on peut citer les tensioactifs polymériques, les copolymères, le polyoxyéthylène, le polyester, le polypropylène, mélange de tensioactifs, l'acétone, et les alcools à l'émulsion. Ces substances ont tendance à augmenter les forces d'attraction et réduisent la tension interfaciale ce qui favorise la séparation des phases aqueuses et huileuses. Cette méthode est très efficace en termes de séparation des phases mais l'inconvénient est que la substance ajoutée peut réagir avec le tensioactif et change ses propriétés

Chapitre 3 : TECHNIQUE D'ANALYSE

SPECTROSCOPIE UV-VIS

III.Spectroscopie Ultra violette (UV-visible)

Introduction

La spectroscopie UV-Visible est la plus ancienne et la plus utilisée des méthodes d'analyse dans les laboratoires. Elle est connue pour la 1ère fois par Walsh 1955. Elle englobe les radiations perceptibles par l'œil humain. Elle apporte peu d'informations structurales (Analyse qualitative) comparées aux autres méthodes spectroscopiques (IR, RMN), mais elle a en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert [32].

Cette technique nous renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière. Les domaines de longueurs d'onde considérés sont, pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 200 et 400 nm et entre 400 et 800 nm pour la radiation du visible (Vis) [33].

Principe

L'échantillon à analyser est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde allant de 100-800 nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent aux composés analysés une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé. Deux lampes qui permettent d'avoir un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde Uv-visible [34].

Il se compose de :

- ✓ Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (ultraviolet).
- ✓ Une lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (visible).
- ✓ Un monochromateur qui permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en le déplaçant [35].

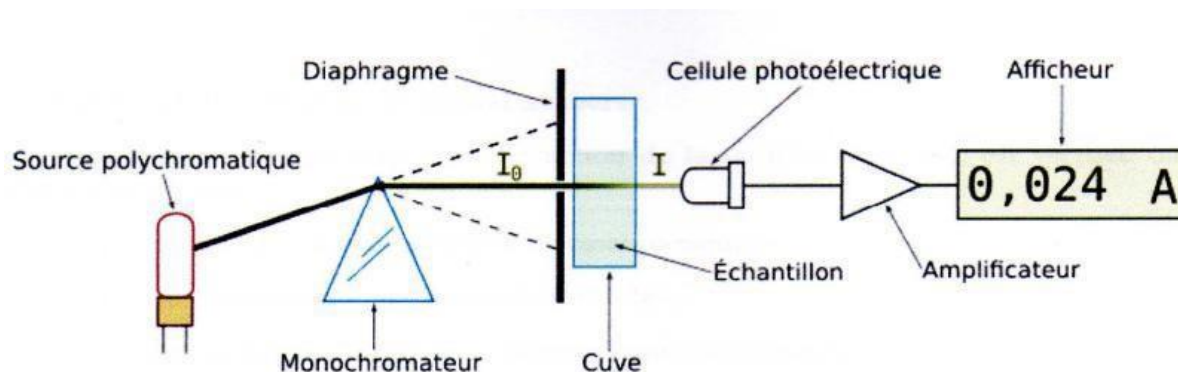


Figure 13 : Schéma du principe du spectrophotomètre UV/Visible

Loi d'absorption de la lumière-Loi de Beer-Lambert

L'absorbance A mesurée par un spectroscope dépend de plusieurs facteurs [34]:

- La largeur L de cuve de spectroscopie,
- La concentration C de la substance dissoute,
- Le coefficient d'absorption molaire ϵ , aussi appelé coefficient d'extinction molaire. Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement.

Ces grandeurs sont liées par la loi de **Beer-Lambert**. Cette dernière affirme que l'absorbance d'une solution d'un composé est proportionnelle à l'épaisseur d'un milieu traversé par le faisceau et à la concentration du composé en solution [35] :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon LC \quad (1)$$

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente.

I : intensité transmise.

L : est la distance traversée par la lumière (largeur de la cuve en cm).

C : est la concentration molaire.

Le terme: $\log(I_0/I)$ est appelé absorbance (A) ou densité optique.

$I/I_0 = T$ est la transmission (% T est la transmittance)

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire ; il dépend de la température, de la nature de la Substance et enfin de la longueur d'onde.

L'unité de ϵ est en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ quand on parle de coefficient d'absorption molaire et $\text{l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

Quand on parle de coefficient d'absorption spécifique.

On écrit la loi sous la forme :

$$A = -\log T = \epsilon lc \quad (2)$$

Condition d'utilisation de la loi de Beer et Lambert [36] :

- La lumière doit être monochromatique.
- Les solutions doivent être diluées (Concentration faibles).
- Les solutions utilisées ne doivent pas être colloïdales (homogène) Ce qui éviterait les pertes de rayonnement par réflexion ou diffusion.

III .5. Identifier une espèce chimie avec un spectre UV-Visible

Un spectre UV-visible comporte toujours une longueur d'onde (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est maximale (A_{\max}) [36] :

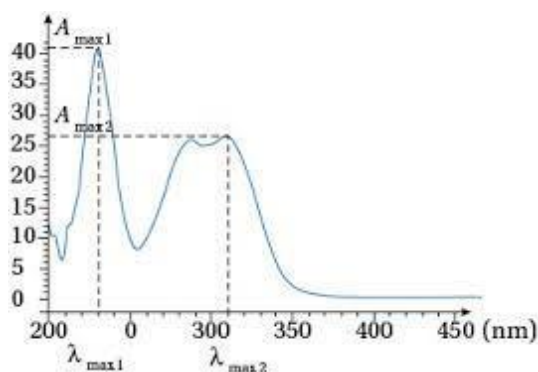


Figure 14 : Spectre UV-visible d'une molécule.

λ_{\max} est une grandeur caractéristique du composé analysé. Elle peut donc permettre d'identifier l'espèce chimique en solution. Cependant des molécules proches peuvent avoir des λ_{\max} très similaires.

La forme du spectre a aussi son importance. Il peut exister des maxima locaux (plusieurs pics) également caractéristiques du composé.

III .6. Intérêts de la spectroscopie UV-Visible :

Cette méthode possède plusieurs avantages [32] :

- 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
- Simplicité, rapidité

Partie expérimentale

Chapitre IV : MATERIELS ET METHODES

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'extraction de nickel à partir d'une solution aqueuse nitré de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par une double émulsion E/H/E. Dans un premier temps, l'attention a été accordée principalement à la stabilité de l'émulsion E/H en employant le Span 80 comme tensioactif non ionique biodégradable dans l'hexane comme diluant et une phase aqueuse interne d'hydroxyde de sodium NaOH.

Les effets des paramètres opératoires tels que : le temps et la vitesse d'émulsification par le procédé ultrason, et par homogénéiseurs Vortex, la concentration en agent tensioactif, la concentration de la phase interne et la concentration de la phase d'alimentation sur la stabilité de l'émulsion ont été examinés.

En fin, la description de l'ensemble des réactifs utilisé pour les expériences effectuées puis le matériel et les protocoles d'extraction par membrane liquide émulsionnée ainsi que la méthode d'analyse utilisée.

Produits chimiques

Les produits et les réactifs commerciaux ont été utilisés sans purification.

❖ Transporteur

L'Aliquat 336 est un liquide ionique d'une masse molaire 404,16g/mol et de densité 0,884. Son nom selon IUPAC est Chlorure de N-méthyl-N, N, N-trioctylammonium ou catalyseur de Starks. Il enferme un mélange de chaînes C_8 (octyle) et C_{10} (décyle) avec une prédominance de C_8 . C'est un liquide visqueux incolore et inodore, de formule chimique $\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{NCl}$ comme montre la figure IV.1. Il est insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques, possédant un caractère basique associé à un ion chlorure. Il est un excellent transporteur de soluté, sous forme ionique (anion), $(\text{R}_3\text{NCH}_3)^+ \text{Cl}^-$. Ses points de fusion et d'ébullition sont respectivement -20°C (253K) et 225°C (498 K), sa viscosité est de 1500 mPa à 30°C [3].

Partie Expérimentale

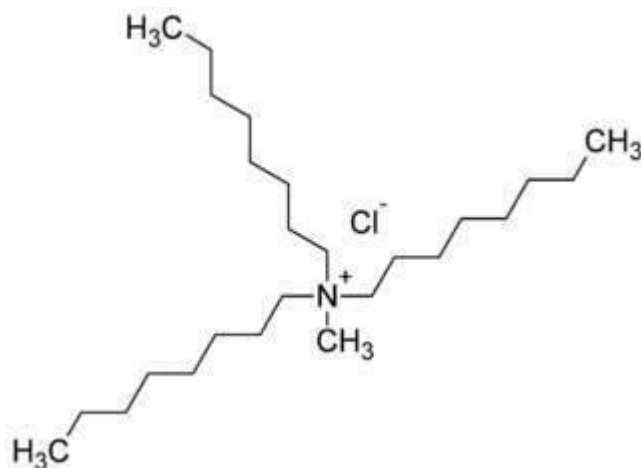


Figure 15 : Structure du l'Aliquat336 [33]

L'Aliquat 336 est largement utilisé comme catalyseur de transfert pour l'oxydation catalytique du cyclohexène en 1,6 acide hexanedioïque.

❖ Tensioactif (Span 80)

L'oléate de sorbitan également connue comme Span 80 est fourni par la société Fluka. C'est un surfactant de type ester, d'une viscosité élevée (100 cP à 25°C), d'un caractère lipophile, la valeur de son HLB est égale à 4,3 ; sa masse moléculaire est égale à 428,602g/mole et une densité de 0,984[31]. Sa structure chimique est C₂₄H₄₄O₆ comme montre (la figure 16) C'est un liquide huileux avec une couleur jaune de l'orange à brun, avec odeur de gras, insoluble dans l'eau, de stabilité relative et non toxique. Il permet d'être utiliser comme émulsifiant dans un certain nombre d'application scientifique et pharmacologique et comme additif alimentaire [37].

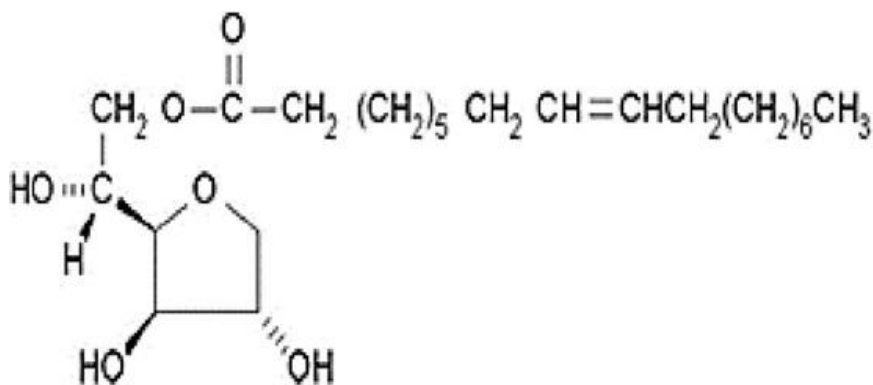


Figure 16 : Structure chimique du Span80 [37]

Partie Expérimentale

❖ Diluant

Le n-hexane est un hydrocarbure saturé de la famille des alcanes de formule brute C_6H_{14} , est un liquide incolore, très volatil. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais soluble dans beaucoup de solvant organiques comme l'éthanol et l'éther [20]. L'hexane (Carlo Erba a été choisi comme diluant dans cette étude.

Réactifs et produits utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Produits	Formule chimique	Fournisseur
PAR4-(2-pyridylazo)-résorcinol	$C_{11}H_9N_3O_2$	Fluka
Span 80	$C_{24}H_{44}O_6$	Fluka
Aliquat 336	$CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3Cl$	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich
Hexane	C_6H_{14}	Carlo Erba
Nitrate de nickel (II) hexahydraté	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Reachim

IV .3.Appareils et instruments analytiques

L'agitation est assurée par un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type HAIER .Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type OHAUS. La formation de l'émulsion est réalisée soit en utilisant Un **homogénéiseur de type Vortex à 2500 tours/min** (voir figure 17) soit par agitation **ultrason** type **DAIHAN Scientific** .

Partie Expérimentale



Figure 17 : Agitateur Vortex



Figure 18 : Dispositif ultrason

Analyse quantitative de Ni (II) ont été surveillés en prélevant des échantillons de la solution d'alimentation périodiquement et a été analysé à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type DR 5000, a été fourni par HACH LANGE, utilisé pour le

Partie Expérimentale

dosage du nickel(II) au sein de notre laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) (figure 19). Toutes les expériences d'extraction ont été effectuées à la température ambiante.



Figure 19 : Spectrophotomètre UV-Visible

IV .4.Préparation des solutions

IV.4.1. Préparation d'une solution de nickel à 100 ppm :

Dans une fiole jaugée de (500 ml), On introduit (0.247g) du nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (290,70 g/mol), puis 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

IV .4.2.Préparation de la solution de PAR à 10^{-3} M :

Dans une fiole jaugé de 100 ml, on va mettre 0,0215g de PAR auquel le, on ajoute de l'éthanol absolu afin d'avoir une concentration de 10^{-3} mol. l^{-1} .

Partie Expérimentale

Préparation de la membrane liquide émulsionnée

Mesure de la stabilité des émulsions

Nous ne sommes pas intéressés à fabriquer des émulsions trop stables. Nous avons suivi la stabilité des émulsions préparées, à l'aide d'un homogénéiser **Vortex** et en utilisant un appareil **ultrason**.

IV .5.1.1.Préparation de l'émulsion

La phase membranaire organique est préparée par dissolution d'une quantité appropriée de Span 80 comme agent tensioactif et Aliquat336 comme extractant dans de l'hexane comme diluant. Après, un volume d'hydroxyde de sodium est ajouté goutte à goutte à la solution organique soit à l'aide d'un homogénéiser Vortex à grande vitesse pendant un temps de mélange fixe ou bien en utilisant appareil ultrason. Le rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase organique est fixé à 1. Les stabilités de l'émulsion sont effectuées à l'aide du montage expérimental schématisé sur la figure 20

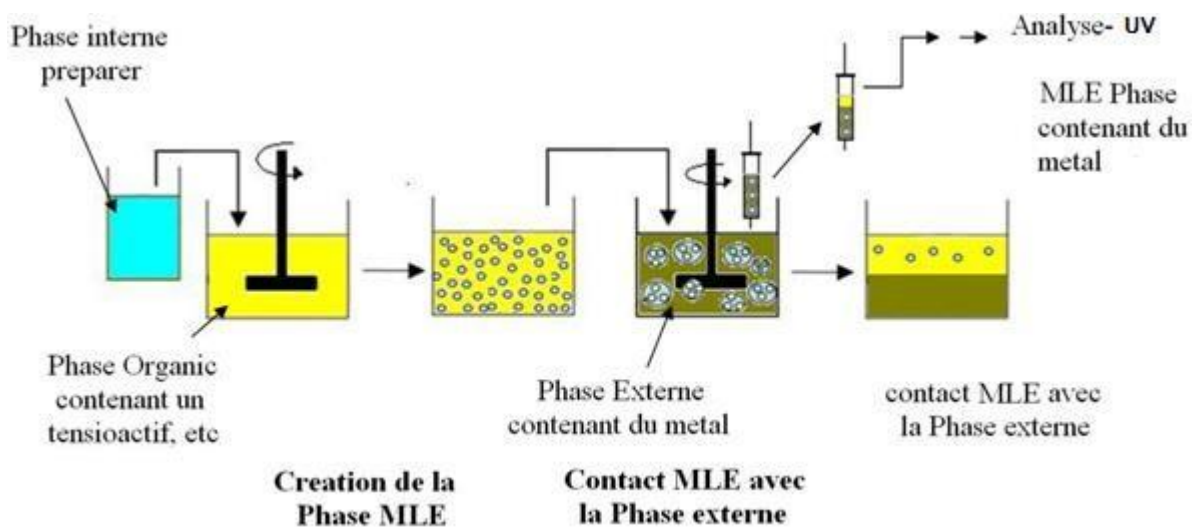


Figure 20 : Procédure d'extraction par membrane liquide émulsionnée

Procédure d'extraction

La phase émulsionnée préparée est mise au contact avec la solution d'alimentation initiale (contenant le métal) dans lesquelles, le rapport des solutions de la phase d'alimentation à la phase membranaire était de 8,33. Le tout est porté sous agitation (220 tpm) avec un agitateur à plateforme, durant un temps de 30 min

La membrane liquide émulsionnée a été utilisée dans l'étude de la perméabilité des ions métalliques. Le complexe formé entre le métal et l'extractant diffuse à travers la membrane

Partie Expérimentale

liquide à l'interface de la phase d'épuration (gouttelettes internes). Ainsi, la réaction de ré-extraction aura lieu où le métal est pré-concentré dans la phase d'épuration et l'extractant est régénéré (Figure IV.6).

Après l'extraction, l'émulsion est séparée de la phase d'alimentation par décantation. On prélève 100 µl de la solution métallique Ni(II) qui est conduit à l'analyse tout en lui ajoutant 100 µl PAR(III) (10^{-3} mol. L⁻¹) et 2ml d'eau distillé.

La concentration du soluté dans la phase aqueuse interne est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis.

Réponse analytique

La réponse analytique est donnée en termes de rendement d'extraction des ions (R), exprimé en %, et défini par l'équation:

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

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 .6.Analyse par UV-visible :

Le dosage des ions de nickel(II) est effectué au moyen de l'indicateur PAR. Alors que la quantification du nickel(II) est obtenue par la technique de spectrophotométrie d'absorption UV-Visible. L'absorbance du complexe PAR- Ni(II) est suivie à la longueur d'onde caractéristique. Le complexe PAR-nickel absorbe à 495 nm. Des concentrations du Ni(II) ont été préparées pour tracer la courbe d'étalonnage. La mesure de l'absorbance de ces solutions est faite dans les conditions opératoires suivantes:

- A l'aide d'une pipette, 2 mL d'eau distillé
- A l'aide d'une micro-pipette, 100 µL de solution de nickel à analyser
- A l'aide d'une micropipette, 100 µL de la solution PAR

Remarque:

Avant le commencement du dosage, la ligne de base de l'appareil est corrigée en utilisant l'eau distillée ainsi que la solution du PAR pour les cuvettes de référence et de travail,

❖ Généralités sur le PAR

Son nom selon IUPAC est le 4-(2-pyridylazo)-resorcinol, de formule chimique C₁₁H₉N₃O₂ avec une masse molaire 215,21g/mol. C'est un produit organique stable de pouvoir oxydant fort, sa formule semi développé est la suivante (figure 21) son point de fusion est 200°C

Partie Expérimentale

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

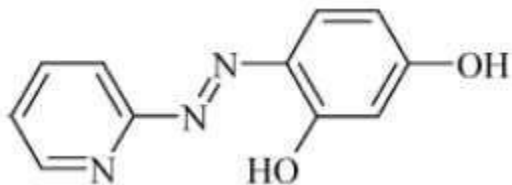


Figure 21: Structure développée du complexant PAR [29]

Le PAR présente plusieurs caractéristiques rendant ce dernier à pouvoir former une grande stabilité des complexes sur une grande gamme de métaux tels que le cobalt, le cuivre, l'argent, le mercure, Le nickel le plomb et le zinc.

IV .7.Détermination des conditions optimales de l'extraction

Cas ultrason

IV .7.1.Effet de la vitesse des ultrasons

Au préalable, on a fixé la concentration de l'extractant (Aliquat 336) à 2% m/m et la concentration du tensio-actif (Span 80) à 1% m/m, dissous dans 7,5 ml d'hexane. L'expérience a été réalisée dans un rapport de la phase membranaire sur la phase interne égale à 1. Après, on ajoute goutte à goutte un volume de l'hydroxyde de sodium, sous influence des radiations des ultrasons allant de 20% à 100% durant 20 min. Enfin, on réalise l'extraction avec 62,5 ml de la solution d'alimentation qui contient le métal sous agitation mécanique de 220 tpm durant 30 min.

Le rendement d'extraction a été examiné pour les valeurs suivantes : Avec concentration de Ni(II)= 100ppm, [NaOH]= 0,75M

IV .7.2.Effet du temps des l'ultrasons :

On suit le même protocole pour la formation d'émulsion (en présence des ultrasons). Dans ce cas là, on fixe la radiation de l'ultrason à 50% et on fait varier le temps d'émulsification de 10min à 50min. Les autres conditions restent valables.

Partie Expérimentale

IV .7.3.Effet de la vitesse d'émulsification à l'aide d'un homogénéiseur-disperseur du type Vortex

Vortex est un instrument de dispersion et d'homogénéisation pour la préparation des émulsions de volumes, il permet de faire varier la vitesse d'agitation de 600 à 2500 tours par minute .Pour la préparation de l'émulsion, nous avons utilisé cet agitateur en fixant un temps (20min)et fait varier la vitesse d'émulsification de telle manière à avoir une émulsion stable.

IV .7.4.Effet du temps d'émulsification à l'aide d'un homogénéiseur-disperseur du type Vortex

Un des paramètres les plus importants pour le procédé d'extraction par MLE est le temps d'agitation, pour cela nous avons varié le temps d'agitation entre 5min à 50min tout en maintenu les autres conditions constantes.

IV .7.5.Effet de la concentration du tensio-actif (Span 80) :

Pour cet effet, on s'intéresse uniquement à l'étude de la variation de la concentration du tensioactif de 0,25 à 2,5(%m/m) en travaillant dans les mêmes conditions opératoires qu'on a réalisée précédemment et en prendre en considération les paramètres déjà optimisés au cours de notre étude.

IV .7.6.Effet de la concentration de la phase d'épuration :

On a procédé à la variation de la concentration de la phase d'épuration. Différentes concentrations en hydroxyde de sodium allant de 0,25 à 2M ont été testées dans l'extraction du Ni(II). Les autres paramètres optimisés précédemment sont maintenues constantes.

IV .7.7.Effet de la concentration de la phase d'alimentation :

L'étude consiste à faire varier la concentration de la solution de nickel (II) de 80 à 250ppm et cela à temps fixe. L'agitation est fixée à 230 tpm et les autres conditions ont été maintenues.

Résultats et discussion

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré à l'étude paramétrique de l'extraction des ions de nickel(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée en utilisant deux types homogénéiseurs Vortex et ultrason. L'étude du procédé d'extraction reposera sur l'optimisation d'un paramètre expérimental à la fois tout en maintenant les autres constants.

L'évaluation de la réponse analytique est donnée par le rendement d'extraction des ions de Ni(II) est donnée par équation

$$R(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (4)$$

V.1 Optimisation de dosage du Ni(II) par complexométrie-visile

Différentes concentrations en nickel(II) ont été utilisées pour tracer la courbe d'étalonnage correspondant (Figure 22). La quantification du Ni(II) est faite par la technique de spectrophotométrie d'absorption Visible, et ce au moyen d'un dosage par complexométrie en utilisant le 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR).

Le domaine de linéarité de Beer-Lambert est entrepris entre ces concentrations.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c \quad (5)$$

Où :

I₀ : Intensité du faisceau incident ;

I : Intensité du faisceau émergent de la solution ;

ε : coefficient d'extinction molaire (l.mol⁻¹.cm⁻¹) ;

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

C : Concentration de la solution à analyser

RESULTATS ET DISCUSSIONS

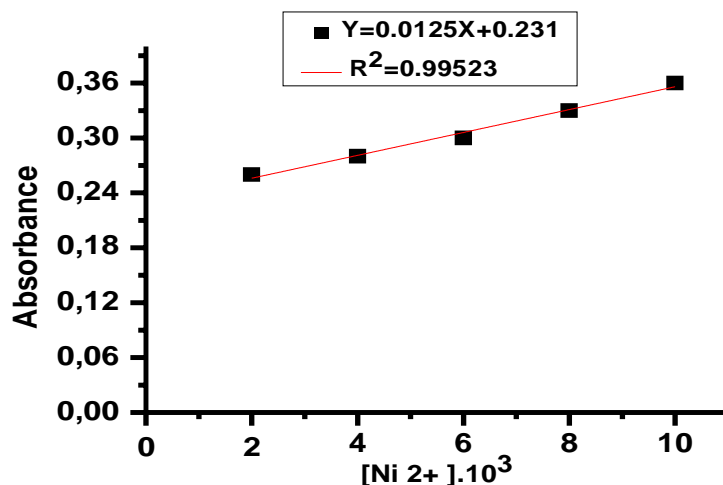


Figure 22 Courbe d'étalonnage du Ni(II)

La courbe ci-dessus (figures 22) est linéaire dans l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

Plusieurs paramètres peuvent influencer la stabilité des émulsions tels que : La vitesse et le temps d'émulsification, la concentration du tensioactif, la concentration de la phase d'épuration et la concentration de la phase d'alimentation.

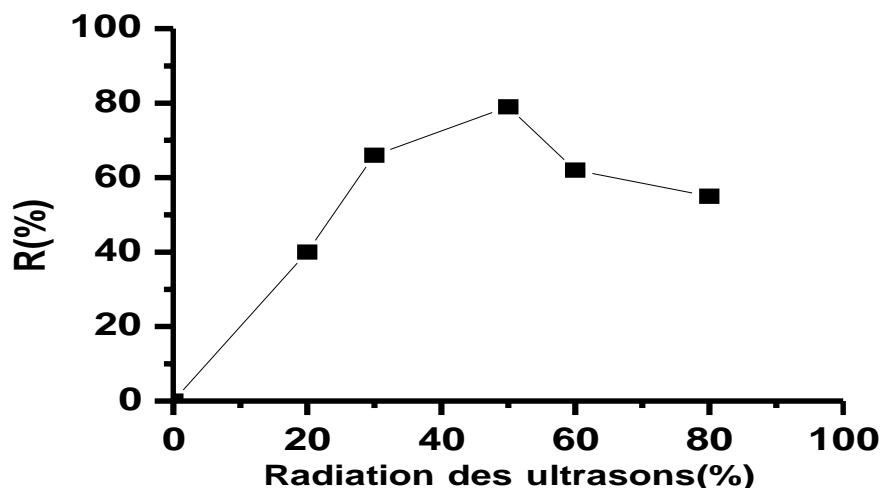
L'étape d'émulsification a été étudiée en utilisant deux homogénéiseurs différents : Vortex et procédé ultrason dans l'extraction du Ni par la technique de membrane liquide émulsionnée. Cette membrane a été préparée à la température ambiante.

Etude de l'extraction de nickel(II) par MLE :

Effet de pourcentage des radiations des ultrasons :

Comme l'on a déjà vu dans le chapitre 2, l'étape d'émulsification influence fortement la stabilité d'émulsion. Donc, pour préparer une émulsion, il faut porter de l'énergie dans le système à deux phases. Les radiations ultrasoniques se sont avérées très efficaces pour produire des émulsions stables à long terme des gouttelettes de taille micrométriques et nanométriques. L'effet du pourcentage des radiations ultrasonores sur les efficacités d'extraction du nickel est illustré dans la Figure 23.

RESULTATS ET DISCUSSIONS



(Figure 23) : Effet de pourcentage des radiations d'ultrason sur l'extraction du Ni (II)

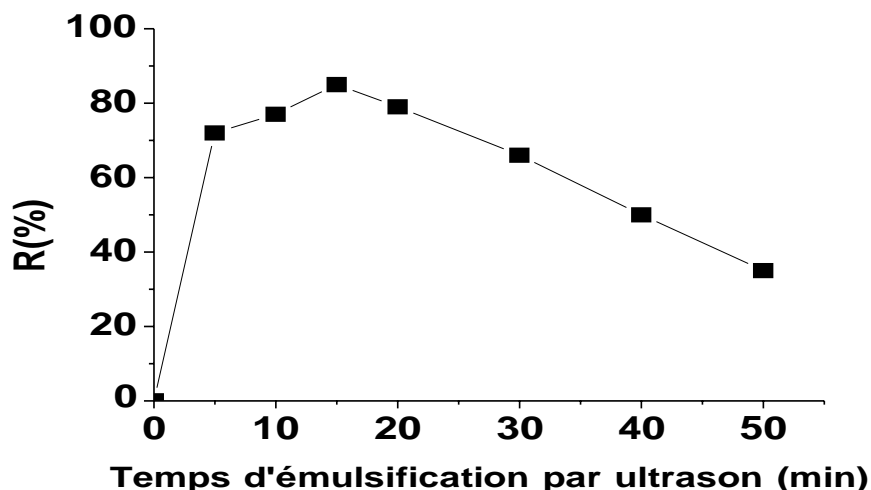
[Span80] = 1% ; [Aliquat336] = 2% ; [NaOH]=0,75M ; [Ni²⁺] = 100ppm ;

On observe que pour faibles valeurs de radiation, le champ sonore est insuffisant pour donner l'énergie nécessaire à une bonne dispersion des gouttelettes aqueuses dans la phase membranaire. Le pourcentage d'extraction augmente avec l'augmentation de la vitesse des ultrasons. A 50% en ultrason, on aura une valeur optimale avec un rendement de 79%. Au-delà de cette valeur, une radiation ultrasonique plus élevée produit des surfaces spécifiques des émulsions E/H, mais le phénomène de la coalescence est plus important. Des auteurs [39] ont trouvé le même comportement dans leur étude.

Effet du temps d'émulsification par ultrason sur la formation d'émulsion :

L'un des paramètres les plus importants pour le processus de MLE est le temps d'émulsification. Dans cette expérience, le temps d'agitation par ultrason a été étudié dans l'intervalle, [5-50 min], tous les autres paramètres sont restés inchangeables. Les rendements d'extraction pour le métal étudié sont représentés graphiquement sur (la figure 24)

RESULTATS ET DISCUSSIONS



(Figure 24) Effet de temps d'émulsification par ultrason sur le rendement d'extraction

[Span80] = 1% ; [Aliquat336] = 2% ; [NaOH] = 0,75M ; [Ni²⁺] = 100ppm ;

Les résultats obtenus montrent clairement qu'une augmentation du temps d'émulsification jusqu'à un temps de 15min augmente la stabilité de l'émulsion. Pour des temps d'émulsification inférieur à 15min, la taille des gouttelettes de la phase interne est grande, ce qui conduit à leur coalescence. En revanche, une longue durée d'émulsification, peut provoquer rupture de l'émulsion [39]. Pour cela on a choisi un temps d'émulsification égale à 15min pour la suite de l'étude.

V.2.3. Effet de la vitesse d'agitation par Vortex sur la formation d'émulsion

La vitesse de l'homogénéisateur est un paramètre crucial pour vérifier la stabilité de l'émulsion. Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux utilisés précédemment avec l'hexane comme diluant. En faisant varier la vitesse d'agitation comme suit: 600, 800, 1000, 1400, 1800 et 2500 tour par minute en utilisant un agitateur mécanique Vortex. L'effet de la vitesse d'agitation sur la stabilité de l'émulsion est présenté dans la figure 25.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

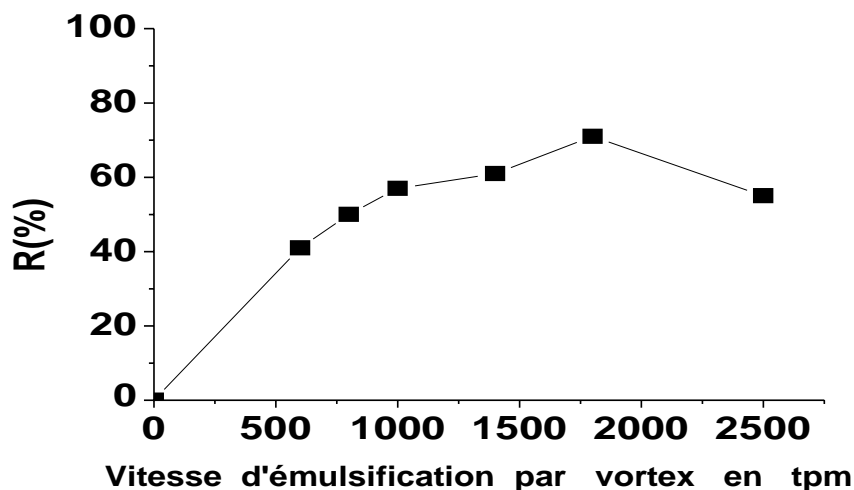


Figure 25 : Effet de la vitesse d'extraction sur le rendement d'extraction

[Span80] = 1% ; [Aliquat336] = 2% ; [NaOH] = 0,75M ; [Ni²⁺] = 100ppm ;

D'après la figure 25, on observe que la stabilité de l'émulsion augmente lorsque la vitesse d'agitation passera de 800 à 1800 tpm. D'autre part, quand la vitesse d'émulsification augmente au-delà de 1800 tpm, la stabilité de l'émulsion diminue. Ceci peut être s'expliquer par le faite qu'une agitation plus élevée conduit à la formation de plus petits globules (grand cisaillement), augmentant de ce fait l'aire interfaciale entre la phase externe et les globules de l'émulsion et accélère aussi le transfert de matière et favorise l'extraction [40]. Cependant, une grande vitesse d'agitation peut conduire à un gonflement d'émulsion et provoque de ce fait un taux de rupture plus élevé. Une étude par d'autres auteurs suggère qu'en augmentant la vitesse de l'homogénéisateur au-dessus d'une valeur critique n'affecte pas seulement la stabilité de l'émulsion mais également le rendement d'extraction. Dans cette étude, la gamme appropriée de la vitesse de l'homogénéisateur dans le processus d'extraction ELM était de 1800 trp/min [41].

V.2.4. Effet de temps d'agitation par vortex sur la formation d'émulsion

L'effet du temps d'émulsification sur l'extraction du nickel par MLE est présenté sur la figure 26. Le temps d'émulsification a été varié de 5 à 50 min

RESULTATS ET DISCUSSIONS

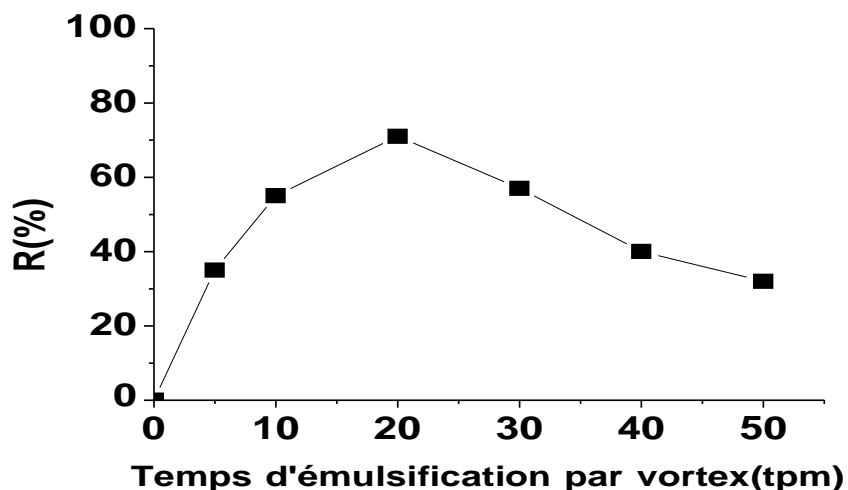


Figure 26 : Effet de temps d'émulsification par vortex sur le rendement d'extraction

[Span80] = 1% ; [Aliquat336] = 2% ; [NaOH] = 0,75M ; [Ni²⁺] = 100ppm ;

Comme le montre la figure 26, un temps d'émulsification inférieur à 20min peut contribuer à une plus grande rupture due à des gouttelettes d'émulsion plus grosses qui entraînent leur coalescence. En revanche, pour un temps d'émulsification long, le cisaillement interne est grand ce qui favorise la déstabilisation de la membrane [41].

V.2.5. Comparaison entre l'homogénéisation classique (Vortex) avec l'homogénéisation par ultrason

Les valeurs de rendements d'extraction du nickel par la technique du membrane liquide émulsionnée en utilisant Spn80 comme tensioactif et Aliquat 336 comme extractant ont montré que les émulsions préparées par émulsification ultrasonique sont plus stable que celles préparées par la d'homogénéisation classique. Une étude par [42] concluent que les ultrasons à haute intensité pourraient être utilisé pour améliorer les propriétés émulsifiante des émulsifiants. Pour cela on a choisi l'émulsification par ultrason pour la suite de l'étude.

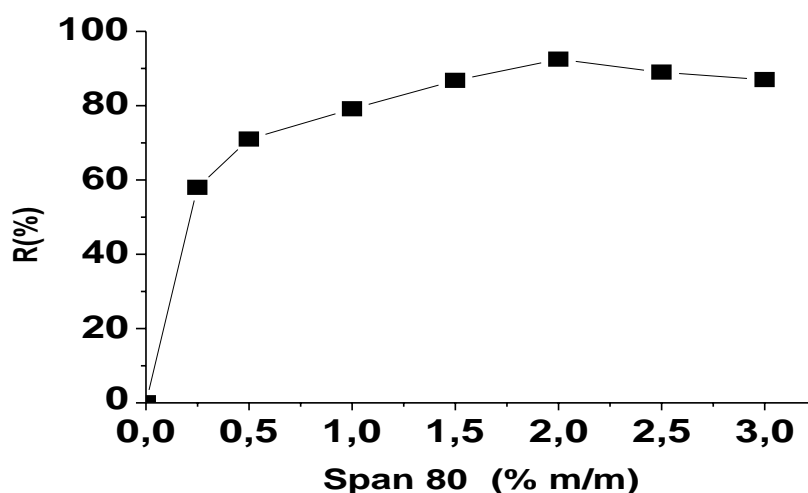
V2.6. Effet de la concentration de tensioactif

Les tensioactifs jouent un rôle énergétique en tant que composant dans la formation de MLE et dans le processus d'extraction. Ils présentent des propriétés amphiphiles contenant à la fois des groupes hydrophobes et hydrophiles et soluble dans les deux solvants organiques et eau. Le choix du tensioactif est très important, car il influe sur la stabilité de l'émulsion, gonflement de l'émulsion, transport d'ions métalliques, rupture de la membrane et tension

RESULTATS ET DISCUSSIONS

interfaciale entre les interfaces huile/eau [43]. Le tensioactif utilisé dans ce travail est le Span80, un agent biodégradable, qui assure la stabilité de l'émulsion et avec une balance hydrophile-lipophile (HLB) égale 4,3 et possède des propriétés d'émulsifiant d'où il tend à construire une émulsion type ; Eau-dans-Huile. L'effet de sa concentration sur l'extraction du nickel en utilisant ultrason comme homogénéisera été étudié. 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 déjà optimisé.

En variant pour cette expérience uniquement la concentration du tensioactif (Span80). Les valeurs prises de : 0,2 à 3(%m/m). Les résultats de cette expérience sont montrés dans la figure 27



(Figure 27) : Effet de concentration de tensioactif span sur le rendement d'extraction

[Aliquat336] = 2% ; [NaOH]=0,75M ; [Ni²⁺] = 100ppm ;

Les résultats donnés dans la figure 27 montrent clairement que le rendement d'extraction évolue avec la concentration du tensioactif jusqu'à une concentration de 2 % (en masse) en Span 80 et diminue légèrement par la suite. Un maximum d'extraction (92,51) est obtenu pour une concentration en Span80= 2%.

En outre, pour une faible concentration en Span80, l'émulsion est pratiquement fragile car la quantité est insuffisante pour entourer toute la phase aqueuse interne. L'augmentation de la concentration du tensioactif réduit la tension superficielle de la membrane, ce qui produit des globules d'émulsion plus petits et par conséquent augmente la surface de contact. En revanche, des études établies par [28], montrent que l'utilisation de fortes concentrations en tensioactif a un effet négatif sur l'extraction du chrome(VI) en raison de l'augmentation de la viscosité de l'émulsion. On peut en conclure qu'il a eu un effet néfaste sur la diffusivité du

RESULTATS ET DISCUSSIONS

complexe, dans l'émulsion et le transfert de masse. Par conséquent, une concentration de 2% (en masse) de Span 80 est sélectionnée comme étant la meilleure concentration de l'agent tensioactif [44].

Effet de la concentration de la phase interne :

Un autre paramètre important dans le processus de MLE est la concentration de la phase d'épuration. Pour évaluer l'efficacité de l'extraction du nickel, des expériences ont été réalisées dans des conditions optimales en faisant varier la concentration de NaOH de 0,25 à 2M, et les résultats ont été illustrés à la Figure 28.

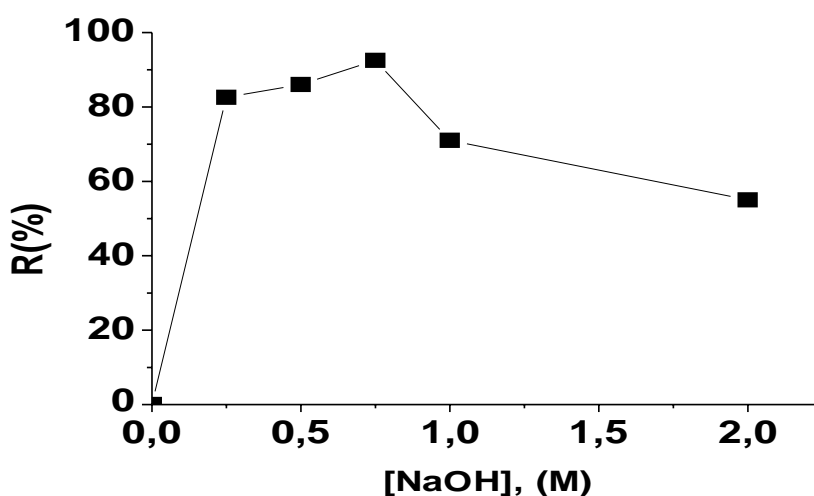


Figure 28 : Effet de concentration de la phase d'épuration sur l'extraction de Ni(II)

[Span80] = 2% ; [Aliquat336] = 2% ; temps d'émulsification = 15min

Les résultats de l'effet de la concentration en hydroxyde de sodium dans la phase de piégeage sur l'extraction de Nickel montre que le meilleur rendement d'extraction est de 92,51% obtenu en utilisant 0,75M d'hydroxyde de sodium comme phase interne. Après cette concentration, le rendement d'extraction des ions de Ni(II) chute. Cette diminution est due à l'augmentation de la viscosité et à la réaction entre l'agent de piégeage et le Span 80, ce qui réduit partiellement ses propriétés tensioactives, et par conséquent, déstabilise l'émulsion [44]. Un excès d'agents de piégeage peut hydrolyser les tensioactifs et diminuer la stabilité de l'émulsion

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Effet de la concentration de la phase d'alimentation

Afin de définir l'influence de la concentration initiale en Ni(II) sur l'efficacité de son extraction, nous avons préparé des solutions (phase externe) avec des concentrations allant de 80 à 250 ppm, Les résultats du taux d'extraction sont représentés sur la figure 29 .

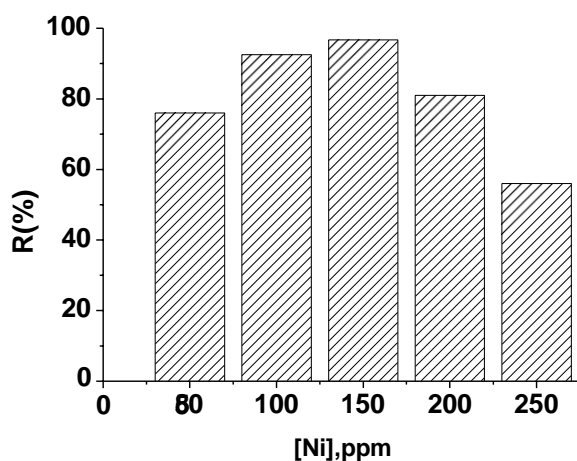


Figure 29 : effet de concentration de la phase d'alimentation sur l'extraction

Le rendement d'extraction maximal du Ni(II) est de 96,72%, obtenu à partir d'une concentration initiale de 150ppm, à 30 minutes d'agitation

L'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de nickel de 80 à 150 mg/L. Cette amélioration du rendement est due à l'augmentation de la force motrice de transfert de matière. Pour des concentrations de 150 à 250 mg/L, l'efficacité d'extraction diminue en raison de la saturation rapide des gouttelettes internes situées dans la région périphérique de l'émulsion, ce qui force les ions de Ni²⁺ à pénétrer dans des régions plus profondes. Par conséquent, une augmentation de la concentration initiale du métal implique aussi à une augmentation de la longueur du trajet de diffusion. Ceci indique que la résistance de transfert de matière dans les globules d'émulsion est importante [42].

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est consacré à l'étude de la stabilité de l'émulsion en présence d'un procédé ultrason. Malheureusement, il n'est pas si facile de le faire, car les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables, notamment les facteurs qui affectent sa stabilité tels que la coalescence, la floculation. Ces facteurs pourraient changer la taille des gouttelettes. Donc, L'ultrason a été identifié comme technologie potentielle peut répondre à cet objectif. Elle est largement utilisée en chimie et autres, a été l'un des intérêts des chercheurs au cours de la dernière décennie.

Dans le but d'étudier l'extraction du nickel à partir du milieu nitré par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE), une émulsion de type II composé d'un émulsifiant Span80, liquide ionique Aliquat 336, l'hexane comme diluant et une phase aqueuse interne d'hydroxyde de sodium est utilisé. Ce travail nous a permis de déceler les conclusions suivantes :

Le dosage a été optimisé par complexométrie au moyen de la spectrophotométrie d'absorption Visible. D'où le réactif 4-(2-pyridylazo)-résorcinol (PAR) a formé avec l'ion Ni(II) un complexe stable qui a absorbé à une longueur d'onde de 495 nm. La courbe d'étalonnage a été optimisée et le domaine de linéarité de Beer-Lambert a été vérifié.

Les paramètres expérimentaux optimisés sont les suivants : vitesse d'agitation d'émulsification, temps d'agitation d'émulsification en utilisant homogénéiseurs Vortex, temps et vitesse des radiations des ultrasons, concentration du tensioactif, concentration de la phase interne, concentration de la phase d'alimentation.

Au cours de notre étude nous avons montré que l'utilisation d'un procédé ultrason a une très grande influence sur la stabilité et les propriétés interfaciale de l'émulsion.

Les résultats de l'étude de l'élimination de nickel en solutions aqueuses nitrée par membrane liquide émulsionnée montrent que les meilleures conditions opératoires conduisant à une excellente efficacité de piégeage et une meilleure stabilité de l'émulsion sont : une concentration de Span 80 de 2% (en masse), un temps d'émulsification de 15min, 50% de l'intensité des radiations. La meilleure concentration d'hydroxyde de sodium dans la phase interne est de 0,75M. Le bon fonctionnement du système émulsionné dépend de la concentration de la phase d'alimentation : une extraction efficace est enregistrée (R=96,72%) à partir du [Ni]=150 ppm.

Conclusion générale

Et pour terminer on peut dire que notre résultat est en accord avec les résultats de d'autres chercheurs car diverses études ont été appliquées à l'extraction des métaux et ils ont conclu que l'émulsification assistée par ultrasons est une technique plus efficace par rapport à agitation par Vortex. Nous avons envisagé quelque perspective relative à notre problématique :

- Etudier les changements dans la taille de globule d'émulsion et mesurer la teneur en eau dans la membrane liquide lors de phénomène de gonflement.
- Etudier toutes les techniques d'émulsification ainsi que tous les tensio-actifs non ionique biodégradable concurrents avec le span80.
- Utiliser la microscopie électronique pour bien comprendre la mécanisme d'extraction par ultrason
- Examiner toutes les méthodes de désémulsification.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Abdelkader GASMI et Mebarek AMAMA (2015), Détermination des paramètres d'extraction liquide-liquide de cuivre et nickel par diphényle-thiocarbazone, mémoire de master ; Université AHMED DRAIA Adrar.
- [2] Khaoula BOUNAFI (2020), Elimination du nickel (II) par un charbon activé noix de pêche, mémoire de master ; Université Mohamed Khider de Biskra
- [3] Asma BENAÏSSA et Aïssa BENSIRA (2013), Extraction de cadmium (II) par membrane liquide émulsionnée ; Mémoire de master ; Université Dr Moulay Tahar de Saida
- [4] Zereshki S., Shokri. A. and 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 325 – 115251
- [5] Ali Dahmane MESSAOUDA et Amel SAAD SAOUD (2018), Stabilisation et amélioration des caractéristiques organoleptiques d'un jus d'orange par usage d'ultrason mémoire de Master Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Boudj bou arriridj
- [6] Amri TAMAZOULT et Taous .KHARBOUCH (2020), Étude de la spéciation chimique du Nickel avec des phases d'hydratations formés dans des matrices cimentaires, mémoire de master ; Université A.MIRA-BEJAIA
- [7] Amaria BOUNACEUR (2015), Adsorption du fer, nickel et cobalt par la marne argileuse en solution aqueuse; MEMOIRE DE MASTER ; Université abou bekr belkaid – TLEMCEN
- [8] Hamid KHERAZ (2010), Contribution à l'étude électrochimique des dépôt du nickel sur le cuivre, mémoire de Magister en Génie Mécanique ; Université Abderrahmane Mira – Bejaia
- [9] Fatma DAR KEBIRA (2013) ; Synthèses, caractérisations et étude structurale des complexes de nickel et de cuivre, mémoire de magister ; Université Abou bekr belkaid – TLEMCEN
- [10] Yasmina AISSANI et Siham AOUCHE (2020) ; Synthèse de l'hydrazone et sa complexation par le nickel ; Mémoire de Master ; Université A. MIRA – Béjaïa
- [11] Baghdad MEDJAHED (2013), Etude expérimentale et théorique du procédé d'extraction et du transport de cations métalliques à travers une membrane liquide supportée, liquide-liquide et liquide-solide, thèse de doctorat en chimie, Université abou bekr Belkaid – TLEMCEN

- [12] Warda BEY (2014), Préparation et caractérisation d'un catalyseur à base de nickel /Montmorillonite ; memoire de master ; Université Ferhat ABBAS, Sétif 1
- [13] Samia MELAIM (2014), Dépôt de particules de nickel-cobalt sur une argile: Préparation et caractérisation, mémoire de master. Université Ferhat ABBAS,Sétif 1.
- [14] Toxicological Profile for Nickel (1997) U.S.Department of Health and Human Services, Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)
- [15] Chanez BELAIDI et Dihia BOUKHALFA (2018), Optimisation de la composition et des conditions expérimentales pour stabiliser une émulsion de Pickering mémoire de master ; Université mouloud mammeri de TIZI-OUZOU
- [16] Eléonore JOUANNY – BOUYER (2011), Stabilisation d'émulsions d'intérêt pharmaceutique par des protéines et des polysaccharides : exemples de la β -lactoglobuline, de la gomme arabique et de la gomme xanthane ; Thèse de doctorat université PARIS-SUD
- [17] Lynda HAMANI et Hanane SIDI (2016), Récupération et séparation d'ions métalliques par la méthode de membranes liquides émulsionnées ; Mémoire de fin d'études En vue de l'obtention du diplôme de Master Université A. MIRA – BEJAIA
- [18] Imad RIDJALINE et Salim BOUALLAK (2016), Contribution à l'étude d'extraction du Cérium (III) par Membrane Liquide Emulsionnée Mémoire de fin étude Master ; Université A. MIRA – BEJAIA
- [19] Kaci Messaouda (2018), Développement et caractérisation d'un nouveau procédé d'émulsification non dénaturant par transduction piézoélectrique de hautes fréquences, thèse de doctorat l'universite de lorraine France
- [20] Sarah CHAOUCHI (2015), Enlèvement des polluants émergents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée, thèse de doctorat Université badji mokhtar-ANNABA
- [21] Ismail Chabane (2020), Pré-concentration de Terres Rares par la Membrane Liquide Emulsionnée (MLE). Etude Expérimentale, mémoire de master, Université abou-bekr belkaid – TLEMCEM
- [22] Nacera ZABAT (2010), Complexation de métaux lourds Par des hétéropolyanions lacunaires De type DAWSON : extraction Par membrane liquide émulsionnée Pour l'obtention du grade de Doctorat Université Badji Mokhtar –Annaba
- [23] Kamilia ADDJIMI et Meriem BEKKOUCH ;Zehri Omayma(2021), Conception et réalisation d'un télémètre a ultrason en utilisant une carte arduino application à un véhicule électrique ;mémoire de master université d'Echahid Mohamed Lakhdar Ammara d'El Oued

- [24] Saida ATMANI et Sarah KHELFAOUI (2020), Contribution à l'optimisation de l'extraction assisté par ultrason de l'huile de graines de moringa oleifera, mémoire de master université Abderrahmane Mira de Béjaia
- [25] Zeyneb Sefrou 2012 ; *Etude de la formulation d'émulsion dans l'extraction du plomb(II) par membrane liquide* ; mémoire de master en chimie, l'universite aboubekr belkaid-TLEMCEN
- [26] Sid Ahmed ELHABIRI (2018); Réention du Terbium et du Fer sur membrane liquide supportée. Etude de la sélectivité ; thèse de doctorat; Universite abou-bekr belkaiTLEMCEN
- [27] Omelchuk KATERYNA 2018 ; Etude physico-chimique de nouveaux agents d'extraction pour la récupération du cobalt, du nickel et du manganèse en milieu chlorure par extraction liquide-liquide Thèse Doctorat de l'Université de recherche Paris.
- [28] Nacera BENYAHIA (2015), Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modelisation du procédé ; thèse de doctorat, Universite abou bekr belkaid-TLEMCEN
- [29] Soumia BOUIBA (2021), Formulation et caractérisation d'émulsion huile/eau d'une mayonnaise à base d'huile de fruit de Pistacia Lentiscus ; Mémoire de Master ; Université Ahmed Draïa Adrar
- [30] Mourad TOUATI (2019), Etude de la sélectivité d'extraction du couple Ni(II) et Co(II) par l'acide caprique et l'acide D2EHPA dans le chloroforme en présence de l'agent synergique le MIBK ; mémoire de Master ; Université Mohamed Khider de Biskra
- [31] Nourelhouda BOUKAOUS (2014), Extraction du Colorant Noir Bleu Naphtol et du médicament Ibuprofène en milieu Aqueux par Membrane Liquide Emulsionnée ; mémoire de Magister universite badji mokhtar-ANNABA
- [32] Rebiha AMRI et Naima AMARA(2013) ; Détermination simultanée de cuivre et nickel par la spectrophotométrie UV-visible, mémoire de master en génie des procédés Université A.MIRA BEJAÏA
- [33] Halima BENHADDOU (2014) ; Séparation et pré-concentration du Ni(II) et duCo(II) par la technique de membrane liquide Volumique(MLV), mémoire de master ; l'universite Aboubekr Belkaid- TLEMCEN
- [34] : Omar ZAIBET et Saadi AYADI 2020 ; synthese de particules poilymériques hydrophiles biocompatibles, modification chimique du poly (chlorure de vinyle) mémoire de Master Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arreridj

- [35] Amina CHAOUA et Khaoula LITIM(2020) ; Synthese et caracterisation des nanopoudres de zno pur par sol-gel et hydrothermale ; mémoire de master Universite larbi ben m'hidi OUM EL BOUAGHI
- [36] Melouka Mehtez et Zoulikha.Zouar (2013); Séparation par extraction liquide – liquide du Néodyme (III) par l'acide phosphonique suivi par spectrophotometrie Uv/vis utilisant l'arzenazo III ; Mémoire de master ; Université Dr Moulay Tahar de SAIDA
- [37] Nadine PIERAT (2010) ; Préparations d'emulsions par inversion de phase induite par agitation ; thèse de doctorat ; UNiversite henri poincare - NANCY
- [38] : J; Ghasemi, H. Peymana and A.Niazi (2007) Spectrophotometric Determination of Acidity Constants of 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol in Various Micellar Media Solutions, J. Chinese Chemical Society, 54, 1093-1097
- [39] Chiha, O .Hamdaoui, F. A.chekkat, C. Pétrie 2010 Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper (II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process. Ultrasonics Sonochemistry 17, 318–325 S
- [40] S. Venkatesan, K.M. Meera Sheriffa Begum (2009), Emulsion liquid membrane pertraction of imidazole from dilute aqueous solutions by Aliquat-336 mobile carrier. Desalination 236, 65–77
- [41] J. Norela, O.Norasikin; B.R Muhammad(2021) Extraction and recovery of organic compounds from aqueous solution using emulsion liquid membrane process ,1301-1306
- [42]B. Zungur;M. Kaymk-Ertekin, Figen (2015): physical properties of olive oil in water model emulsion; Effect of aqueous and oil phase concentration and homogenization types, Academic gida 13, 22-34.
- [43] S. Sujatha a, N. Rajamohan b, S. Anbazhagan c, M. Vanithasri c ; M. Rajasimman (2021) Extraction of nickel using a green emulsion liquid membrane – Process intensification, parameter optimization and artificial neural network modeling 165 – 108444
- [44] S Zereshki , A Shokri, A Karimi (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. molecular liquids 325

Résumé

Le but de notre travail est dédié à l'étude de la possibilité d'extraction des ions du Ni(II) par un extractant Aliquat336, un tensio actif Span80, la membrane liquide émulsionnée (MLE) est la méthode utilisé pour effectuer cette extraction, par un procédé ultrason qui a été largement utilisé récemment, qui s'est dévoilé être une source d'énergie pratique dans les laboratoires de chimie ainsi que son influence sur la stabilité et les propriétés interfaciales des émulsions qui est notre objectif. Aussi par un homogénéiseur Vortex afin de faire une étude comparative entre ces deux types d'homogénéiseurs. L'étude de la technique permet l'optimisation des paramètres expérimentaux qui ont le plus d'influence sur l'extraction du Ni(II).

Les conditions opératoires optimales donnant un rendement d'extraction de (R=96,72%) sont comme suit : [Span80]=2% m/m ; [NaOH]=0.75M ; Temps d'émulsification par ultrason = 15min ; Radiation des ultrasons=50% ; [Ni]=150ppm

Mots Clés : Extraction, Nickel (II), Membrane liquide émulsionnée, PAR, ultrason

Summary

The purpose of our work is dedicated to the study of the possibility of extraction of ions from Ni(II) by an extractant (Aliquat336), a surfactant (Span80), the emulsified liquid membrane (EMM) is the method used to perform this extraction, by an ultrasonic process which has been widely used recently, which has proven to be a practical source of energy in chemical laboratories as well as its influence on the stability and the interfacial properties of emulsions which is our objective. Also by a Vortex homogenizer in order to make a comparative study between these two processes. The study of the technique discovered the optimization of the experimental parameters that have the most influence on the extraction of Ni(II).

The optimal operating conditions giving an extraction yield of (R=96.72%) are as follows: [Span80]=2% m/m ; [NaOH]=0.75M; Emulsification time by ultrasound = 15min; Ultrasound radiation=50%; [Ni]=150ppm

Keywords : Extraction, Nickel (II), Emulsified liquid membrane, PAR, ultrasound

ملخص

الغرض من عملنا متخصص الدراسة إمكانية استخراج الأيونات من النيكل (II) بواسطة مزيل ص 336 ، الاغني بالسطح س 80 ، واضواء السائل المثلج هو الطريقة المبتدئة لتقييم هذا المبتدع ، بواسطة عملية المثلج الصلبة التي تم استخدامها على نطاق واسع مؤخرًا ، والتي أثبتت أنها مصدر طاقة عملي نبي المبتدع التقليدية بالإضافة إلى تأثيرها على الاستقرار والخصائص الفيزيائية للمثلجات وهو هدفنا. أيضا عن طريق النمط نموذج دراسة نظرية بين فئتين الأيونات من النيكل من المثلجات التجريبية التي لها تأثير أكبر على استخراج النيكل. (II)

ظروف التشغيل المثلى التي نحصل عليها (96.72% هي كما يلي: [Span80] = 2% m/m ،

إمداد الطاقة الصوتية = 0.75 جول/لتر ؛ وقت المثلج بالهرجات فوق الصوتية = 15 دقيقة ؛ النطاق الهرجات

تحت الصوتية = 50% ؛ [Ni] = 150 جزء من المليون للملح المبتدع: المثلج ،

النيكل (II) ، الاغنياء السائل المثلج ، بار ، الهرجات فوق الصوتية