

## TABLE DES MATIERES

### LISTE DES FIGURES

### LISTE DES TABLEAUX

<b>Introduction Générale</b>	17
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	20
<b>Chapitre I : Revue Bibliographique</b>	
I.1. Introduction	22
I.2. Chimie de l'uranium	22
I.2.1. Les actinides	22
I.2.2. Définition de l'uranium	22
I.2.3. Caractéristiques chimique de l'uranium	23
I.2.4. Utilisations de l'uranium	23
I.2.5. Ion uranyle	23
I.2.5.1. Données structurales des espèces uranyles aqueuses	23
I.2.5.2. Données toxicologiques et épidémiologiques	24
I.2.5.2.1. Intoxication aiguë	24
I.2.5.2.2. Effets sur la reproduction et le développement	24
I.2.5.2.3. Effets cancérigènes	25
I.3. Les terres rares	25
I.3.1. Domaines d'utilisation	26
I.3.2. Les terres rares dans l'environnement	26
I.3.3. L'euporium	27
I.3.3.1. Historique	27
I.3.3.2. Caractéristiques	27
I.3.3.3. Abondance	27
I.3.3.4. Applications de l'euporium	28
I.3.4. Le néodymium	29
I.3.4.1. Historique	29
I.3.4.2. Propriétés et applications du néodymium	29
I.3.5. Impact sur l'environnement	30
I.4. Revue sur l'arsenazo (III)	31
I.4.1. Introduction	31
I.4.2. Propriétés de l'arsenazo (III)	32
I.4.3. Réactions de l'arsenazo (III)	32
I.5. Traitements physiques et chimiques des eaux résiduaires	34
I.5.1. Adsorption	34
I.5.2. Extraction liquide-liquide	34
I.5.3. Oxydo-Réduction	35
I.5.4. Coagulation et floculation	35
I.5.5. Techniques de séparation membranaire	35
I.5.5.1. Définition	36
I.5.5.2. Avantages et inconvénients de la technologie membranaire	36
I.5.5.3. Types de membranes	37
I.5.5.4. Applications	38
I.6. Généralités sur les membranes liquides	38

I.6.1. Transport à travers une membrane liquide	39
I.6.2. Types de membranes liquides	40
I.6.2.1. Membrane liquide épaisse	40
I.6.2.2. Membrane liquide supportée	40
I.6.2.3. Membrane liquide émulsionnée (MLE)	41
I.7. Théorie et principe de l'extraction par Membrane Liquide Emulsionnée	42
I.7.1. Introduction	42
I.7.2. Avantages des membranes liquides émulsionnées	42
I.7.3. Emulsion	44
I.7.3.1. Définition d'une émulsion	44
I.7.3.2. Différents types d'émulsions	44
I.7.4. Fondamental de la membrane liquide émulsionnée	44
I.7.5. Description du mécanisme de transport pour MLE	45
I.7.5.1. Système de type I	45
I.7.5.1.1. Mécanisme de transport dans le système de type I	46
I.7.5.2. Système de type II	46
I.7.5.2.1. Mécanisme de transport de type II	46
I.7.6. Composition et formation de la membrane émulsionnée	47
I.7.6.1. Phase interne	47
I.7.6.2. Transporteur	48
I.7.6.3. Les tensioactifs	50
I.7.6.3.1. Types de tensioactifs	50
I.7.6.3.2. Choix des tensioactifs	51
I.7.6.4. Diluant	52
I.7.7. Formation de l'émulsion	53
I.7.8. Désémulsification (Rupture de l'émulsion)	54
I.8. Conclusion	55
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	56
<b>Chapitre II : Extraction De L'uranyle Par MLE</b>	<b>68</b>
II.1. Introduction	68
II.2. Réactifs et matériels	69
II.2.1. Réactifs	69
II.2.2. Matériel utilisé	71
II.3. Procédure Expérimentale	71
II.3.1. Préparation de l'émulsion eau dans l'huile (E/H)	71
II.3.2. Etude de la stabilité des émulsions E/H	72
II.3.3. Méthode de mesure (Calcul de la rupture des émulsions)	73
II.4. Résultats et interprétations	74
II.4.1. Etude de la stabilité de l'émulsion	74
II.4.2. Etude de l'extraction d'uranyles par membrane liquide émulsionnée	77
II.4.2.1. Méthode d'analyse	78
II.4.2.2. Efficacité d'extraction	79
II.4.2.3. Effet de la concentration de l'extractant	79
II.4.2.4. Effet de la concentration du tensioactif	80
II.4.2.5. Effet du pH de la phase d'alimentation	81
II.4.2.6. Effet du type d'acide dans la phase externe	82
II.4.2.7. Effet de la concentration de la phase interne	83
II.4.2.8. Effet du type d'acide en phase interne	84
II.4.2.9. Effet de la vitesse d'agitation	85

II.4.2.10.Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique	86
II.4.2.11.Effet du rapport volumique de traitement (émulsion/externe)	87
II.4.2.12.Effet de la concentration initiale d'uranyle dans la phase externe	88
II.4.2.13.Effet du type de diluant	89
II.4.2.14.Effet de la présence de sel (NaCl) en phase externe	90
II.4.2.15.Effet de la matrice réelle	91
II.4.2.16.Dés extraction des nitrates d'uranyle	92
II.4.2.16.1.Effet de la concentration de la phase interne sur la dés extraction d'uranyle	93
II.5.Conclusion	94
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	95

<b>Chapitre III : Extraction D'europium (III) Par MLE</b>	<b>100</b>
III.1. Introduction	100
III.2. Protocole expérimental	100
III.2.1. Réactifs et matériels	100
III.3. Préparation de l'émulsion	101
III.4. Extraction de l'Europium (III)	101
III.4.1. Méthode d'analyse	102
III.4.2. Désémulsification	103
III.5. Résultats et discussions	103
III.5.1.Etude de l'extraction d'europium (III) par membrane liquide émulsionnée	103
III.5.1.1.Effet de la concentration de la phase interne	104
III.5.1.2.Effet du type d'acide en phase interne	105
III.5.1.3.Effet de la concentration de l'extractant	106
III.5.1.4.Effet de la concentration du tensioactif	107
III.5.1.5.Effet du pH de la phase d'alimentation	108
III.5.1.6.Effet de la vitesse d'agitation	109
III.5.1.7.Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membranaire	110
III.5.1.8.Effet du rapport volumique de traitement (émulsion/externe)	111
III.5.1.9.Effet du type de diluant	112
III.5.1.10.Effet du temps d'émulsification	113
III.5.1.11.Effet de la concentration initiale de l'europium (III)	114
III.5.1.12.Effet de la matrice réelle	115
III.5.1.13.Effet de la présence de sel( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) en phase externe	116
III.5.1.14.Etude de la dés extraction	117
III.5.1.14.1.Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de dés extraction	117
III.6.Conclusion	119
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
120	

<b>Chapitre IV : Extraction du néodymium (III) par MLE</b>	<b>125</b>
IV.1.Introduction	125
IV.2.Réactifs et méthodes	126
IV.2.1.Réactifs	126
IV.2.2.Méthodes	127
IV.2.2.1.Préparation de l'émulsion	127
IV.2.2.2.Méthode d'analyse	128
IV.3.Extraction et des extraction du néodymium (III)	129
IV.4.Résultats et discussion	129

IV.4.1.Effet de la concentration de la phase interne	129
IV.4.2.Effet du type d'acide en phase interne	130
IV.4.3.Effet de la concentration du tensioactif	131
IV.4.4.Effet de la concentration de l'extractant	132
IV.4.5.Effet du pH de la phase d'alimentation	133
IV.4.6.Effet de la vitesse d'agitation	134
IV.4.7.Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membranaire	135
IV.4.8.Effet du rapport volumique de traitement (émulsion/externe)	136
IV.4.9.Effet du type de diluant	137
IV.4.10.Effet du temps d'émulsification	138
IV.4.11.Effet de la concentration initiale du néodymium (III)	139
IV.4.12.Effet de la matrice réelle	140
IV.4.13.Effet de la présence de sel (KNO <sub>3</sub> ) en phase externe	141
IV.4.14.Etude de la dés extraction	142
IV.4.14.1.Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de dés extraction	142
IV.5.Conclusion	144
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	145
<b>Conclusion générale</b>	<b>149</b>

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I

- Figure I.1 : Prédominance des espèces de l'ion Uranyle en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu.
- Figure I.2 : Domaine d'utilisation des terres rares.
- Figure I.3 : Prédominance des espèces Acétates d'Europium en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu.
- Figure I.4 : Prédominance des espèces nitrate de Neodymium en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu.
- Figure I.5 : La structure chimique de l'arsenazo (III).
- Figure I.6 : Principe de la membrane liquide.
- Figure I.7 : Exemple d'une membrane liquide épaisse Pont de Schulmann (tube en U).
- Figure I.8 : Schéma d'une membrane liquide supportée.
- Figure I.9 : Schéma d'un procédé d'extraction en continu par membrane liquide émulsionnée
- Figure I.10 : Mécanisme de transport de type I (transport non facilité).
- Figure I.11 : Mécanisme de transport de type II (transport facilité).
- Figure I.12 : Schéma simplifié de la Structure d'un tensioactif.

### CHAPITRE II

- Figure II .1 : Structure moléculaire du nitrate d'uranyle.
- Figure II.2 : Schéma du montage expérimental utilisé pour l'étude de la stabilité de l'émulsion.
- Figure II.3 : Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction de l'uranyle.
- Figure II.4 : Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de l'uranyle
- Figure II.5 : Effet de pH initial sur l'extraction de l'uranyle
- Figure II.6 : Effet du type d'acide dans la phase externe sur l'extraction de l'uranyle.
- Figure II.7 : Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction de l'uranyle.
- Figure II.8 : Effet du type d'acide en phase interne sur l'extraction de l'uranyle.
- Figure II.9 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'uranyle.
- Figure II.10 : Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur l'extraction de l'uranyle.
- Figure II.11 : Effet du rapport volumique de traitement sur l'extraction.
- Figure II.12 : Effet de la concentration initiale de l'uranyle sur l'efficacité de l'extraction.
- Figure II.13 : Effet du type de diluant sur l'extraction de l'uranyle.
- Figure II.14 : Effet de la présence de sel (NaCl) sur l'extraction de l'uranyle.
- Figure II.15 : Effet de la matrice naturelle sur l'extraction de l'uranyle.
- Figure II.16 : Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité la dés extraction de l'uranyle.

### CHAPITRE III

- Figure III.1 : Structure moléculaire d'acétate d'europium.
- Figure III.2 : L'absorbance d'Eu (III) en fonction de la longueur d'onde.
- Figure III.3 : Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction d'Eu (III).

- Figure III.4 : Effet du type d'acide en phase interne sur l'extraction d'Eu(III).  
Figure III.5 : Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction de l'Eu(III).  
Figure III.6 : Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de l'Eu(III).  
Figure III.7 : Effet du pH initial de la solution d'alimentation sur l'extraction d'Eu(III).  
Figure III.8 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'Eu(III).  
Figure III.9 : Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membranaire sur l'extraction de l'Eu(III).  
Figure III.10 : Effet du rapport traitement sur l'extraction de l'Eu(III).  
Figure III.11 : Effet du type de diluant sur l'extraction de l'Eu(III).  
Figure III.12 : Effet du temps d'émulsification sur l'extraction de l'Eu(III).  
Figure III.13 : Effet de la concentration initiale de l'Eu(III) sur l'efficacité d'extraction  
Figure III.14 : Effet de la matrice réelle sur la cinétique d'extraction de l'Eu(III).  
Figure III.15 : Effet de la présence de sel( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sur la cinétique l'extraction d'Eu(III).  
Figure III.16 : Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de dés extraction d'Eu(III).

#### **CHAPITRE IV**

- Figure IV.1 : Formule chimique du D2EHPA.  
Figure IV.2 : Structure moléculaire du nitrate de néodymium  
Figure IV.3 : L'absorbance de Nd(III) en fonction de la longueur d'onde.  
Figure IV.4 : Effet de la concentration en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans la phase interne sur l'extraction de Nd(III).  
Figure IV.5 : Effet du type d'acide en phase interne sur l'extraction de Nd (III).  
Figure IV.6. Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de Nd (III).  
Figure IV.7 : Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction de Nd (III).  
Figure IV.8 : Effet du pH initial de la solution d'alimentation sur l'extraction du nitrate de Nd (III).  
Figure IV.9 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de Nd (III).  
Figure IV.10 : Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membranaire sur l'extraction de Nd (III).  
Figure IV.11 : Effet du rapport de traitement sur l'extraction de Nd (III).  
Figure IV.12 : Effet du type de diluant sur l'extraction de Nd (III).  
Figure IV.13 : Effet du temps d'émulsification sur l'extraction de Nd (III).  
Figure IV.14 : Effet de la concentration initiale de Nd (III) sur l'efficacité d'extraction.  
Figure IV.15 : Effet des matrices réelles sur la cinétique d'extraction de Nd (III).  
Figure IV.16 : Effet de la présence du sel ( $\text{KNO}_3$ ) en phase externe sur l'extraction de Nd (III).  
Figure IV.17 : Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de dés extraction de Nd (III).  
Figure IV.18 : Dés extraction de Nd (III) ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5N).

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **CHAPITRE I**

Tableau I.1 : Résumé des normes et recommandations.

Tableau I.2 : Colorations de divers complexes formés avec arsenazo(III).

Tableau I.3 : Sensibilité de la détermination des complexes d'arsenazo (III).

Tableau I.4 : Extractants utilisés dans l'extraction des métaux par la technique de MLE.

Tableau I.5 : Application des tensioactifs selon le BLH.

### **CHAPITRE II**

Tableau II.1 : Propriétés physicochimiques des diluants choisis.

Tableau II.2 : Caractéristique de l'homogénéiseur (ULTRA-TURRAX).

Tableau II.3 : Propriétés physicochimiques des acides utilisés.

## *Introduction Générale*

---

## **Introduction Générale**

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous les secteurs et les responsables politiques chargés de l'environnement et l'opinion publique.

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités [1]. Elle perturbe les conditions de vie de la flore, la faune aquatiques et l'homme lui-même ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel.

La pollution engendrée par les eaux usées industrielles est devenue un sérieux problème pour de nombreux pays. Le développement des activités industrielles est particulièrement accéléré au cours du XIXe siècle. Parmi les différents types de pollution (organique, minérale, radioactive, ...), le problème posé par la pollution due aux produits radioactif est tout à fait singulier.

L'uranium est la pierre angulaire du système nucléaire. L'industrie de l'uranium cache en réalité une chaîne du combustible sale, polluante et non-maîtrisée de la mine jusqu'aux déchets. Extraction, transformation, enrichissement, combustion, retraitement, utilisation militaire..., chaque étape engendre des pollutions radioactives, génère tous les jours des transports dangereux, expose les populations à des risques majeurs et produit des déchets qui resteront radioactifs et nocifs pendant des milliers d'années.

La production annuelle de terres rares est d'environ 125.000 tonnes par an [2], les techniques d'extraction et de purification actuellement mises en places pour les terres rares sont polluantes pour le sol et l'eau. Elles nécessitent des procédés hydrométallurgiques et des bains d'acides qui rejettent des métaux lourds, de l'acide sulfurique ainsi que des éléments radioactifs (uranium et thorium).

Généralement les eaux résiduaires industrielles sont traitées avant leur évacuation, à l'aide d'une chaîne de traitement primaire, secondaire et parfois tertiaire. La majorité des techniques de traitement avancées utilisées pour l'élimination des polluants organiques solubles dans ces eaux sont basées sur l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse et la nano filtration, l'oxydation chimique, biologique et les technologies d'oxydation avancées.

Quelques une de ces méthodes possèdent des capacités d'élimination limitées et d'autres ont des couts d'investissent très élevés, ce qui rend leur utilisation inadéquates [3,4]. L'EMLE (extraction par membrane liquide émulsionnée), une technique alternative à l'extraction liquide-liquide, combine les opérations d'extraction et de dés extraction en une seule étape permettant de répondre à cet objectif. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet le recyclage de la membrane pour une nouvelle utilisation. Cependant, les opérations répétées de préparation et de rupture des émulsions eau dans l'huile (E/H) ou l'huile dans l'eau (H/E) effectuées dans le but de récupérer les solutés rendent cette méthode très critiquée dans les applications industrielles. Cette technique de séparation est utilisée surtout pour la récupération des métaux rares, ferreux et non ferreux contenus dans les solutions aqueuses, pour la concentration et la séparation sélective des polluants organiques et inorganiques [5].

Les différents domaines d'application des MLE sont ; l'hydrométallurgie, la médecine, la biologie [6,7], etc.

Dans ce cadre, L'objectif principal de nos travaux de recherche présentés dans cette thèse est d'évaluer le potentiel d'application de l'extraction par membrane liquide émulsionnée de l'uranium, d'euporium et de néodymium (III) à partir d'une solution aqueuse du nitrate d'uranyle, d'euporium(III) et de néodymium (III).

L'EMLE a été réalisée par deux types d'extractant :

- Cyanex 302
- D2EHPA

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique détaillée consacrée à la description de l'uranyle et des terres rares, à leurs effets sur l'environnement, aux procédés de séparation utilisés dans le traitement avancés des eaux résiduaires industrielles et aux différentes étapes du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

Dans le second chapitre, une étude complète de l'extraction de l'uranyle par membrane liquide émulsionnée est conduite. Dans un premier temps l'optimisation des paramètres influant la stabilité de la membrane a été menée. Dans un deuxième temps, l'utilisation de l'émulsion E/H stable pour l'extraction de l'uranyle présent dans une solution aqueuse est examinée. Les effets des paramètres expérimentaux qui affectent l'extraction tels que la concentration de tensioactif, concentration de l'extractant, le temps d'émulsification, le pH dans la phase externe , le type d'acide dans la phase externe, la concentration de la phase interne, le

type de la phase interne , la vitesse d'agitation, le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane, le rapport de traitement, la concentration initiale d'uranyle , le type de diluant , la présence de sel et l'influence des matrices réelles sur l'efficacité d'extraction de l'uranyle ont été étudiées et discutées. L'efficacité de la désémulsification de l'émulsion a été aussi évaluée.

Le troisième et le quatrième chapitre ont pour objectif l'étude de l'extraction des terres rares par membrane liquide émulsionnée. Premièrement, l'optimisation des paramètres influençant l'extraction de l'euprotium (III) tels que l'effet de la concentration du tensioactif, du temps d'émulsification, de la concentration de la phase aqueuse interne et du rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane, le type de diluant et l'influence des matrices réelles sur l'extraction d'Eu (III) sont examinés. Deuxièmement, l'extraction du néodymium (III) présent dans solutions aqueuses est étudiée. Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration et le type d'acide dans la phase interne , la concentration du tensioactif, la vitesse d'agitation, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase organique et de l'émulsion sur la phase externe, la concentration initiale du Nd (III) dans la phase à traiter, le type de diluant et la force ionique sur l'extraction du Nd (III) sont étudiés et discutés. Des essais d'extraction à partir de matrices réelles sont effectués .L'effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de désextraction des molécules d'Eu (III) et Nd (III) est aussi examiné.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] GUILANE S, Régénération sonolytique d'un charbon actif en grain saturé par un composé phénolique dans divers types de réacteur, thèse de doctorat, Université Annaba (2016).
- [2] KADOUS A. Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée, thèse de doctorat, Université de Telemcen (2011).
- [3]Daas A, Elimination de perturbateur endocrinien, produits pharmaceutique et colorant en milieu aqueux par une technique d'extraction avancée, thèse de doctorat. Université Annaba (2014).
- [4]Chaouchi S, enlèvement des polluants émergent dans l'eau par membrane liquide émulsionnée, thèse de doctorat, Université Annaba (2015).
- [5]Djenouhat M, Préparation assistée par ultrasons des émulsions eau-dans-l'huile (E/H): Application à l'élimination des colorants cationiques présents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée, Mémoire de Magister, Université Annaba(2007).
- [6]Ho WS, Li N.N, Hydrometallurgical Process Fundamentals, Plenum press (1984).
- [7]Hano T, Extraction of penicillin with liquid surfactant membrane, Journal of Chemical, Engeniering of Japon, 23 (1990): 772–775.

## *Chapitre I : Revue Bibliographique*

---

## **CHAPITRE I**

### **REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### **I.1.Introduction**

Cette revue bibliographique est consacrée à la description des actinides et des lanthanides, à leurs effets sur l'environnement, aux procédés de séparation utilisés dans le traitement avancé des eaux résiduaires industrielles et au procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.

La première partie est consacrée à la définition des actinides, l'uranium et de ses propriétés chimiques et nucléaires ainsi que leur toxicité.

La deuxième partie comporte les terres rares et leurs définitions. On citera l'euprium (III) et le néodymium (III) qui sont présents dans l'eau, on exposera leurs propriétés, leurs applications et leur impact sur l'environnement.

Dans une troisième partie, le traitement avancé des eaux résiduaires industrielles et la nécessité d'élimination des contaminants dangereux sont bien mis en évidence. Les différents procédés de séparation utilisés dans le traitement avancé de ces eaux sont également revus.

Enfin, quelques généralités sur les membranes liquides émulsionnées, leurs principes, leurs mécanismes d'extraction et leurs applications industrielles sont évoqués. De même que les différentes étapes du procédé d'extraction par la membrane liquide émulsionnée tels que la préparation de l'émulsion, l'extraction et la désémulsification sont exposés en détails.

#### **I.2.Chimie de l'uranium**

##### **I.2.1.Les actinides**

Les actinides se situant entre l'actinium et le lawrencium, et possédant un numéro atomique compris entre 89 et 103 inclus. Tous les éléments de cette série chimique sont radioactif, ils possèdent des caractéristiques chimiques semblables à celles des lanthanides et font partie des métaux.

##### **I.2.2.Définition de l'uranium**

L'uranium naturel est un élément radioactif très répandu dans la nature. On le trouve notamment dans les granites ainsi que dans d'autres gisements minéraux. L'uranium a été mis en évidence en 1789 par le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth, en chauffant la pechblende ( $UO_2$ ), un minerai d'uranium. Klaproth donna le nom d'« urane » ou « uranite » au composé qu'il venait d'identifier, en référence à la découverte de la planète Uranus faite par

William Herschel huit ans plus tôt (1781). Ce n'est que cinquante ans plus tard que le chimiste français Eugène Péligot établit que l'urane était composé de deux atomes d'oxygène et d'un métal, qu'il isola et nomma uranium [1].

### **I.2.3. Caractéristiques chimique de l'uranium**

L'uranium naturel est présent dans pratiquement tous les milieux naturels : roches et eau. Il y a en effet 3 mg d'uranium /tonne eau de mer ce qui représente tout de même 4,5 milliards de tonnes d'uranium dans les océans. L'uranium est relativement répandu dans l'écorce terrestre, notamment dans les terrains granitiques et sédimentaires. La concentration d'uranium dans ces roches est de l'ordre de 3 g/tonne. L'origine de ce radioélément est exclusivement naturelle avec une redistribution liée aux activités anthropogéniques.

L'uranium, métal gris très dense, à quatre valences possibles (+III à +VI), les valences 4 et 6 étant les plus répandues dans les minerais. Les conditions de passage de la valence 4 à la valence 6 dépendent du potentiel d'oxydoréduction du milieu. Le comportement de l'uranium dans les écosystèmes terrestres est étroitement lié aux conditions d'oxydo-réduction du milieu [2]. Elles sont voisines des conditions de passage du fer ferreux au fer ferrique. L'uranium hexavalent est beaucoup plus soluble que l'uranium tétravalent [3]. Il forme des complexes, les plus fréquents étant les uranylcarbonates et les uranylsulfates.

L'uranium a 23 isotopes, tous radioactifs, dont trois seulement sont présents à l'état naturel :  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{234}\text{U}$ . Ces trois isotopes forment ce que l'on appelle l'uranium naturel. L'uranium naturel tel qu'il est extrait de son minerai contient 99,275 % de l'isotope  $^{238}\text{U}$ , 0,719 % de l'isotope  $^{235}\text{U}$  et 0,0057 % de  $^{234}\text{U}$ .

### **I.2.4. Utilisations de l'uranium**

Les principales utilisations de l'uranium sont :

- électronucléaire : l'uranium est utilisé comme combustible dans la plupart des réacteurs nucléaires industriels.
- colorants : l'uranium naturel sous forme d'oxyde a été utilisé depuis l'antiquité pour donner à des verres, des céramiques et des faïences de profonds reflets verts ou jaunes.
- Armement conventionnel : Du fait de sa grande densité et dureté, l'uranium appauvri est aussi utilisé sous forme métallique dans des têtes d'obus conventionnels destinés à perforer le blindage de chars ou d'abris en béton.

- Radioéléments pour le médical : l'uranium hautement enrichi peut être irradié dans des réacteurs de recherche pour la production de radioéléments utilisés comme traceurs en imagerie médicale.

## I.2.5. Ion uranyle

### I.2.5.1. Données structurales des espèces uranyles aqueuses

En solution aqueuse, l'ion uranyle est hydraté. Il est entouré de cinq molécules d'eau et se présente sous la forme  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  [4-6]. Les déprotonations successives de ces molécules d'eau donnent naissance à différents produits d'hydrolyse (l'ion uranyle se comporte comme un acide faible). A ce jour, de nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation de la structure des espèces uranyle aqueuses hydrolysées [7-10]. Ces travaux concernent plus particulièrement l'étude des complexes  $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$  (I) et  $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$  (II). Ces espèces possèdent des environnements de coordination différents autour du cation  $\text{UO}_2^{2+}$ .

La figure I.1 illustre la prédominance des espèces de l'ion uranyle en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu.

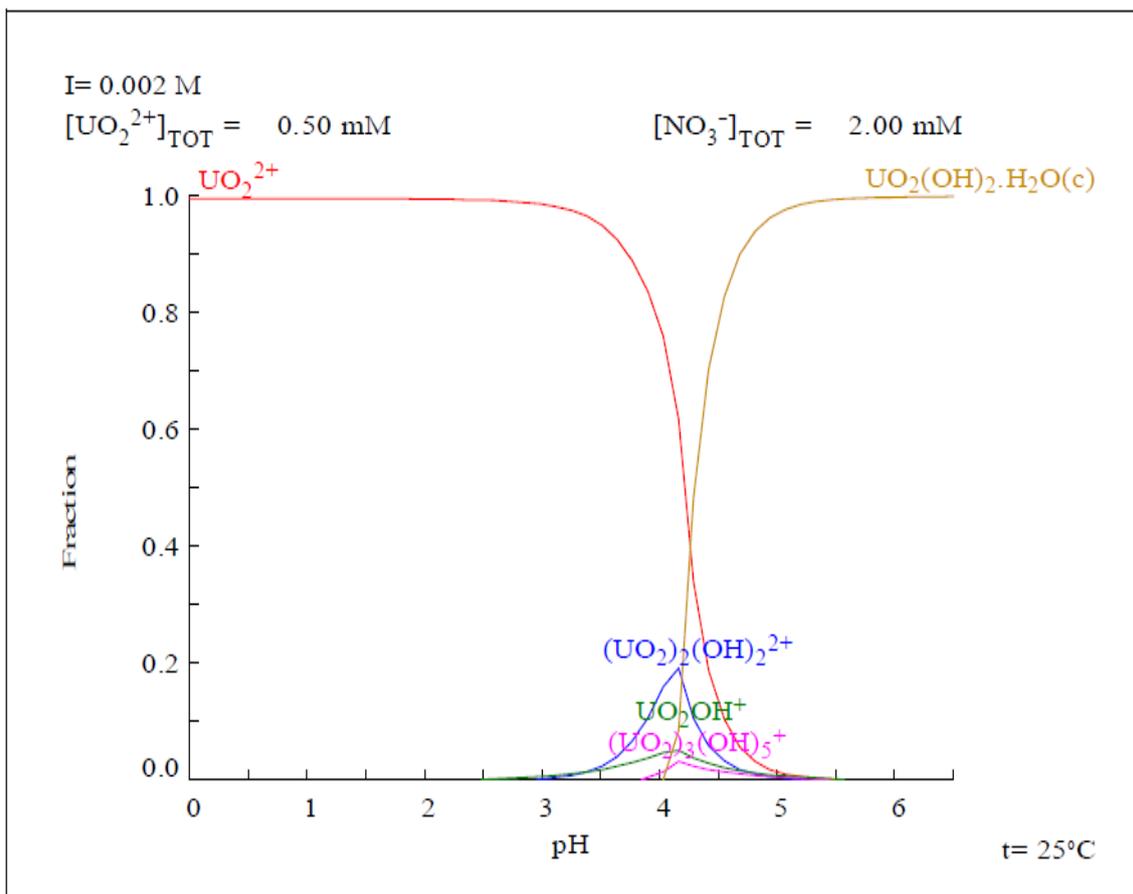


Figure I.1 : Prédominance des espèces de l'ion uranyle en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu.

### **I.2.5.2.Données toxicologiques et épidémiologiques**

#### **I.2.5.2.1.Intoxication aiguë**

La contamination par les composés uranifères induit une toxicité radiologique et chimique. Les données de la littérature indiquent qu'après son incorporation (principalement par inhalation, ingestion ou la blessure), l'uranium circule dans le sang sous forme d'ion uranyle  $UO_2$  (état d'oxydation VI) et est principalement complexé aux bicarbonates et citrates (50 %), aux protéines (30 %) et aux érythrocytes (20%) [11- 13].

Une insuffisance rénale aiguë ayant nécessité une dialyse, accompagnée d'anémie, de rhabdomyolyse, de myocardite, de dysfonction hépatique et d'un iléus paralytique, a été observée après ingestion volontaire chez l'humain de 15 g d'acétate d'uranium, soit l'équivalent de 9,2 g d'uranium. L'atteinte rénale était encore présente 6 mois après l'événement.

#### **I.2.5.2.2.Effets sur la reproduction et le développement**

Des effets sur la reproduction ont été observés lorsque l'uranium a été administré à des animaux de laboratoire. Le dihydrate d'acétate d'uranyle administré à des souris gestantes (6<sup>ème</sup>-15<sup>ème</sup> jours) a provoqué une baisse du poids et de la longueur du fœtus ainsi que certaines malformations (ex. fentes palatines) et une réduction de l'ossification (plus faible dose avec effet nocif observé 2,8 mg/kg).

#### **I.2.5.2.3.Effets cancérogènes**

Une mine d'uranium en exploitation produit de nombreux déchets tels que les **rejets atmosphériques** : le radon et les poussières radioactives. L'un des rejets le plus dangereux d'une mine d'uranium est le radon. Un gaz rare invisible et inodore qui se propage depuis les installations de conditionnement et les collines de déblais ou les réservoirs de déchets liquides. Le radon entraîne un risque de cancer du poumon, La dose létale pour l'homme semble être de quelques grammes.

Les études épidémiologiques sont considérées inadéquates pour évaluer le risque cancérogène associé à l'uranium dans l'eau potable. L'uranium a cependant été classé comme cancérogène chez l'humain par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (US EPA) car il émet des radiations alpha dont le pouvoir cancérogène est bien établi. L'exposition de ces radiations peut induire des ostéosarcomes [13].

Tableau I.1 Résumé des normes et recommandations.

Norme québécoise	Recommandation canadienne	Norme américaine	Critère de l’OMS
20 µg/L	20 µg/L	30 µg/L	2 µg/L

### I.3. Les terres rares

Les « terres rares » sont un groupe de métaux qui comprend le scandium, l’yttrium et les 15 lanthanides. On distingue les terres cériques (La, Ce, Pr et Nd), les terres yttriques (du Sm au Lu plus l’yttrium), dont l’importance de la séparation de ces éléments « lanthanides » est bien connu [17,18 ,19]. Ces éléments n’ont en fait de rare que le nom, qui se réfère à la rareté des minéraux à partir desquels ils étaient extraits à l’origine puisqu’ils sont présents à des concentrations plus élevées que l’argent ou le mercure dans la croûte terrestre. En revanche, ils sont très inégalement répartis à la surface du globe. Seuls quelques gisements au monde méritant, économiquement parlant, d’être exploités. Même si la plupart des gens n’ont jamais entendu parler des terres rares, certains de ces derniers sont utilisées pour la fabrication des appareils électroniques, sont devenues indispensables à notre mode de vie contemporain.

Les métaux des terres rares ont été rassemblés en un seul groupe en raison de leurs propriétés chimiques très voisines. La rapidité avec laquelle ils sont en mesure de capter et de libérer des électrons, notamment, les rends irremplaçables pour de nombreuses applications électroniques, optiques, magnétiques et catalytiques.

#### I.3.1. Domaines d’utilisation

Les catalyseurs mis en œuvre en pétrochimie et dans l’automobile pour dépolluer les gaz d’échappement constituent le principal débouché des terres rares (tout spécialement du lanthane et du cérium). Elles sont également utilisées dans les batteries rechargeables des véhicules hybrides, les turbines éoliennes ainsi que dans le nucléaire et l’armement (voir figure I.2). Les terres rares ont également des applications médicales : le gadolinium est le contrastant le plus utilisé en imagerie par résonance magnétique pour l’étude des tumeurs. Associés au phosphore, ces métaux interviennent dans les techniques d’éclairage basse consommation, les fibres optiques et les lasers utilisés en cosmétique, en médecine dentaire et en chirurgie.

Ils sont également présents en petites quantités dans de nombreux produits de consommation ainsi que dans les disques durs, les écouteurs les écrans plats, les téléviseurs et les écrans d’affichage.

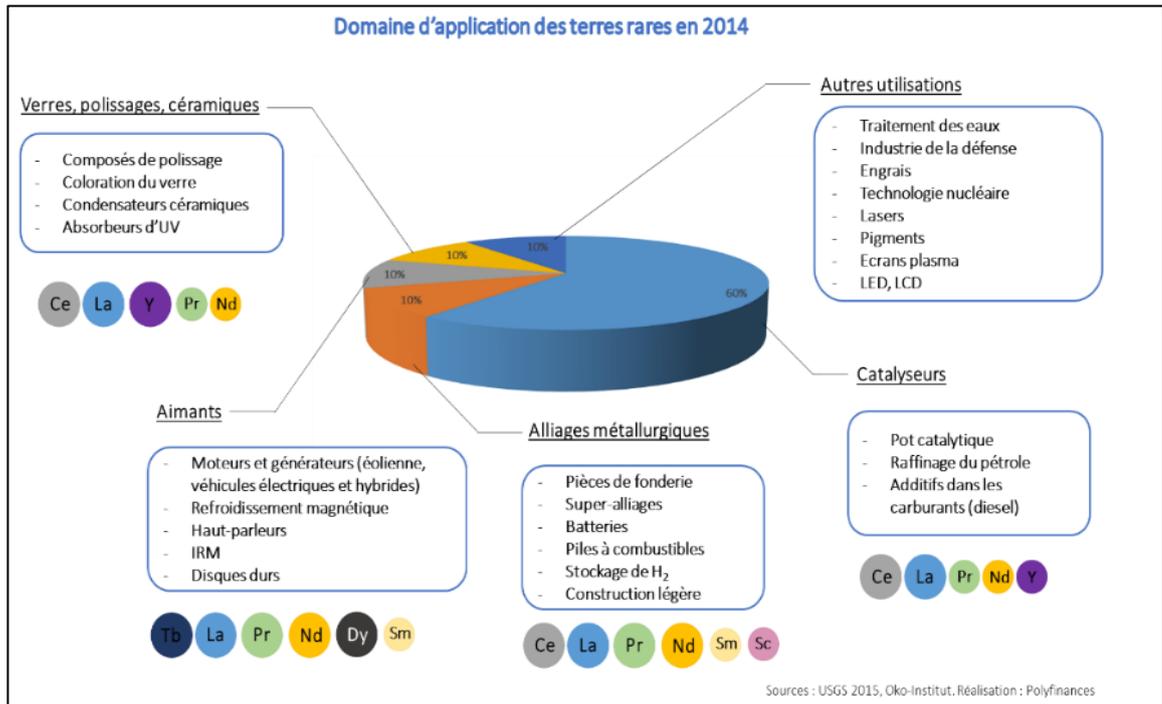


Figure I.2 : Domaine d'utilisation des terres rares.

### I.3.2. Les terres rares dans l'environnement

C'est généralement lors des étapes d'extraction et d'affinage que les terres rares sont libérées dans le milieu aquatique ou l'atmosphère mais certaines émissions peuvent également se produire lors de leur utilisation en tant que catalyseurs et engendrent des effluents toxiques acides ou encore radioactifs[20].

Les terres rares émises par les activités humaines se présentent souvent sous une forme plus réactive et plus soluble, donc plus bio disponible, que leurs équivalents naturels. De toutes les émissions anthropiques de terres rares, celles de gadolinium sont les plus importantes. Elles proviennent en grande majorité de l'utilisation de cet élément en imagerie médicale et atteignent les eaux superficielles. Depuis qu'une accumulation de gadolinium a été observée pour la première fois dans les années 1990, ce métal a été détecté partout dans le monde, dans les rivières, les estuaires, aux abords des côtes, dans les nappes phréatiques et finalement dans l'eau du robinet [20].

### I.3.3. L'euporium

#### I.3.3.1. Historique

L'euporium fut découvert par Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran en 1890 qui obtint une fraction concentrée de samarium-gadolinium possédant des lignes spectrales n'appartenant ni

au samarium ni au gadolinium. Toutefois le crédit de la découverte généralement attribué au chimiste eugene anatole demarçay, qui suspecta en 1896 que des échantillons de samarium récemment découverts étaient contaminés par un élément inconnu, il fut capable d'isoler l'euporium en 1901 [21].

### **I.3.3.2.Caractéristiques**

L'euporium, qui tire son nom du continent européen, est un métal argenté de dureté semblable au plomb et assez ductile, élément relativement mou [21]. Les travaux de recherche ont mis en évidence la très forte réactivité de l'euporium, le plus réactif et le plus rare des lanthanides.

Cet élément s'enflamme spontanément à une température de 150 à 180 °C et réagit très violemment au contact de l'oxygène et de l'eau. Refroidit à 1,8 K à une pression de 80 GPa, l'euporium devient supraconducteur [22].

L'euporium appartient à la famille des terres rares (lanthanides + scandium + Yttrium). Ils sont utilisés en catalyse, en métallurgie, dans les verres et les céramiques et aussi dans certaines lampes (fluorescente,...). La structure électronique de l'euporium ( $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$ , numéro atomique  $Z = 63$  et met en évidence neuf électrons capables de participer à des liaisons chimiques.

### **I.3.3.3.Abondance**

Quelles que soient les teneurs en euporium, les abondances entre les deux isotopes formant l'euporium naturel sont approximativement les mêmes :  $^{151}\text{Eu}$  (47,8%) et  $^{153}\text{Eu}$  (52,2%).

Il existe aussi deux autres isotopes mais artificiels,  $^{150}\text{Eu}$  et  $^{152}\text{Eu}$ . La Prédominance des espèces de l'ion euporium en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu est illustrée sur la figure suivante.

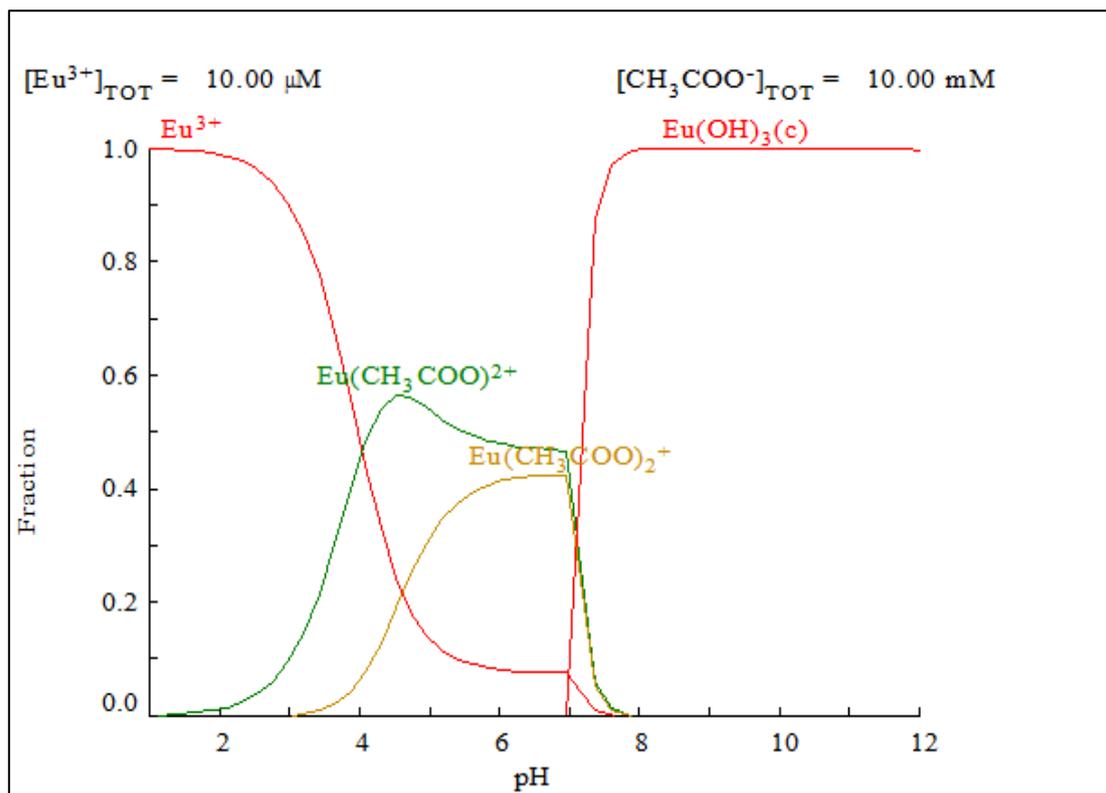


Figure I.3 : Prédominance des espèces acétates d'euprium en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu.

#### I. 3.3.4. Applications de l'euprium

- Tubes cathodiques et lampes à économie d'énergie : L'euprium forme la matière rouge qui sert aux tubes cathodiques des images en couleur et est utilisé par des lampes à économie d'énergie [18].
- Céramiques de protection des rayons dans les technologies des réacteurs
- Supraconducteurs : Il fait office d'alliage : les applications potentielles sont donc stratégiques.
- Technologie LED et LCD : En raison de ses propriétés phosphorescentes, l'euprium est un élément important dans la production de télévisions et appareils lumineux utilisant la technologie LED et LCD [19].
- Réacteurs nucléaires : Comme tous les isotopes des lanthanides pauvres en neutrons, l'euprium a une bonne capacité à absorber les neutrons : majoritairement les barres de contrôle des réacteurs nucléaires des sous-marins russes utilisent l'euprium.
- Technologies Lasers ; il est utilisé pour doper certains plastiques afin de faire des lasers
- L'euprium et ses dérivés peuvent être utilisés pour modifier le déplacement chimique de certains noyaux en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire). Ceci permet de

déterminer des structures moléculaires complexes des produits organiques naturels ou de synthèse [19].

### **I. 3.4. Le néodymium**

#### **I.3.4.1. Historique**

1885, le baron Carl Auer Von Welsbach, un homme d'affaire et chimiste Autrichien, prépare ses premières expériences sur les terres rares. Au cours d'une expérience, il a immergé des bandes de coton dans des solutions salines et les a ensuite brûlées une fois séchées, pour se rendre compte que les structures d'oxyde restantes développaient une forte propriété de radiation. Cette découverte a considérablement augmenté la puissance des lampes à gaz de l'époque. Au cours de la même année, il isola le **NÉODYME** du didyme pour la première fois. Cet élément brut deviendra plus tard le lanthanide le plus célèbre et les aimants les plus puissants au monde [23]. Deux aimants au néodyme peuvent s'attirer l'un vers l'autre même à une distance de presque un demi-mètre.

Le néodyme est un élément chimique, de symbole **Nd** et de numéro atomique 60. C'est un métal gris argent du groupe des terres rares. À température ambiante, il est ductile, malléable et s'oxyde rapidement à l'air.

#### **I.3.4.2. Propriétés et applications du néodymium**

Le néodyme est contrairement à la plupart des métaux de la famille des terres rares, plus résistant à la corrosion. Ses particularités résident dans sa facilité à s'enflammer. Il est très réactif. Quant à sa propriété principale, elle se définit par un fort magnétisme. En outre, le néodyme est largement utilisé :

- Médicaments : le néodyme a été utilisé avec d'autres sels de terres rares, comme le thorium dans des produits pharmaceutiques à usage gynécologiques.
- Pierre à briquet : le néodyme entre dans la composition du mischmétal (un alliage de terres rares dans des proportions variées), base de pierre à briquet.
- Colorant du verre et céramique : En combinaison avec le praséodyme, il colore les verres de protection solaire et les lunettes de soudeur.
- Tubes cathodiques : entre dans la composition des luminophores rouges.
- Dans les moteurs électriques et les générateurs de certaines voitures hybrides
- Il est également utilisé comme milieu amplificateur dans de nombreux lasers
- Dans le moteur de nombreux transducteurs utilisés aussi bien dans les microphones dynamiques, dans les disques durs.

La figure suivante schématise la prédominance des espèces néodymes en fonction de l'acidité du milieu.

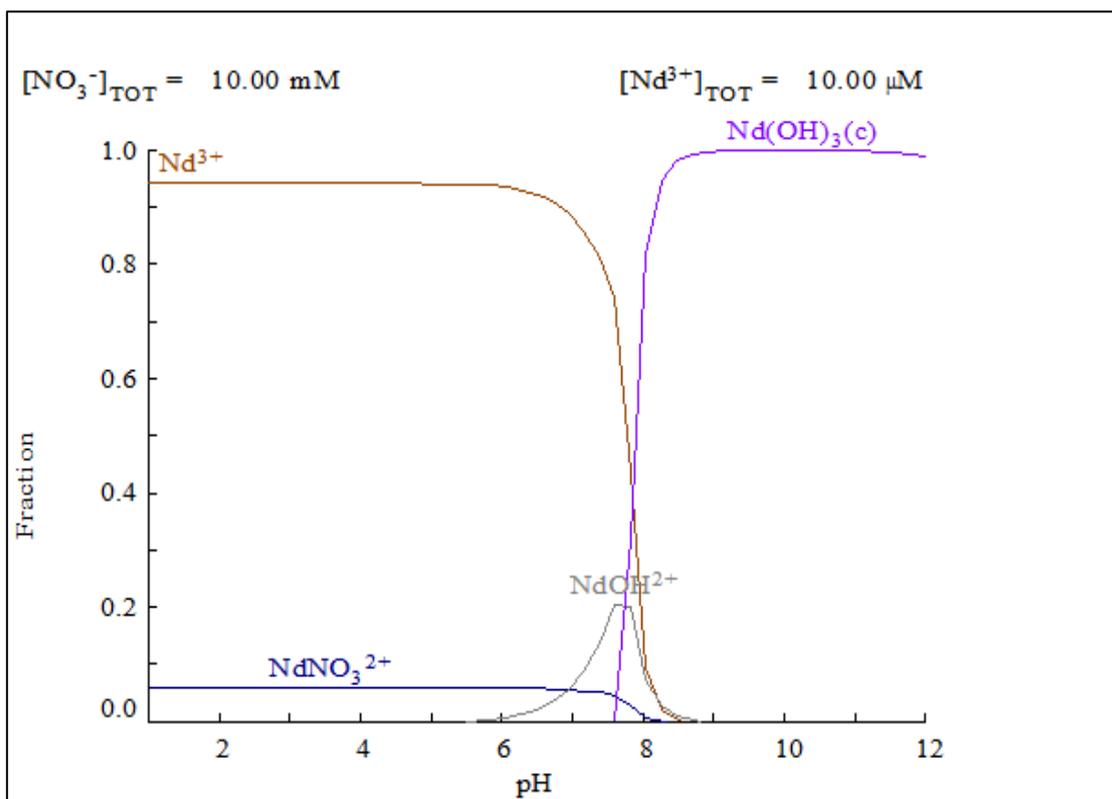


Figure I.4 : Prédominance des espèces nitrate de néodyme en solution aqueuse en fonction de l'acidité du milieu.

### I.3.5. Impact sur l'environnement

Les terres rares en général sont rejetées dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs,). On rejette aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on se débarrasse de certains équipements ménagers tels que : (télévision, ordinateur, ...).

Dans la littérature [19], une dose létale de 6 mg/L a été rapportée pour l'euprômium, ce dernier s'accumule graduellement dans le sol et dans les eaux et, finalement, sa concentration se transmet à l'homme, aux animaux à travers la chaîne alimentaire.

Chez les animaux aquatiques, l'euprômium 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'euprômium et les terres rares en général ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés et peuvent provoquer des embolies pulmonaires surtout lors de longues expositions chez l'homme.

L'extraction des terres rares ou leur séparation peut également avoir de graves conséquences pour la santé (leucémie, malformation...) et pour finir, 75 m<sup>3</sup> d'eau usées acides et 1 t de résidus radioactifs sont générés par 1 t de concentrés de terre rare.

#### **I.4.Revue sur l'arsenazo (III)**

##### **I.4.1.Introduction**

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments, les réactifs contenant le groupe arséneux-AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> sont particulièrement utiles et universellement applicables. C'est en 1941 pour la première fois [24], qu'a été synthétisé l'arsenazo. Plusieurs produits analogues à l'arsenazo ont été synthétisés ; tels que l'arsenazo (II) qui est une double molécule d'arsenazo [25] et l'arsenazo (III) (Figure I.5) qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3-aminophénylarsonique et de nom systématique : Acide 1,8-dihydroxynaphthalène-3,6-disulphonique acide-2,7-bis[(azo-2)-phénylarsonique] [26]. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, le thorium, le zirconium, et de quelques autres éléments de terre rare par UV-Visible.

L'avantage de l'utilisation de l'arsenazo (III) réside dans la grande stabilité de ses complexes [27] et sa possibilité de détecter plusieurs éléments [28]. Sa bonne réactivité réside dans la complexation des métaux à des pH spécifiques. Il est soluble dans l'eau et les acides minéraux dilués [28, 31, 34,35, 41]. La détermination spectrophotométrique de l'uranium dans les milieux organiques et acides minéraux [37-43] par l'arsenazo (III) est simple et sélective et a été largement étudiée [29-34,41, 44,45].

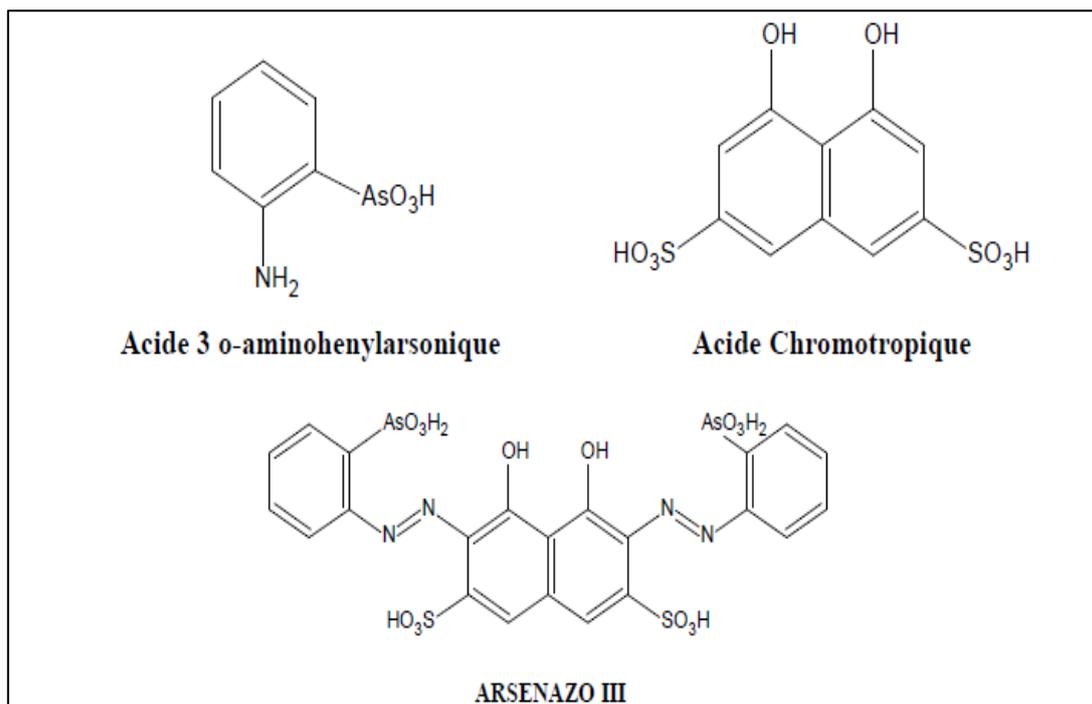


Figure I.5 : la structure chimique de l'arsenazo (III).

#### I.4.2. Propriétés de l'arsenazo (III)

L'arsenazo (III) est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique. Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles ; et insoluble dans les solutions saturées en chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation ( $H_2O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ) et de réduction forts (Na, S, O, Ti (III)) attaquent le réactif ; c'est pour cela que les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés soient être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur d'une solution aqueuse d'arsenazo (III) dépend du pH. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique « 4 à 10N », c'est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette. La couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

#### I.4.3. Réactions de l'arsenazo (III)

La réaction de l'arsenazo (III) avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau I.2). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est élevée (0,01 - 0,1 µg/ml de l'élément à doser) à l'aide d'un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5 µg/ml ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments terres rares ; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum.

Il est possible d'atteindre un maximum de sensibilité (Tableau I.3) en optimisant l'absorption des deux pics (arsenazo (III) ; arsenazo (III) + élément). L'excès d'arsenazo (III) n'affecte pas le spectre d'absorption du complexe.

Tableau I.2 : Colorations de divers complexes formés avec arsenazo (III) [28].

Élément	Condition de détermination	Couleur du complexe	Éléments empêchant la détermination
réactif à blanc	HCl 4-10N	Rosâtre-cramoisie	
U(IV)	HCl 0,05-10N	Vert	Th <sup>1</sup>
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	pH= 1- 4	Vert	Zr, terres rares, Ca <sup>2</sup>
Sc	pH=1-4	Violet	Th, Zr, U, Ca, Cu,
Y, La et lanthanides	pH =3-4	Vert	Th, Zr, U, Ca, Cu,
Bi	pH =1,5-4,5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Pb	pH 4-5	Bleu	Plusieurs éléments
Fe(III)	pH =1,5-3	Bleu	Plusieurs éléments
Cu	pH =4-5	Lilas -violet	Plusieurs éléments
Ba	pH =4,5-5	Violet-bleu	Plusieurs éléments
Ca	pH =4-5	Bleu	Plusieurs éléments

- 1) En présence de l'acide oxalique pour masquer le zirconium.
- 2) En présence de Trilon B et de fluorure de potassium, pour masquer le thorium et d'autres éléments.

Tableau I.3 : Sensibilité de la détermination des complexes d'arsenazo (III) [28]

Élément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité µg/ml	
			Spectrophotomètre	Visuel
<i>Th</i>	HCl à 9N	λ = 665nm	0,01-0,02	0,5-1
<i>Zr</i>	HCl à 9N	λ = 665nm	0,01-0,02	0,5-1
<i>Hf</i>	HCl à 9N	λ = 665nm	0,02	1-2
<i>U(IV)</i>	HCl à 4N	λ = 670nm	0,02	1-2
<i>UO<sub>2</sub><sup>2+</sup></i>	pH =2,0	λ = 665nm	0,02	1-2
<i>Sc</i>	pH =1,7	λ = 675nm	0,02	3-4
<i>Y</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>La</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>Ce</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>Gd</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>Tb</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>Yb</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>Zn</i>	pH =3,0	λ = 655nm	0,02	1-2
<i>Ca</i>	pH =5,0	λ = 655nm	0,05-0,1	3-5
<i>Pb</i>	pH =5,0	λ = 655nm	0,05-0,1	3-5

### I.5.Traitements physiques et chimiques des eaux résiduaires

Dans tous les cas, les eaux usées industrielles sont déchargées dans les fleuves, les lacs ou dans la mer. Les règlements en matière de rejet d'eau industrielle usée sont sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. La réutilisation des eaux usées traitées est également un autre aspect qui commence à être de plus en plus pris en compte par les industriels dans le cadre du développement durable (protection de l'environnement, concept de chimie verte, utilisation des ressources renouvelables), la gestion de l'eau (économiser l'eau, recyclage) et des problèmes sur les risques sanitaires [47]. Ainsi pour le monde industriel le traitement des effluents est devenue une priorité [48].

Le traitement des rejets industriels, compte tenu de leurs composition hétérogène, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives (prétraitement, traitement primaire, secondaire et tertiaire) au cours desquelles l'eau retrouve sa limpidité et sa pureté, de façon plus ou moins poussée, en fonction du choix de la destination de cette eau traitée (Rejet à l'égout, au milieu naturel, réutilisation agricole, humaine etc), normes de rejet, sécurité maximale, évolutivité, budget et des coûts opératoires...etc. Chaque traitement commence par une analyse de l'effluent concerné, pour en découvrir les caractéristiques et les polluants, de façon à adapter la bonne combinaison de procédés qui répond précisément aux exigences de l'industrie. Parmi Les différents procédés mis en œuvre pour le traitement des effluents industriels on cite :

### **I.5.1.Adsorption**

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une technique de séparation très importante. Basé sur la fixation de la molécule du fluide à la surface du solide [49]. Elle est largement utilisée pour la purification des liquides dans des domaines très variés.

L'adsorption en phase liquide utilisée en traitement d'eaux résiduaires, essentiellement en finition, permet l'élimination des composés organiques peu ou pas biodégradables. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé dans l'adsorption du fait de sa très grande surface spécifique pouvant être mis en œuvre à l'état pulvérulent, ou mieux, sous forme de grains disposés en lits fixes dans des colonnes semblables aux filtres à sable [50].

### **I.5.2.Extraction liquide-liquide**

L'extraction liquide-liquide est une méthode de séparation des substances chimiques, présentes dans une phase liquide donnée, par transfert sélectif dans une autre phase liquide non miscible à la première. Dans le cas, où la substance chimique à séparer est un sel ou un acide minéral, l'une des phases est en général une solution aqueuse, l'autre une solution organique non soluble ou peu soluble dans l'eau. Le principe de l'extraction, consiste alors à rendre soluble le sel ou l'acide minéral, dans un solvant organique, en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes. Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexants dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse ; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anions) des sels ou d'acides [51,54].

Elle est largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire [52]. Cependant, définir la technologie d'un procédé d'extraction reste encore de nos jours une entreprise délicate, en raison de la difficulté qu'il y a de prédire le résultat de la mise en contact de phases entre lesquelles s'établit un transfert de matière, avec réaction chimique ou non [53].

### **I.5.3.Oxydo-Réduction**

L'oxydo-réduction est une opération dans laquelle on ajoute à une eau contenant une substance à caractère oxydant ou réducteur une quantité suffisante soit d'un réducteur soit d'un

oxydant, de manière à réaliser un échange électronique complet entre les deux constituants [54]. Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NaClO.

#### **I.5.4.Coagulation et floculation**

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Des quantités importantes de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

#### **I.5.5.Techniques de séparation membranaire**

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation durant cette dernière décennie. Les principaux avantages de cette technologie est le fait qu'elle nécessite peu de produits chimiques, consommation d'énergie relativement faible et une conduction du procédé facile et bien arrangée. L'utilisation des techniques à membranes connaît actuellement une croissance rapide, en raison notamment de la multiplication des domaines d'applications. Ce développement devrait s'amplifier, du fait de l'émergence des besoins de protection de l'environnement (dépollution des effluents, procédés propres,...) et grâce aux performances énergétiques et technico-économiques de plus en plus concurrentielles offertes par les procédés à membranes.

##### **I.5.5.1.Définition**

Une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare. La sélectivité correspond à l'ensemble des taux de perméabilité aux différentes substances contenues dans une solution. La force de transfert recouvre le gradient de pression, de concentration, d'activité, de potentiel électrique ou encore de température. De ce fait, les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment autant de possibilités de configuration et de classification.

Les procédés membranaires peuvent être classés selon la nature des membranes utilisées, leur force motrice, leur porosité ou encore selon les types de solutés qu'ils sont capables de séparer [55]. Les procédés de séparation par membrane solide (osmose inverse et/ou nanofiltration) sont considérés parmi les procédés physiques les plus employés dans le

traitement tertiaire pour enlever certains composés organiques dissous dans l'eau, la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques. La membrane de NF fonctionne à des flux de récupération plus élevés et à de plus basses pressions que le système d'OI [56.57], mais l'osmose inverse reste la technique la plus répandue. Le développement de ces techniques fait apparaître un nouveau procédé de traitement avec le même principe seulement dans ce cas on fait appel à une membrane liquide émulsionnée, c'est une technique sélective, qui a été appliquée par Li pour la première fois pour la séparation des hydrocarbures [58].

### **I.5.5.2. Avantages et inconvénients de la technologie membranaire**

Les avantages de ces procédés à membranes par rapport aux autres procédés classiques sont nombreux [59] :

- Ils permettent d'opérer généralement à température ambiante, ce qui représente un avantage quand il s'agit de traiter des substances thermosensibles que l'on trouve par exemple dans les effluents des usines agro-alimentaires ou dans le secteur de la biotechnologie.
- La séparation s'effectue sans changement de phase, ce qui est avantageux du point de vue énergétique par rapport à des procédés tels que la distillation ou l'évaporation.
- L'intégration industrielle est facile : les équipements membranaires sont modulaires c'est-à-dire avec toujours un dimensionnement ajusté et les opérations peuvent être facilement conduites en continu et automatisés avec fiabilité.
- L'environnement est respecté : les opérations intégrant les membranes sont à considérer comme des opérations propres.

Ils présentent, par contre, quelques inconvénients dont les principaux sont :

- La durée de vie liée à la perte de résistance mécanique, qui peut être due à des nettoyages fréquents ou à l'utilisation des réactifs concentrés (acides, bases, détergents,... etc.).

### **I.5.5.3. Types de membranes**

Sur la base de la structure, on peut distinguer deux types de membranes :

- **Les membranes solides**

La séparation se fait sous l'action d'une force motrice de transfert et selon un mécanisme de séparation bien défini. La force motrice peut être le gradient de pression, de concentration, d'activité, de potentiel électrique ou encore de température. De ce fait, les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment

autant de possibilités de configuration et de classification. Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être [60] :

- La dimension et la forme
  - La nature chimique
  - L'état physique
  - La charge électrique, etc.
- **Les membranes liquides**

Une phase liquide joue le rôle de la membrane. Il existe trois types de membranes liquides : les membranes liquides épaisses, les membranes liquides supportées ou immobilisées et les membranes liquides émulsionnées [61.62].

#### **I.5.5.4. Applications**

- **Analyse biomédicale**

Les techniques d'extraction par membrane ont été appliquées pour la récupération de divers composés, principalement les médicaments mais également d'autres composés, dans les fluides biologiques (plasma sanguin, urine, etc.) [63].

- **Analyse environnementale**

La détermination des polluants et des composés naturels dans les eaux naturelles et d'autres matrices environnementales, exige deux conditions, des facteurs d'enrichissements élevés pour des composés se trouvant à basse concentration, et la sélectivité pour distinguer la différence [64,65].

#### **I.6.Généralités sur les membranes liquides**

Une membrane liquide est une phase organique non miscible à l'eau qui sépare deux milieux aqueux (figure I.6). Elle permet la migration d'un soluté contenu dans la phase d'alimentation (phase externe) vers la phase réceptrice (phase interne). Le transfert du soluté s'effectue par diffusion à travers la membrane sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane. Le transport à travers une membrane liquide est l'association d'une extraction à la première interface (phase externe-membrane) et une désextraction à la deuxième interface (membrane-phase interne).

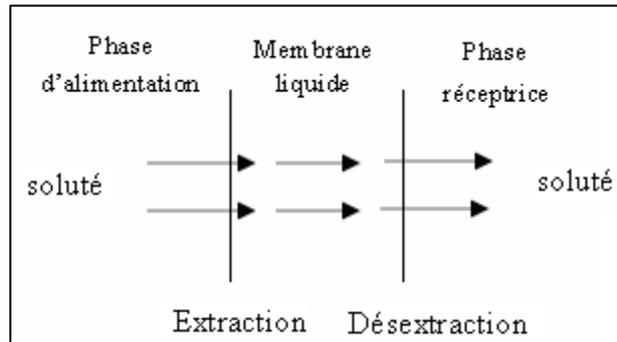


Figure I.6 : Principe de la membrane liquide [66].

La technologie des membranes liquides est largement utilisée dans différents domaines ; la pharmacie, la biotechnologie, les textiles, la papeterie, les semi-conducteurs, le tannage et le cuir, l'exploitation minière, la galvanoplastie, les produits laitiers, les boissons et le traitement des eaux usées [67,68].

L'extraction par membrane liquide a été introduite comme une alternative à l'extraction liquide-liquide. Les membranes liquides ont de nombreux avantages :

- La vitesse de diffusion moléculaire est beaucoup plus grande dans les membranes liquides que dans les solides,
- L'efficacité du transfert est donc accrue par rapport aux membranes classiques : des membranes organiques ayant un faible coefficient de partage et une faible capacité peuvent être utilisées. Par ailleurs, cette technique permet d'utiliser de faibles quantités de solvants organiques, car le solvant est régénéré en continu ce qui rend le procédé écologique.
- Les techniques de membranes liquides sont économiques, car elles permettent d'effectuer deux opérations simultanément, à savoir la récupération et la concentration du soluté.

### I.6.1. Transport à travers une membrane liquide

La séparation de deux liquides homogènes complètement miscibles (phase d'alimentation « 1 » et la phase réceptrice « 2 ») par une troisième phase (membrane) non miscible et pratiquement insoluble dans les deux premières phases, constitue le schéma général des membranes liquides. Dans ce cas, l'extractant est considéré comme extractant-transporteur qui a toutes les propriétés d'un catalyseur pour le transfert d'un soluté à travers la phase membranaire.

En général, une différence apparaît entre l'extraction liquide-liquide et le transfert à travers une membrane liquide. Cette différence résulte du fait que dans l'extraction liquide-

liquide, la phase organique joue le rôle de stockage du soluté, alors que dans une membrane liquide, la concentration en soluté peut rester faible par rapport à celle des phases adjacentes.

Cependant, il est difficile de maintenir et de contrôler ces films liquides et leurs propriétés pendant le processus de séparation d'où la nécessité d'un support solide pour la membrane. Dans une extraction avec la membrane liquide, les processus d'extraction et de désextraction se produisent simultanément en fonction du temps. Dans l'un des côtés de la membrane, il y a la solution d'alimentation contenant le soluté et dans l'autre côté, la solution d'épuration et le réactif d'épuration sont présent ; le passage sélectif des composés se fait sous l'action du gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane.

### I.6.2.Types de membranes liquides

Trois catégories essentielles de membranes liquides sont à distinguer [69].

#### I.6.2.1.Membrane liquide épaisse

Ce type de membrane liquide consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait au moyen du dispositif "pont de Schulmann" (figure I.7) [70]. Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases d'alimentation et réceptrice ce qui nécessite l'utilisation d'une quantité considérable de l'agent transporteur.

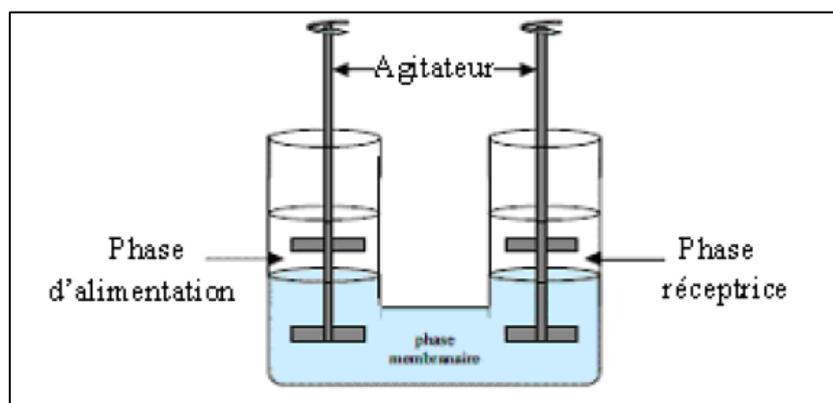


Figure I.7 : Exemple d'une membrane liquide épaisse Pont de Schulmann (tube en U).

Les phases aqueuses et organiques sont agitées séparément pour éviter leur mélange. Un nombre important de travaux mettant en œuvre ce type de membranes a été réalisé. Ils sont consacrés à l'étude de la séparation et de la récupération des ions métalliques contenus dans des solutions aqueuses de natures différentes en utilisant différents extractants. Parmi ces travaux on peut citer : la récupération du chrome(VI) et de l'uranium avec des calixarènes comme

transporteur [71,72], extraction et transport du chrome(VI) par le triphénylphosphine (TPP) [73,74], la récupération du bismuth [75].

### I.6.2.2. Membrane liquide supportée

Un type commun de format de phase de membrane liquide [48] est la membrane liquide supportée (MLS). Ici, les pores d'un polymère hydrophobe poreux " membrane " sont remplis de liquide organique (voir figure I.8), qui est retenu par les forces capillaires. Ce liquide dans les pores fournit [76,78], alors une phase séparée (bien que dispersée) entre la phase d'alimentation et celle d'épuration. Les solvants typiques dans ce contexte sont de longues chaînes hydrocarbonées comme le n-undecane, le kérosène, les composés plus polaires comme le di-héxylether, la trioctylphosphate et d'autres. Avec de tels liquides, une membrane liquide peut être stable de quelques jours à quelques mois. En outre, une grande sélectivité peut être obtenue si l'extractant est spécifique ou très sélectif pour le corps dissous. En fait, chaque corps dissous nécessite son propre extractant. C'est un choix très important mais aussi très difficile [79,80]. Différents additifs à la phase organique peuvent être employés en vue d'augmenter considérablement l'efficacité et la sélectivité de l'extraction, probablement avec une certaine diminution de vie de la membrane.

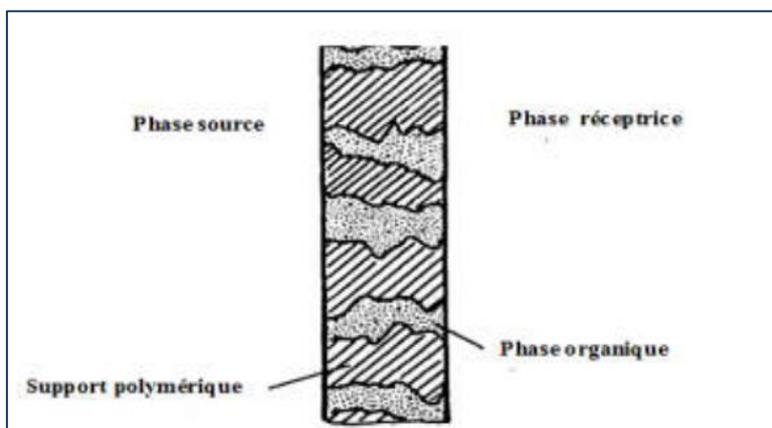


Figure I.8 : Schéma d'une membrane liquide supportée.

Cette technologie qui combine le processus d'extraction et d'épuration dans une seule opération, offre une alternative au procédé d'extraction liquide-liquide, due à leurs avantages tels que : la séparation et la concentration simultanée, la grande surface spécifique pour l'extraction et la faible consommation de solvants organiques. Ceci rend le processus moins coûteux et moins polluant [81-85].

L'utilisation de la MLS dans la préparation d'échantillon en chimie analytique a été suggérée par Audunsson [86] et le domaine a été revu plusieurs fois [87-91]. Il y a plusieurs exemples où l'extraction par MLS a été employée pour des séparations industrielles, par exemple l'extraction des ions métalliques [83,92-94] et des acides organiques [95-97] à partir des rejets liquides. En outre, les extractions de grands poly-électrolytes comme les lignosulfonates [99] et les protéines [99], ont été décrites. Leur utilisation pour la séparation et la récupération industrielle des métaux toxiques est largement étendue [101-109].

### **I.6.2.3.Membrane liquide émulsionnée (MLE)**

Elles sont élaborées en mettant en contact une première phase aqueuse (phase réceptrice) avec une solution organique constituée d'un solvant dans lequel sont dissous un tensioactif et un extractant. Le tensioactif est utilisé pour obtenir une émulsion qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique. L'émulsion ainsi obtenue est mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation).

Le transfert des constituants se fait de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur. Cette technique fait l'objet de notre étude. Dans une extraction par MLE, les processus d'extraction et d'épuration se produisent simultanément.

## **I.7.Théorie et principe de l'extraction par Membrane Liquide Emulsionnée**

### **I.7.1.Introduction**

Durant ces dernières décennies, un certain nombre de techniques des membranes ont été suggérées comme alternatives aux techniques d'extractions précédentes (exemple : Extraction liquide –liquide). La technique d'extraction par la membrane liquide émulsionnée (MLE) est plus en moins récente [110-112]. La technologie de (MLE) a gagné une grande importance parmi les autres méthodes de séparation conventionnelles depuis sa découverte par Norman Li en 1968 [113-119]. Cette technique est utilisée pour l'élimination des polluants vue que la séparation reste efficace même dans le cas de solutions diluées [120]. Elle était considérée comme une technologie de séparation et a été largement étudiée pour des applications potentielles [121,122].

Plusieurs applications dans le domaine de dépollution des eaux ont vu le jour [123-126].

L'extraction par MLE a aussi connu une large application dans d'autres domaines tels que :

- L'hydrométallurgie [127,128].
- Extraction des produits médicaux telle que la pénicilline [129].

- Traitement des effluents gazeux ou liquide [130, 131].
- Récupération des métaux comme le zinc, le nickel, le palladium et l'or [132-134].
- Extraction sélective et concentration de biomolécules comme les acides aminés [153] et les antibiotiques [136].
- Régénération des catalyseurs après réaction chimique [137,138], à titre d'exemple, des catalyseurs de type HPA ont été récupérés par la même procédure [124,139].

### **I.7.2. Avantages des membranes liquides émulsionnées**

L'extraction par membrane liquide émulsionnée présente les avantages suivants :

- Une très grande vitesse de transfert à cause de grandes surfaces spécifiques ( $3000 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  pour les MLE contre  $100\text{-}200 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  pour les MLS et  $10 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  pour les membranes solides) [140].
- L'extraction et l'épuration (la déséxtraction) se font, en même temps [141,142].
- Le système de MLE donne une grande sélectivité et un flux élevé de transfert métallique (la diffusivité est grande dans les membranes liquides que dans les polymères) en raison des possibilités d'intégrer de composants chimiques, qui améliorent le transport du métal [143].
- Possibilité d'une récupération totale.
- Aptitude au traitement de différents éléments et composés dans un arrangement industriel à grandes vitesses et efficacités.
- Faible consommation d'énergie par comparaison avec d'autres procédés de séparation tels que l'évaporation thermique, l'électrodialyse et les procédés membranaire sous pression. Pas de production de boue (technologie environnementale).
- Le transfert de masse global ne dépend pas seulement de l'équilibre, mais aussi de la combinaison ; vitesse de diffusion et vitesse de réaction de l'extractant et le complexe métallique.
- Absence de saturation de l'extractant d'où la possibilité d'utiliser des concentrations beaucoup plus faibles qu'en extraction liquide-liquide classique. De ce fait, il est possible d'avoir recours à des extractants de synthèse, plus onéreux, mais également beaucoup plus sélectifs.

A côté de ces avantages, il existe un certain nombre d'inconvénients ou de contraintes qui peuvent avoir lieu :

- L'instabilité des globules d'émulsion, qui est principalement influencée par le gonflement osmotique. Le gonflement osmotique se produit lorsque l'eau dans la phase externe diffuse à travers la phase membranaire et gonfle les gouttelettes internes, causant la dilution de la phase concentrée des gouttelettes.
- La rupture des globules se produit principalement en raison de cisaillement interfacial entre la phase extérieure et la phase membranaire. Le processus souvent pose un problème en terme de désémulsification, qui implique la récupération de la phase membranaire, et le métal. La méthode la plus couramment utilisée est le champ électrostatique à haute tension, qui exige de l'énergie.

### **I.7.3.Emulsion**

#### **I.7.3.1.Définition d'une émulsion**

Une émulsion est un système hétérogène constitué par la dispersion d'un liquide dans un autre liquide non miscible au premier [144]. Au niveau du vocabulaire utilisé, deux types de liquides sont généralement considérés : l'eau et l'huile (tout liquide non miscible à l'eau).

#### **I.7.3.2.Différents types d'émulsions**

En fonction des phases externes et internes, on peut avoir deux formats différents.

- Emulsion directe « huile dans l'eau » notée H/E. Dans ce cas le milieu dispersant est l'eau et l'huile est la phase dispersée.
- Emulsion inverse « eau dans l'huile » noté E/H. Pour la quelle la phase dispersée est l'eau.
- Les émulsions dites multiples où au moins deux des trois types d'émulsions coexistent peuvent être produites. Par exemple, une double émulsion E/H/E est une émulsion E/H dispersée dans une phase aqueuse externe [145].

### **I.7.4. Processus de la membrane liquide émulsionnée**

Le processus d'extraction par MLE est largement composé de trois étapes, qui sont : la préparation de l'émulsion, l'extraction du soluté et la désémulsification. L'organigramme du processus en continu est schématisé dans la figure I.9. La configuration de la membrane liquide émulsionnée et les composants clés de sa préparation peuvent varier selon leurs applications, les types des solutés ciblés et de la phase externe d'alimentation [148,149].

La membrane liquide émulsionnée est typiquement formée en dispersant (sous une vitesse d'agitation) en premier lieu, une phase aqueuse (phase interne ou phase réceptrice ou

phase de desextraction) et une phase huileuse (phase de membrane liquide organique) contenant un complexant ou un extractant dissous dans un diluant avec un tensioactif pour stabiliser l'émulsion.

L'émulsification se fait sous agitation, dans le but d'obtenir des gouttelettes très fines (0,1-10  $\mu\text{m}$  de diamètre) de la phase interne dispersées dans la phase de membrane. En seconde lieu, L'émulsion résultante E/H (Eau/Huile) est dispersée sous forme de globules (0,1 à 2 mm de diamètre) dans une phase aqueuse externe (phase d'alimentation) contenant le ou les solutés à extraire (Figure I.9) [146,147]. 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. Cette dernière joue un rôle de frontière ou barrière sélective appelée membrane. Le transfert ou le transport des solutés ciblés est régit par le gradient de concentration entre les deux phases aqueuses (phase externe d'alimentation et phase interne de desextraction).

La troisième étape est une décantation qui permet de séparer d'une part l'émulsion dont la phase aqueuse interne est chargée en soluté et d'autre part la solution aqueuse qui constitue la phase externe, appauvrie en soluté. Cette solution peut alors soit être recyclée pour subir une nouvelle extraction, soit rejetée si la concentration atteinte en soluté est jugée acceptable. La quatrième étape consiste à "casser l'émulsion" afin de récupérer d'une part la phase aqueuse interne contenant le soluté concentré et d'autre part la phase organique qui est recyclée à l'étape d'émulsification

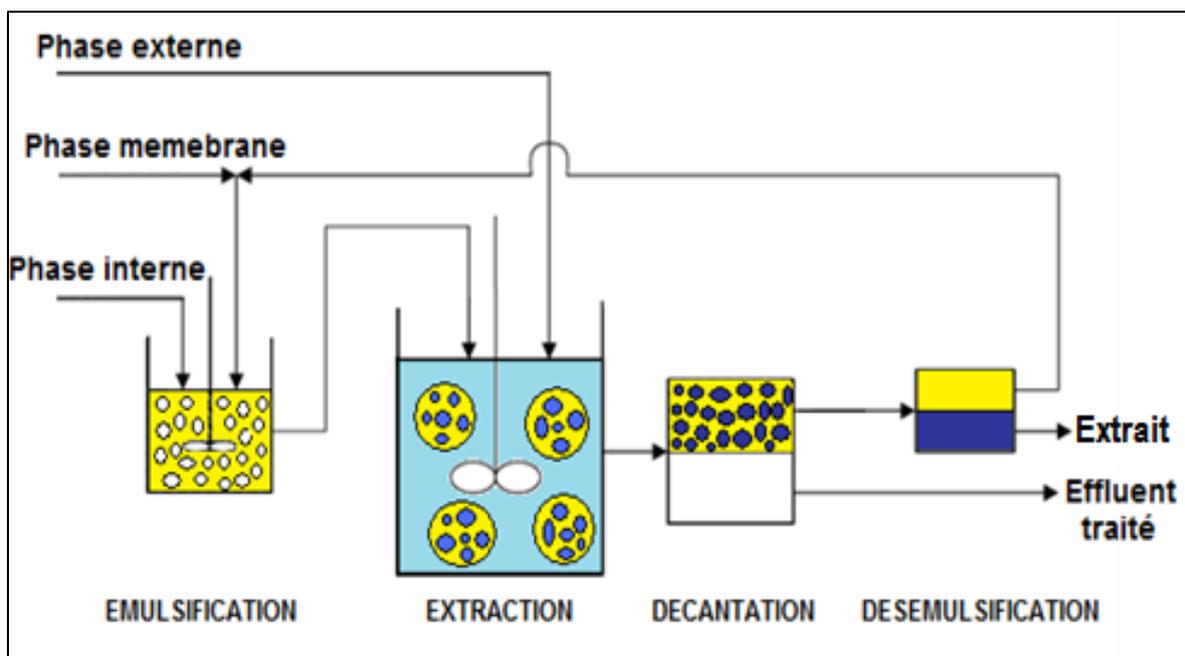


Figure I.9 : Schéma d'un procédé d'extraction en continu par membrane liquide émulsionnée.

### **I.7.5. Description du mécanisme de transport pour MLE**

Le flux de transfert du soluté de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice est dû à la différence de concentration du soluté entre la phase d'alimentation et la phase réceptrice. Le transfert ou le transport du soluté peut être changé ou amélioré par l'incorporation dans la phase de membrane des additifs, des extractants spécifiques ou des réactifs chimiques ioniques ou neutres, capables de complexer l'espèce diffusante, et de la transporter à travers la membrane [150]. Dans l'extraction par MLE, il existe deux systèmes : le système de type I et le système de type II [151].

#### **I.7.5.1. 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.

En raison de la solubilité du soluté (A) dans les trois phases (phase d'alimentation, phase de membrane, phase réceptrice), le soluté (A) est transféré à partir de la phase externe d'alimentation vers la membrane puis à partir de la membrane vers la phase de réception [146].

##### **I.7.5.1.1. Mécanisme de transport dans le système de type I**

La Figure I.10 montre le mécanisme de transport dans un système de MLE de type I (transport non facilité). La phase interne contient un composé B qui est insoluble dans la membrane et qui réagit irréversiblement avec le soluté A, qui a traversé la membrane liquide. Le produit AB de réaction est insoluble dans la membrane et ne peut plus diffuser de nouveau vers la phase externe.

Le composé B peut être un acide, une base, une enzyme, ...etc. La consommation continue du soluté A dans la phase interne maintient sa concentration dans cette phase à un niveau bas, créant une force motrice suffisante pour transférer la quantité entière de A à partir de la phase externe [153]. Le soluté A sous forme de produit AB peut atteindre des concentrations très élevées dans la phase interne qui a généralement un plus petit volume que la phase externe d'alimentation.

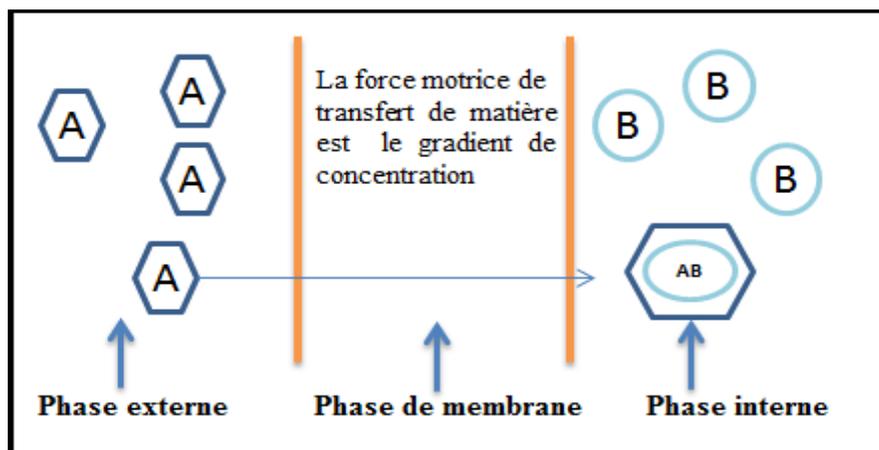


Figure I.10 : Mécanisme de transport de type I (transport non facilité).

### I.7.5.2. Système de type II

Un système de MLE de type II comprend le transport facilité du soluté à travers la phase membrane par un transporteur (extractant). Dans ce système, le soluté à séparer n'est pas soluble dans la phase membrane [154] et de ce fait il a besoin d'un extractant pour le transporter de la phase externe d'alimentation à la phase interne. Deux réactions avec l'extractant ont lieu à l'interface externe entre la phase d'alimentation et la phase organique et à l'interface interne entre la membrane et la phase interne [153].

#### I.7.5.2.1. Mécanisme de transport de type II

Dans ce cas, un composé réactif (extractant ou transporteur) (X) est incorporé dans la phase de membrane, il est complètement soluble dans la phase de membrane et totalement insoluble dans les phases adjacentes, phase externe d'alimentation et phase réceptrice. A l'interface phase externe/phase membrane, l'extractant (X) forme sélectivement et réversiblement avec le soluté (A) à extraire un complexe (AX) soluble dans la membrane (Figure I.11).

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

[155]. On peut aussi jouer sur le gradient de pH entre la phase externe et la phase interne dans le cas des extractants acides ou basiques.

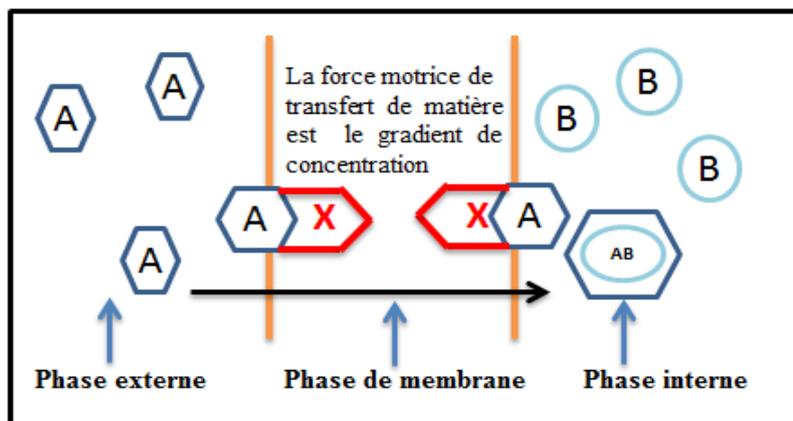


Figure I.11 : Mécanisme de transport de type II (transport facilité).

## I.7.6. Composition et formation de la membrane émulsionnée

### I.7.6.1. Phase interne

Selon le soluté à extraire, un acide ou une base peuvent être employés en tant que phase interne ou phase de piégeage dans le procédé de MLE. Par exemple, une solution alcaline de NaOH a été utilisée comme phase interne pour l'élimination du phénol et du Chrome(VI) de l'eau usée. Une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a été employée comme phase interne pour le piégeage de l'uranium(VI) [154].

### I.7.6.2. Transporteur

Un transporteur connu également en tant qu'agent d'extractant est un composé actif responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre. Il détermine le flux et la sélectivité membranaire pour un soluté considéré par sa nature, sa concentration, son hydrophobicité et ses caractéristiques cinétiques, telles que les vitesses de complexation et de décomplexation. On distingue trois catégories de transporteurs : acides, basiques et neutres selon leurs comportements chimiques [156-158].

Un transporteur peut être acide, basique, solvatant ou neutre :

- Extractants acides ou échangeurs de cations : Ils extraient les métaux par le mécanisme d'échange de cations. Ce sont des extractants chélatants ou non-chélatants contenant un ou plusieurs protons ionisables. Les transporteurs de cette catégorie sont les suivants :

les acides carboxyliques (acides naphthéniques, acides versatiques), les acides organophosphoriques (DEHPA, D2EHPA, DBP), les acides organophosphoniques (PC88A, Ionquest 801) et les acides organophosphiniques (Cyanex272, Cyanex 302 , DTPA).

- Extractants basiques ou échangeurs d'anion : Les transporteurs de cette catégorie inclus : (Primene JMT), les amines secondaires (Amberlite LA-2), les amines tertiaires (TOA, TNOA, Alamine 336) et les sels d'alcylammonium quaternaire (Aliquat 336).
- Extractants solvatants : Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. 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).

D'après la littérature, différents types d'extractants ont été utilisés dans l'extraction de différents ions métalliques par la technique de membrane liquide émulsionnée. Ils sont résumés dans le tableau I.4 :

Tableau I.4 : Extractants utilisés dans l'extraction des métaux par la technique de MLE.

<b>Extractant</b>	<b>Métal</b>	<b>Solution d'alimentation</b>	<b>Tensioactif</b>	<b>Solution d'épuration</b>	<b>Diluant</b>
	Ni	NiNO <sub>3</sub>	ECA5025 DNP-8	6N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tetradécane [75]
	Zn	ZnSO <sub>4</sub>	ECA5025 DNP-8	6N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tetradécane [75]
DEHPA	Zn	ZnSO <sub>4</sub>	Span80	HNO <sub>3</sub>	n-Dodécane [83]
	Cd Pure		P X 100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Paraffine [84]
Aliquat 336	Mo	Sel Na-Mo	Monesan	NaOH	Kérosène, Heptane [92]
	U Minerai de Granite		Span80	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> / CO <sub>3</sub>	Kérosène [93]
TDA	Red 3BS		Span80	NaCl	Kérosène[111]

Le choix de l'extractant 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, l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer [159, 160] :

- Peu soluble dans les phases aqueuses d'extraction et de dés extraction.
- Se solubiliser facilement en phase organique.
- Assurer le rôle de transporteur et ne pas présenter de trop fortes interactions attractives avec l'espèce à transporter.
- Haute sélectivité pour le métal séparé.
- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH.
- Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être pris en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif. Seuls les extractants peu volatils peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
- Un fort pouvoir d'extraction.
- Réagit de manière réversible avec le métal de telle sorte que le métal peut être récupéré par des extraction.
- Taux d'extraction élevé à l'interface externe des globules d'émulsion.

### **I.7.6.3. Les tensioactifs**

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui a tendance à s'agréger à l'interface, plutôt que dans le volume de la solution, lorsqu'il est mélangé à un solvant polaire ou apolaire. Cette propriété tient au fait que les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile et apolaire (une partie qui s'accroche à l'organique), l'autre hydrophile et polaire (partie qui s'accroche à l'eau) (voir la figure I.12) [161].

Cette dualité de structure est à l'origine de leur activité de surface, de leur micellisation et de leurs capacités de solubilisation qui rendent possibles leurs multiples applications (détergence, étalement, émulsification, dispersion, agent de moussage, ...etc.) [162].

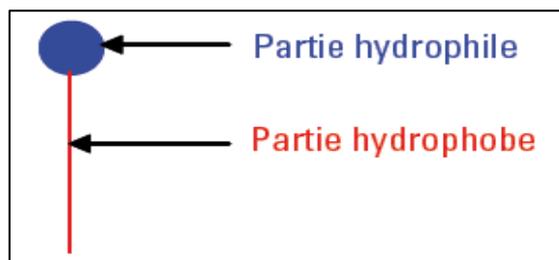


Figure I.12 : Schéma simplifié de la Structure d'un tensioactif.

### I.7.6.3.1. Types de tensioactifs

Les tensioactifs se différencient par la nature de la tête polaire, ionique et non ionique, et suivant la nature et la structure de la partie hydrophobe [96], de cette différence on peut avoir deux classes de tensioactifs :

A. Les tensioactifs ioniques :

- Tensioactifs anioniques.
- Tensioactifs cationiques.
- Tensioactifs zwitterioniques (amphotères).

B. Les tensioactifs non ioniques :

Dans le cas de cette classe de tensioactifs, le caractère hydrophile est dû aux groupements fonctionnels neutres. Ils ne donnent pas lieu à des ions en solution aqueuse.

Leur solubilité dans l'eau est due à la présence, dans la molécule, de groupements fonctionnels ayant une forte affinité pour l'eau. Le terme « non ionique » s'applique aux alcools et alkylphénols éthoxylés et/ou propoxylés, esters de saccharose, alcanolamides grasses, etc.

### I.7.6.3.2. Choix des tensioactifs

Le critère de choix de tensioactif repose essentiellement sur son pouvoir de réduction de la tension interfaciale entre deux liquides immiscibles à émulsionner. En 1949, **Griffin** [163] introduisait le concept de Balance Lipophile Hydrophile (BLH) qui permet de préciser la nature plutôt hydrophile ou plutôt lipophile d'un tensioactif.

Plusieurs équations empiriques permettent de calculer le BLH à partir de la formule chimique du tensioactif. L'échelle de **Griffin** est donc un moyen simple de sélectionner un tensioactif en fonction de ses propriétés macroscopiques pour un procédé industriel donné. Ce nombre BLH empirique, peut être relié à la nature chimique de l'émulsifiant, en donnant une valeur aux groupements composant ce tensioactif, la relation proposée est :

$$BLH = \sum V.G.H - \sum V.G.L + 7$$

V.G.H : valeurs de groupements hydrophiles

V.G.L : valeurs de groupements lipophiles

Il s'agit d'une échelle arbitraire comprise entre 0 et 20, appliquée habituellement aux tensioactifs non ioniques.

- La valeur (0) correspond à un produit totalement hydrophobe.

- La valeur (20) correspond à un produit totalement hydrophile.

D'après cette échelle, la valeur de BLH qui correspond à un tensioactif équilibré est de 10. Selon le tableau I.5, on peut prévoir à la fois l'apparence et l'application d'une solution micellaire de tensioactifs en connaissant seulement son BLH.

Le tensioactif choisi pour la fabrication et la stabilisation des émulsions dans le procédé d'extraction par MLE doit obéir aux critères suivants [156] :

- Abaissement du taux de dissolution des globules d'émulsion dans un mélangeur.
- Il doit être complètement immiscible avec la phase d'alimentation et la phase réceptrice
- Très soluble dans la phase membranaire.
- Abaissement du taux de gonflement des globules d'émulsion dû à la pression osmotique.
- Perfectionnement du taux d'extraction de métal.
- Gardant la sélectivité élevée pour que le métal soit séparé.
- Facilité d'émulsification.
- Stabilité chimique de l'agent tensioactif.

#### **I.7.6.4.Diluant**

Le diluant représente le constituant principal d'un solvant d'extraction industriel (60 à 95%) et son coût est un facteur économique essentiel. Divers études ont montré que les diluants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique des échanges liquide-liquide [165].

On utilise comme diluant des mélanges complexes d'hydrocarbures issus de la distillation du pétrole. La performance de la membrane est favorisée par l'addition de diluants aromatiques et aliphatiques grâce à leur faible solubilité dans l'eau. Par conséquent, ils donnent à l'émulsion une grande stabilité. Il y a plusieurs considérations pour choisir un diluant approprié :

- Mutuellement soluble avec un agent d'extraction ;
- Avoir une solvabilité élevée pour une espèce métallique à extraire, ce qui minimise à la fois le problème de la formation de la troisième phase et la basse capacité de chargement d'un solvant ;

- Avoir une faible volatilité et un point critique élevé diminuant ainsi les pertes dues à la volatilité ainsi qu'aux risques d'incendie ;
- Devra être insoluble dans la phase aqueuse ;
- Avoir une faible tension superficielle ;
- Basse toxicité en raison de souci environnemental
- Pas cher et disponible ;

Les diluants les plus couramment utilisés sont le n-hexane, le kérosène, le cyclohexane, le benzène, le toluène, le tétrachlorure de carbone et le chloroforme. Les diluants aliphatiques sont généralement les plus préférés que les diluants aromatiques qui sont plus toxiques.

### **I.7.7. Formation de l'émulsion**

Généralement, l'émulsification se décompose en deux étapes successives : d'abord une étape de dispersion-mélange, appelée préémulsification et qui va conduire à une simple mise en suspension de gouttelettes de la phase dispersée dans la phase continue (gouttes de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ ), puis une étape dite d'homogénéisation dont le but est de réduire la taille des gouttes de façon à conférer à l'émulsion les propriétés requises et à la stabiliser. Ces deux opérations s'effectuent dans des cuves agitées ou dans des conduites munies d'outils appelés respectivement disperseurs et homogénéiseurs [166]. Afin de produire des émulsions stable, différentes appareilles et procédés sont utilisés, parmi eux :

- **Homogénéiseurs** : Le système rotor-stator est le plus couramment utilisé. Il est constitué d'un stator percé d'orifices ou de fentes plus ou moins fines et resserrées et d'un rotor tournant à grande vitesse.
- **Procédé ultrasonore** : Les ultrasons de puissance sont des ondes sonores dont les fréquences sont comprises entre 16 KHz et 1 MHz. Ils sont en général émis par une surface plane vibrant de façon sinusoïdale autour de sa position d'équilibre à la fréquence  $f$  et avec une amplitude  $A$  (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ).
- **Homogénéiseurs haute pression, Mélangeurs statiques,...**

### **I.7.8. Désémulsification (Rupture de l'émulsion)**

La technique de désémulsification 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 (phase de membrane et phase aqueuse interne concentrée en soluté) est réalisée, la membrane est recyclée pour une autre opération d'extraction. Les techniques de

désémulsification des émulsions eau-dans-l'huile les plus utilisées sont des traitements chimiques et traitements physiques.

- **Traitements chimique-physiques**

Ces procédés regroupent les traitements chimique et physique. Le traitement chimique consiste à déstabiliser ou casser l'émulsion par l'ajout de réactifs chimiques pour supprimer la barrière énergétique qui empêche la coalescence des gouttelettes entre elles. Ces méthodes de traitement sont associées à un traitement physique pour séparer la phase réceptrice et ses additifs solubles par décantation ou centrifugation.

- **Traitement thermique**

Le traitement par chauffage est considéré idéal pour la désémulsification des microémulsions thermodynamiquement stables.

Le traitement par congélation s'est avéré un procédé efficace et simple pour casser les émulsions E/H. Les procédés par voie thermique présentent un inconvénient majeur, à savoir, une consommation d'énergie très importante.

- **Traitement électrostatique**

L'électrocoalescence est un procédé de séparation utilisé pour casser les émulsions eau/huile. Les champs électriques sont employés pour aider le fusionnement des petites gouttelettes d'eau en gouttelettes de plus grande taille qui sont plus rapidement séparables par décantation. Cette technique est généralement utilisée dans l'industrie pétrolière pour la séparation de l'eau et des sels du pétrole brut. La coalescence électrostatique a été employée intensivement pour la désémulsification des émulsions utilisées dans les séparations par MLE.

- **Traitement membranaire**

Il est connu que les membranes hydrophobes de microfiltration ont été utilisées pour désémulsifier les émulsions H/E par la coalescence des gouttelettes organiques dans les pores. Les membranes poreuses hydrophiles, polymériques ou de verre, peuvent être aussi utilisées pour la désémulsification des émulsions E/H. L'efficacité de séparation de la phase aqueuse peut atteindre 97 %, surtout lorsque les pores ont une petite taille.

## **I.8. Conclusion**

Cette étude bibliographique montre la nécessité de développer des procédures efficaces pour l'élimination des actinides et des lanthanides présents dans les effluents industriels. L'extraction des actinides et des lanthanides par membrane liquide émulsionnée paraît comme solution très attrayante, et plusieurs références bibliographiques sur le sujet ont

été trouvées. L'EMLE est recommandée pour les traitements d'eaux polluées contenant des polluants à faible concentration.

Cette étude bibliographique, nous a incité à étudier l'élimination de l'uranyle de la famille des actinides et des terres rares de la famille des lanthanides à savoir le néodymium (III) et l'euporium (III) contenus dans l'eau par membrane liquide émulsionnée en utilisant le cyanex 302 et le D2EHPA comme extractant.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]Kadous A. Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide– Liquide et membrane liquide supportée, thèse de doctorat en chimie de l'université de Tlemcen (2011).
- [2]Gueniot B, Munier–Lamy C, HW\_DO. Geochemical behavior of uranium in soils, part I. Influence of pedogenetic processes on the distribution of uranium in aerated soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 31(1988): 21–37.
- [3]Mortvet JJ. Plant and soil relationships of uranium and thorium decay series radionuclides. A review. *Journal of Environmental Quality*, 23 (1996): 643–650.
- [4]Moulin V, Tits J Ouzounian G. Actinide speciation in the presence of humic substances in natural water conditions. *Journal of Radiochimica Acta*, 59(1992): 179.
- [5]Porcelli D, Andersson PS, Wasserburg GJ, Ingri J ,Baskaran M. The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix River watershed and Baltic Sea. *Journal of Geochimica and Cosmochimica Acta*, 61(1997): 4095–4113.
- [6]Andersson PS, Porcelli D, Gustafsson O, Ingri J ,Wasserburg GJ. Colloid and particle transport of U isotopes in the low salinity zone of a stable estuary. *Journal of Mineralogical Magazine*, 62(1998): 57–58.
- [7]Dent A. J, Ramsay J. D. F, Swanton S. W, An EXAFS study of uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids , *Journal of Colloid and Interface Science*, 45 (1992): 150.
- [8]Chisholm–Brause C, Buscher C. T, Eller P. G, Morris D. E, Conradson S. D, Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite, *Geochimica Cosmochimica acta*, 58 (1994) 3625.
- [9]Moll H, Reich T, Szabó Z, The Hydrolysis of Uranium (VI) Investigated Using EXAFS and 17O–NMR, *journal of Radiochimica acta*, 88 (2000) :411.
- [10]Jr. Evans, Uranyl ion coordination, *Science*, 141 (1963): 154–8.
- [11]M. Iqbal, J. Huskens, M. Sypula, G. Modolo, and W. Verboom, Synthesis and Am/Eu extraction of novel TODGA derivatives, *journal of Supramolecular Chemistry*. 22(2010): 827.
- [12]Mohapatra P. K, Iqbal M, Raut D. R, Verboom W, Huskens J, Manchanda V. K, Evaluation of a novel tripodal diglycolamide for actinide extraction: Solvent extraction and SLM transport studies, *Journal of Membrane Science*, 375 (2011): 141.
- [11]Chevari S. Likhner D. Complex formation of natural uranium in the blood. *Journal of Medical Radiology* .13(1968) : 53–57.
- [12]Pasquier C, Bourguignon M, Thérapeutique des contaminations par l'uranium. *CRSSA76, Travaux Scientifiques*, 6(1977) : 149–154.

- [13]scapolan S, Ansoborlo E, Moulin C, Madic C. Étude de la spéciation de l'uranium en milieu biologique par électrophorèse capillaire et spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle, *Journal of Radioprotection*, 32 (1997) : 645– 657.
- [14]Pavlakakis N, Pollock C. A, Lean G, Bartrop R, Deliberate overdose of uranium: toxicity and treatment, *Journal of Nephron Experimental Nephrology*, 72 (1996): 313–317.
- [15]Mao Y, Desmeules M, Schaubel D, Bérubé D, Dyck R, Brûlé D, Thomas B, Inorganic components of drinking water and microalbuminuria, *Journal of Environmental Research*, 71 (1995): 135–140.
- [16]Flahaut J, *Les éléments des terres rares*, Masson (1969) ,pp 83.
- [17]Zamani A, Yaftian M, Solvent extraction of thorium, lanthanum and europium ions by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid using 2-nitrobenzo-18-crown-6 as ion size selective masking agent, *Journal of Separation and Purification Technology*, 40 (2004):115–121.
- [18]Nash K. L, A review of the basic chemistry and recent developments in trivalent f-elements separations, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 11(1993): 729–768.
- [19]Jiang Z.C, Cai R.X, Zhang H.S, *The Analytical Chemistry of Rare Earth Elements*, Science Press, Beijing 2000, pp 222.
- [20]Kulaksız S, M Bau, Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Journal of Earth and Planetary Science Letters*, 362(2013): 43–50.
- [21]Uhrovčík J, Gjeváthová M, Lesný J, Possibility of the spectrophotometric determination of europium by means of arsenazo III, *Nova Biotechnologica and Chimica*, 12 (2013): 93–99.
- [22]Evans C. H, *Episodes from the History of the Rare Earth Elements*, Kluwer, (1996).pp 12.
- [23]Hsiang-Chien K, Pei-Shin Y, Ruey-Shin J, Solvent extraction of La(III) and Nd(III) from nitrate solutions with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, *Journal of Chemical Engineering*, 119 (2006): 167–174.
- [24]Kuznetsov VI, Savvin S.B, Mikhailo VA, Progress in the analytical chemistry of uranium, thorium, and plutonium, *Russian Chemical Reviews*, 29 (1960): 243–267.
- [25]S.B. Savvin, Analytical applications of arsenazo III–III: The mechanism of complex formation between arsenazo III and certain elements, *Talanta*, 11(1964): 7–19.
- [26]Benhaddou H, Séparation et pré-concentration du Ni (II) et du Co (II) par la technique de membrane liquide Volumique (MLV).thèse de doctorat de l'université telemcen, (2014).
- [27] Savvin S. B, *Organic reagents of Arsenazo III Group*, Atomizat, Moscow, (1971).

- [28] Savvin S. B, Analytical use of arsenazo III determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements, *Talanta Pergmon Press Ltd*, 8 (1961): 673.
- [29] F. D. Snell, *Photometric & Fluorometric Methods of Analysis*, J. Wiley & Sons, New York, (1978).
- [30] C. J. Kantipuly, A. D. Westland, Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples, *Talanta*, 35 (1988): 1.
- [31] Khan M. H, Hasany S. M, Khan M. A, Spectrophotometric Determination of Micro Amounts of Thorium with Disodium Salt of 2-(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)benzenearsonic acid (Thorin) as a Chromogenic Reagent, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 188 (1994):341.
- [32] El Sweify E.R, Kamel F.H, Shabana M.M, Use of organic dyes in spectrophotometric determination of thorium and uranium. *Arab Journal of Nuclear, Science Application*, 30 (1997): 95.
- [33] Rohwer H, Rheeder N, Hosten E, Interactions of uranium and thorium with arsenazo III in an aqueous medium, *Analytica Chimica Acta*. 341(1997): 263.
- [34] Burger K, *Reagents in metal analysis*, Hungarian Academy of Science, Budapest, (1973).
- [35] Strelow F.W.E, Kokot M.L, Van der Walt T.N, Bhaga B, Rationalized determination of uranium in rocks for geochemical prospecting using separation by ion exchange chromatography and spectrophotometry with arsenazo(III), *South African Journal of Chemistry*, 29 (1976): 97.
- [36] Kuroda R, Kurosaki M, Hayashibe Y, Simultaneous determination of uranium and thorium with arsenazo III by Second-Derivative Spectrophotometry Ishimaru, *Talanta*, 37(1990): 619.
- [37] Greene P. A, Copper C, Berv D.E, Ramsey J.D, G. Collins E, Colorimetric detection of uranium (VI) on building surfaces after enrichment by solid phase extraction, *Talanta*, 66 (2005): 961.
- [38] Sharma C.D, Eshwar M.C, Rapid Spectrophotometric Determination of Thorium(IV) with 1-(2'-thiazolylazo)-2-naphthol, *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 91 (1985): 323.
- [39] Amoli H, Salar H., Rajabi M, Separation and spectrophotometric Determination of uranium in Caspian sea water, *Journal of Chemical Research*, 9 (1999):586-589.
- [40] Pranvera L, Alqi C, Safet D, Filip L, Determination of uranium by spectrophotometric method with arsenazo-III, *Asian Journal Chemical*, 12 (2000): 732.
- [41] Barakat M. F, Abdel-Hamid M.M, Differential estimation of U(VI) and U(IV) ions in aqueous solutions by arsenazo I, *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 247 (2001):159.
- [42] Starvin A.M, Solid Phase Extractive Preconcentration of Uranium(VI) onto Diarylazobisphenol Modified Activated Carbon T. P. Rao, *Talanta*, 63 (2004) :225.

- [43] Venkatesh K, Maiti B, Preconcentration and Separation of Uranium from Thorium by Solid Phase Extraction with XAD-4 Modified with Organic Reagents, *Science Technology*, 39 (2004):1779.
- [44] Khan M. H, Warwick P, Evans N, Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid, *Chemosphere*, 63 (2006): 1165.
- [45] Singh B. N, Maiti B, Separation and Preconcentration of U(VI) on XAD-4 Modified with 8-Hydroxy Quinoline, *Talanta*, 69 (2006): 393.
- [46] Hosten E, Rohwer H.E, Complexation reactions of uranyl with arsenazo III, *Analytica Chimica Acta*, 95 (1997) :355.
- [47] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Préface d'Antoine Montiel (AFSSA) : Presse Universitaires de Franche comté, Université de franche -comté (2007) : 18.
- [48] Boukaous N, Extraction du Colorant Noir Bleu Naphtol et du médicament Ibuprofène en milieu Aqueux par Membrane Liquide Emulsionnée, Mémoire de magister, Université Annaba (2014).
- [49] Madrau S, Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression, thèse de doctorat, Paris, (1999).
- [50] Schulz W. W, Navratil J, Science and technology of tributylphosphate Ed. CRC Press, Florida, USA, 1 (1984) : 3.
- [51] Talbi A, Extraction liquide-liquide du Th(IV) par l'acide Laurique, le TBP et leur Mélange, mémoire de magister, université de Tlemcen (2012).
- [52] Weber W.J, Morris J.C, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal Sanitary Engineering Division, American Society of Chemical Engineering* .89, (1963): 31- 59.
- [53] Weber J, Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R. L. et Pitts J. N., Wiley interscience, N. Y, Chap. 5, (1972): 199-259.
- [54] Boeglin J.C, Inventaire des traitements d'eaux résiduares, *Technique de l'ingénieur*, J3940 .
- [55] Strathmann H, Ion Exchange Membrane Separation Processes, *Membrane Science and Technology*, Elsevier, (2004).
- [56] Russell D.L, *Practical wastewater treatment*: John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, USA (2006): 221-233.
- [57] Jorgensen S.E, *Principles of Pollution Abatement*, (2000):163-436.
- [58] Garden V. A, Weiss D, Willis J.B, A new interpretation of the acidic and basic structures in carbon (I). Lactone groups of the ordinary and fluorescence types in carbons, *Australian Journal of Chemistry* ,10 (1957):195-308.

- [59]Valfredo L, Moacy S, Graciete T,V. Mardson M, Development of a Cloud Point Extraction Method for Copper and Nickel Determination in Food Samples,Journal of Hazardous Materials ,159 (2008) :245–251.
- [60]R.Audinos, P.Isoard, Glossaire des termes techniques des procédés à membrane, Société française de filtration (1986) 142.
- [61]V.S. Kislik: Liquid Membrane: Principles & Application in Chemical Separation & Wastewater Treatment: Elsevier, Amsterdam UK, (2010): 165–368.
- [62]S. Schlosser, J.Martak, Separation of mixtures by pertraction or membrane– based solvent extraction and new extractants: Institute of Chemical and Environmental Engineering, Slovak University of Technology, Slovakia, 37 (2009): 812.
- [63]J.Å. Jönsson, L. Mathiasson, Membrane extraction in analytical chemistry, Journal of Separation Science .24 (2001): 495–507.
- [64]J.Å. Jönsson, L. Mathiasson, Membrane extraction in analytical chemistry, Journal of Separation Science, 24 (2001): 495–507.
- [65]N. Megersa, L.Chimuka,T.Solomon, J.Å.Jönsson, Automated liquid membrane extraction and trace enrichment of triazine herbicides and their metabolites in environmental and biological samples, Journal of Separation Science, 24 (2001): 567–576.
- [66]Linkl.K, Advanced Physicochemical Treatment Technologies. Handbook of environmental engineering, Humana Press Inc, 5 (2007): 377.
- [67]Araki T , Tsukube H, Liquid Membranes: Chemical Applications: Boca Raton, FL: CRC Press (1990).
- [68]M.F.San Román, E.Bringas, R.Ibañez, I.Ortiz, Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications, Journal of Chemical Technology,Biotechnol 85 (2010): 1–10.
- [69]L.Boyadzhiev, Z.Lazarova, Liquide membranes in « Membrane Separation technology» par R.D. NOBLE, S.A. Stern (Eds), Elsevier, Amsterdam (1994).
- [70]Jaouad H, Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix [4] arènes couronnes diamides en conformation cône Vis-à-vis des cations alcalins. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg (2004).
- [71]Li J. L, B. Chen H, Solubilization of Model Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Non–ionic Surfactants. Chemical Engineering Science,57(2002) : 2825–2835
- [72]Poré J, Emulsion, Microémulsion, Emulsion multiples, les éditions techniques des industries des corps gras, (1992).
- [73]Berthod A, Detection of hydrophobic microdomains in aqueous solutions of amphiphilic polymers using fluorescent molecular rotors, Journal Chimie Physique ,80 (1983): 407.
- [74]Malliaris A, Moigne J.L.E, Sturm J, Zana R, Micellar aggregation numbers at high surfactant concentration , Journal of Physical Chemistry,89 (1985): 2709.

- [75]M. J. Rosen, Surfactant and interfacial phenomena, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2004).
- [76]Juang R.S, Proc. Natl. Preparation, Properties and Sorption Behavior of Impregnated Resins Containing Acidic Organophosphorus Extractants ,Science Council. R.O.C.(A), 23(1999) : 353.
- [77]C.Zidi, R.Tayeb, M.Dhahbi ,Comparison between facilitated transport through a Supported Liquid Membrane (SLM) of phenol and vanillin extracted from aqueous solutions ,Journal of Materials and Environmental Science ,5 (2014): 653–660.
- [78]R.Chiarizia, E. P.Horwitz, Solvent Extraction & Ion Exchange, 12(1994): 211.
- [79]Abdesselam Benjelloun.Alain Brembilla. Pierre Lochon, Detection of hydrophobic microdomains in aqueous solutions of amphiphilic polymers using fluorescent molecular rotors, Journal of Polymers , 37(1996): 879–883.
- [80] Muraviev D, Noguero J, Valiente M, Application of the reagentless dual–temperature ion–exchange technique to a selective separation and concentration of copper versus aluminum from acidic mine waters, Hydrometallurgy, 44 (1997): 331.
- [81]K. Sarangi, R. P. Das, Separation of copper and zinc by supported liquid membrane using TOPS–99 as mobile carrier, Hydrometallurgy, 71 (2004): 335.
- [82]J.S.Gill, H.Singh, C.K.Gupta, Studies on supported liquid membrane for simultaneous separation of Fe (III), Cu (II) and Ni (II) from dilute feed , Hydrometallurgy, 55 (2000): 113.
- [83]He D, Ma M, Wang H, Zhou P, Effect of kinetic synergist on transport of copper(II) through a liquid membrane containing P507 in kerosene, Canada. Journal of Chemistry, 79 (2001) 1213.
- [84]Djane N.K, Ndung'u K, Malcus F, Johansson G, Mathiasson L, Supported liquid membrane enrichment using an organophosphorus extractant for analytical trace metal determinations in river waters, Journal of Analytica Chemica, 358 (1997) :822.
- [85]Nowier H. G, El–Said N, Aly H.F, Carrier–mediated transport of toxic elements through liquid membranes: Transport of Cd(II) from high salinity chloride medium through supported liquid membrane containing TBP/cyclohexane, Journal of Membrane Science, 177 (2000): 41.
- [86]Audunsson G.A, Aqueous/aqueous extraction by means of a liquid membrane for sample cleanup and preconcentration of amines in a flow system, Analytica Chemica , 58 (1986) : 2714.
- [87] Jönsson J.Å, Mathiasson L, Trends Anal. Liquid membrane extraction in analytical sample preparation .Chemistry. 18 (1999): 318.
- [88] Jönsson J.Å, Mathiasson L, Trends Anal. . Liquid membrane extraction in analytical sample preparation .Chemistry. 18 (1999): 325.
- [89] Jönsson J.Å, Mathiasson L,Membrane–based techniques for sample enrichment . Journal of Chromatography (A), 902 (2000): 205.
- [90]Jönsson J.Å, Mathiasson ,Brown L, Grushka E, Membrane extraction in analytical chemistry Advances in Chromatography, 41 (2001): 53.

- [91]Jönsson J.Å, Mathiasson L, Membrane extraction in analytical chemistry, *Journal Separation Science*, 24 (2001) :495.
- [92]Sastre A.M, Kumar A, Shukla J.P, Singh R.K, Improved techniques in liquid membrane ,separations Purification, 27 (1998): 213.
- [93]Kozłowski C.A, Walkowiak W, Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers, *Journal of Membrane Science*, 266 (2005): 143.
- [94]Venkateswaran P, Palanivelu K, Studies on recovery of hexavalent chromium from plating wastewater by supported liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier, *Hydrometallurgy*, 78 (2005): 107.
- [95]Ho S.V, A supported polymeric liquid membrane process for removal of carboxylic acids from a waste stream, *Environmental Progress*, 18 (1999): 273.
- [96]Schäfer A, M. Hossain M, Extraction of organic acids from kiwifruit juice using a supported liquid membrane process. *Bioprocess Engineering*, 16 (1996): 25.
- [98]A. K. Kontturi, K. Kontturi, Niinikoski P, Sundholm G, Extraction and fractionation of lignosulfonate by a supported liquid membrane, *Progress Colloid Polymers Science*, 88 (1992): 90.
- [99]Tsai S.W, Wen C.L, Chen L.J, C.Wu, Protein extractions by supported liquid membrane with reversed micelles as carriers, *Journal of Membrane Science*, 100 (1995): 87.
- [100]Barsch R.A, Way J. D, Chemical separations with liquid membranes ,ACS symposium series 642, Washington DC, (1996).
- [101]Araki T, Tsukube H, *Liquid membranes: Chemical Applications*, CRC Press, Boca Raton, (1990).
- [102]Bachiri A.E, Hagège A, Burgard M, Recovery of silver nitrate by transport across a liquid membrane containing dicyclohexano 18 crown 6 as a carrier, *Journal of Membrane. Science*, 121 (1996): 159.
- [103]Saito T, Transport of silver (I) ion through a supported liquid membrane using bathocuproine as a carrier, *Science Technology*, 33 (1998): 855.
- [104]Cleij M.C, Scrimin P, Tecilla P, Tonellato U, Transport of silver (I) ion through a supported liquid membrane using bathocuproine as a carrier .*Journal of Organic Chemistry*.62 (1997): 5592.
- [106]Li Q.M, Liu Q, Zhang Q.F, Wei X.J, Guo J.Z, Separation study of cadmium through an emulsion liquid membrane using triisooctylamine as mobile carrie, *Talanta*, 46 (1998) :927.
- [107]Paugam M.F, Buffle J, Comparison of carrier-facilitated copper (II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane.*Journal of Membrane Science*. 147 (1998): 207.
- [108]Guyon F, Parthasarathy N, Buffle J, Anal. Mechanism and Kinetics of Copper (II) Transport through Diaza-crown Ether- Fatty Acid-Supported Liquid Membrane, *journal of Chemistry*,71 (1999) : 819.
- [109]Hiratani K., Kasuga K, *Chemical separations with liquid membranes*, ACS publication.

- [110] Hasan M.A, Aglan R.F, El-Reefy S.A, Modeling of gadolinium recovery from nitrate medium with 8-hydroxyquinoline by emulsion liquid membrane, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009): 1076–1081.
- [111] Othman N, Zailani S.N, Mili N, Recovery of synthetic dye from simulated wastewater using emulsion liquid membrane process containing tri-dodecyl amine as a mobile carrier, *Journal of Hazardous Materials*, 198 (2011) :103–112.
- [112] Cláudio P, Ribeiro Jr, Andrea O.S, Iluska P.B, Frederico F, Campos A, Alessandro F, Adriane S, Cobalt extraction and cobalt–nickel separation from a simulated industrial leaching liquor by liquid surfactant membranes using Cyanex 302 as carrier, *Journal of Membrane Science*, 241 (2004): 45–54.
- [113] Li L, Yan P, Gao W, Li Y, Emulsion liquid membrane separation of As (III) and As(V). *Fresenius, Journal of Analytica Chemica*, 363 (1999): 317–319.
- [114] Chakraborty R, Dattaby S, Transport of  $\text{Te}^{4+}$  through liquid surfactant membrane using D2EHPA as the carrier, *Journal of Membrane Science*, 96 (1994): 233–240.
- [115] Fan H., Zhang H, Xie H, Qu S, Singularity in a mathematical model of emulsion liquid Membrane, *Application Mathematical Modelling*, 36 (2012): 3736 – 3742.
- [116] Goyal R.K, Jayakumar N.S, Hashim M.A, Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM]+[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> as stabilizer and TOMAC as extractant, *Desalination*, 278 (2011): 50–56.
- [117] Mokhtari B, Pourabdollah K. Inclusion desalination of alkali metal cations by emulsion liquid membranes and nano-baskets of p-tert-calix[4]arene bearing di-[N-(X)sulfonylcarboxamide] and di-(1-propoxy) in para-cone conformation, *Desalination*, 292 (2012): 1–8.
- [118] Zhao L, Fei D, Dang Y, Zhou X, Xiao J, Studies on the extraction of chromium(III) by emulsion liquid membrane, *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010): 130–135.
- [119] Huang C.R, Fan H, Zhou D, A closed-form solution for a mathematical model of emulsion liquid membrane, *Journal of Membrane Science*, 339 (2009): 233–238.
- [120] T. Kaghazchi, A.Kargari, R. Yegani, A. Zare, Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier, *Desalination*, 190 (2006): 161–171.
- [121] Rajasimman M, Karthic P, Application of response surface methodology for the extraction of chromium (VI) by emulsion liquid membrane, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41 (2010): 105–110.
- [122] Chakraborty R, Datta S, Determination of membrane thickness for emulsion liquid membrane macrodrops. A new approach, *Journal of Membrane Science*, 115(1996) : 129–132.

- [123]Chiha M, Samar M.E.H, Etude du dosage du Chrome Cr (III) , Cr(VI) et leur extraction par membrane liquide émulsionnée, Mémoire de Magister, Université d'Annaba (2002).
- [124]Kiani S, Mousavi S.M, Ultrasound assisted preparation of water in oil emulsions and their application in arsenic (V) removal from water in an emulsion liquid membrane process, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (2013): 373–377.
- [125]Huang T.C, Hua Tsai T, Separation of Cobalt and Nickel ions in lithium nitrate solutions by solvent extraction and liquid membrane with HEHEHP, *Acta Chemica Scandinavica* ,45 (1991): 383–391.
- [126]Bahloul L, Ismail F, Samar M.E, Meradi H, Removal of AY99 from an aqueous solution using an emulsified liquid membrane. Application of Plackett–Burman Design, *Energy Procedia*, 50 (2014): 1008 – 1016.
- [127]Ho WS, Li N.N, *Hydrometallurgical Process Fundamentals*, Plenum press (1984).
- [128]Bechiri O, Ismail F, Abbessi M, Samar M.E, Stability of the emulsion (W/O): Application to the extraction of a Dawson type heteropolyanion complex in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 152 (2008): 895–902.
- [129]Hano T, Extraction of penicillin with liquid surfactant membrane, *Journal of Chemical, Engeniering of Japon*, 23 (1990): 772–775.
- [130]Bourenane S, Samar M.H, Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion, *acta chimica slovenica*, 50 (2003): 663–675.
- [131]Lin S.H, Pan C.L, Leu H.G, Liquid membrane extraction of 2–chlorophenol from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* ,65(3) (1999): 289–304.
- [132]Kakoi T, Goto M, Nakashio F, Separation of platinum and palladium by liquid surfactant membranes utilizing a novel bi–functional surfactant, *Journal of membrane science*, 120(1999): 77–88.
- [133]Kargari A, Kaghazchi T, Soleimani M, Role of emulsifier in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique, *Desalination*, 162 (2004): 237–247.
- [134]Teresa M, Carvalho M. R, Recovery of zinc from an industrial effluent by emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 84 (1993): 201–211.
- [135]Dzygiel P, Wieczoreck P, Extraction of amino acids with emulsion liquid membranes using industrial surfactants and lecithin as stabilizers, *Journal of Membrane Science*, 172 (2000): 223–232.
- [136]Habaki H, Egashira R, Stevens W, Kawasaki J. A novel method improving low separation performance for W/O/W ELM permeation of erythromycin, *Journal of Membrane Science*, 208 (2002): 89–103.

- [137]Fedotov M.A, Ilinich O.M, Kuznetsova L.I, Semin G.L, Vetchinova Yu.S, Zamaraev K.I, The liquid phase removal of NO and H<sub>2</sub>S pollutants using membrane separation of the homogeneous catalyst, *Catalysis Letters* ,6 (1990): 417–422.
- [138]Gong J, Dan Li X, Lu Shao C, Ding B, Rae Lee D, Yong Kim H, Photochromic and thermal properties of poly(vinyl alcohol)/H6P2W18O62 hybrid membranes, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 79 (2003) : 87–93.
- [139]Bechiri O, Abbessi M, Samar M, Belghiche R, Extraction du Complexe ( $\alpha$ 1P2W17O61Fe)<sup>7-</sup> par membrane liquide émulsionnée, *Afrique Science*, 3 (2007) : 90–108.
- [140]Kislik V.S, *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, California, (2010): 141–199.
- [141]M.Goto, H.Yamato, Effect of new surfactants on zinc extraction with liquid surfactant membrane. *Journal of Membrane Science* .57 (1991): 161–174.
- [142]Li N.N, Separation of phenol from wastewater by liquid membrane, *Separation Science*, (1974): 505–519.
- [143]Sabrya R, Hafez A, Khedr M, Hassanin A, Removal of lead by an emulsion liquid membrane. *Desalination* 212 (2007): 165–175.
- [144] Chaouchi S, Hamdaoui O, Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat336 as extractant, *Separation and Purification Technology*, 129 (2014): 32–40.
- [145]Kargari A, Kaghazchi T, Souleimani M, Sohrabi M, Batch extraction of gold(III) ions from aqueous solutions using emulsion liquid membrane via facilitated carrier transport, *Desalination* ,62(2004): 237–247.
- [146]Poux M, Canselier J.P, Procédés d'émulsifications: mécanismes de formation des émulsions, *Techniques de l'Ingénieur J2* (2004) :12.
- [147]Brochette P, Emulsification, *Techniques de L'ingénieur, Traité Génie Des Procédés* 2150.
- [148]Pareau D, Stambouli M, Extraction par membranes liquides émulsionnées, *Les Techniques de l'Industrie minérale, Hydrométallurgie* ,2 (2006) : 20 – 25.
- [149]Mat H.B, Selective emulsion liquid membrane extraction of silver from liquid photographic waste industries, *Thèse de doctorat, Université de technologie, Malaysia* (2006).
- [150]Frank T.C, Dahuron L, Holden B.S, Prince W.D, Seibert A.F, *Perry's chemical engineers handbook: McGraw–Hill Companies, Inc: New York, USA* (2008) 104.
- [151]Rose S.B, Karimi F, A study of the heavy metal extraction process using emulsion liquid membranes, *Thèse de doctorat, University de Technology, Sweden* (2012).
- [153]DAAS A, Elimination des colorants anioniques et d'un perturbateur endocrinien en milieu aqueux par une technique d'extraction avancée, *mémoire de Magister, université annaba* (2010).

- [154]Benyahia N, Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé, thèse de doctorat, université Tlemcen, (2015).
- [155]Brun J.P, Procédés de séparation par membranes : Transport Techniques membranaires Applications , Masson (1989) : 237–244.
- [156]Ykene M, Transport des cations  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP), Mémoire de Magister, Université Tizi Ouzou (2011).
- [157]Coté G, Extraction liquide–liquide : Bases Physico–chimie des procédés : Technique de l'ingénieur, J2761.
- [158] Jilska P.M, Geoff S.W, Use of emulsion liquid membrane systems in chemical and biotechnological separations, Taylor & Francis Group, (2009): 709–740.
- [159]Mesli M, Séparation et pré–concentration du Pb(II) et du Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE). Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen (2012).
- [160]Idrissi A.B, Extraction par solvant : Etude et modélisation du système tributylphosphate–Acides Mono carboxyliques , Thèse de doctorat Toulouse, France (2006).
- [161]Cserhati T, Forgacs E, Oros G, Biological activity and environmental impact of anionic surfactants, Environment International, 28 (2002): 337– 348.
- [162]Mayot E, Monobactames et triazoles fluorocarbones amphiphiles : vers des systemes catanioniques a proprietes multiples. Thèse De Doctorat, Université Henri Poincaré(2007).
- [163]Cabane B, Hénon S ,Liquides Solutions, dispersions, émulsions, gels : Nouvelle edition Belin, Paris Cedex (2007) : 256–257.
- [164]Holmberg K, Jonsson B, Kronberg B, Lindman B, Surfactants and polymers in aqueous solution. 2 Ed, John Wiley & Sons Ltd (2003).
- [165]Pabby A.K, Rizvi S.S.H, Sastre A.M, Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA (2009): 709–730.
- [166]DAAS A, Elimination de perturbateur endocrinien, produits pharmaceutique et colorant en milieu aqueux par une technique d'extraction avancée, thèse de doctorat, univ annaba (2014).

***CHAPITRE II : Extraction De L'uranyle Par  
Membrane Liquide Emulsionnée***

---

## **CHAPITRE II**

### **EXTRACTION DE L'URANYLE PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE**

#### **II.1.Introduction**

Au cours de ces dernières années des études réalisées sur les actinides ont montré qu'ils sont parmi les éléments les plus toxiques. Les effets de leur toxicité sont généralement cancérigènes pour les êtres vivants. La spéciation de l'uranium, c'est à dire les formes chimiques libres, complexées, dissoutes, précipitées, colloïdales ou encore particulières présentes dans le milieu, conditionne sa toxicité et sa mobilisation dans l'environnement.

L'uranium est toxique. Sa toxicité est influencée par différents facteurs qui déterminent sa dangerosité et ses cibles [1]. La voie d'entrée du contaminant fait varier son devenir dans l'organisme. Le passage de l'uranium dans le sang est beaucoup plus efficace par les voies respiratoires ou les blessures que par le tractus digestif [2]. Sa solubilité détermine de plus sa distribution dans les tissus. [3]. On comprend ainsi que la spéciation de l'uranium est un facteur essentiel pour sa distribution dans l'organisme mais également de sa toxicité pour les cellules [4].

A cet effet, la mise au point des méthodes et d'optimisation des procédés existants, doivent être efficaces et peu coûteux. Ils font l'objet d'un nombre considérable de travaux. L'extraction par membrane liquide est un sujet d'actualité. La membrane liquide émulsionnée (MLE) a l'avantage de réaliser l'élimination sélective du soluté et de le concentrer dans un petit volume en une seule étape [5] ainsi que la possibilité de recycler la membrane pour d'autres éliminations [6].

Dans ce travail, nous avons étudié le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionné pour l'élimination de l'uranyle en solution aqueuse. Dans une première partie, nous avons testé la stabilité de l'émulsion en optimisant les paramètres qui l'influe tels que le temps d'émulsification, la concentration du tensioactif, la concentration de l'extractant, le type de diluant, la concentration de la phase aqueuse interne et le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane en employant le span 80 comme tensioactif nonionique et le cyanex 302 comme extractant dans le kérosène comme diluant et une phase aqueuse interne (de désextraction) d'acide sulfurique. Dans une deuxième partie, l'émulsion E/H stable est utilisée pour l'extraction de l'uranyle présent dans une solution aqueuse. Les effets des conditions expérimentales tels que le type d'acide dans la phase externe, la concentration et le type d'acide

en phase interne, la concentration du tensioactif, la concentration de l'extractant, la vitesse d'agitation, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase organique et de l'émulsion sur la phase externe, le type de diluant, la concentration initiale, la présence de sel et l'effet de la matrice naturelle sur l'efficacité d'extraction de l'uranyle sont étudiés.

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées.

## **II.2.Réactifs et matériels**

### **II.2.1.Réactifs**

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs suivants :

La membrane organique est composée d'un tensioactif, d'un extractant et d'un diluant.

- **Tensioactif (span 80)**

Le Sorbitane monooléate (span 80) a été choisi comme émulsifiant dans cette étude, parce que c'est le tensioactif le plus utilisé dans les MLE et son choix obéit à la règle de BLH, fourni par la société Sigma Aldrich. C'est un surfactant non ionique 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 g/mole.

- **Extractant (cyanex 302)**

Le cyanex 302(di iso octyl thiophosphinic acid), autre synonyme (bis'2, 4,4-trimethyl pentyl thiophosphinic acid) est utilisé comme un transporteur du soluté. Ce transporteur de la famille des ligands organophosphorés déjà utilisés pour l'extraction de l'uranium, actinides et lanthanides [7,8]. Produit par Aldrich, de masse moléculaire 306,49 g/mole, viscosité 19,5 Kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, solubilité dans l'eau 3 mg/L, densité 0,93 g/mL à 20 °C. Sa formule chimique est : C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>OPS. Le cyanex 302 possède un caractère acide associé à un ion soufre.

- **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} (voir chapitre I), de masse moléculaire 776,37 g/mol, fournit par Aldrich. L'arsenazo (III) est utilisé comme un agent de complexation de l'uranyle.

- **Diluants**

Dans ce travail, nous avons choisi pour la préparation de l'émulsion, trois diluants organiques qui sont le n-hexane (Reidel-de Haën), le n-heptane (Reidel-de Haën) et le

kérosène (Fluka). Les propriétés physiques de ces diluants apolaires sont regroupées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Propriétés physicochimiques des diluants choisis.

Diluants	Formule chimique	Masse molaire (g/mole)	Masse volumique (g/ml)	Viscosité (cP)	Constante diélectrique
n-hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,17	0,659	0,23	1,88
Heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100,2	0,68	0,41	1,95
Kérosène			0,78	2 - 2,2	0,02

- **Acides**

Tableau II.2 : Propriétés physicochimiques des acides utilisés.

Acide	pureté	Masse moléculaire (g/mol)	densité	Fournisseur
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96-98%	98,08	1,84	Biochem
HCl	36%	36,46	1,18	Riedel-de Haën
HNO <sub>3</sub>	65%	63,01	1,4	Cheminova
HClO <sub>4</sub>	70-72%.	100,46	1.67	Biochem Chemopharma

- **Autres réactifs**

- Chlorure de sodium NaCl (Biochem Chemopharma) : masse molaire 58,44 g/mol.
- Eau minérale lala-khedidja : pH=7,22 ; K<sup>+</sup> = 0,54 mg/L ; Ca<sup>2+</sup>=53 mg/L ; Mg<sup>2+</sup>=7mg/L ; Na<sup>+</sup>= 5.5mg/L; Cl<sup>-</sup> =11mg/L; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 7mg/L; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>=160 mg/L, Résidus secs = 187 mg/L; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>= 0, 42; NO<sub>2</sub><sup>-</sup> = 0, 00, F<sup>-</sup> =0, 26 mg/L.
- le tert-butanol (méthyl-2 propanol-2) produit par Biochem-Chemopharma

- **L'uranyle**

L'uranyle est liée à l'ion nitrate qui rend le produit soluble dans l'eau et les fluides corporels. Elle est accrue par sa radiotoxicité, d'autant plus qu'il est préparé avec de l'uranium naturel. De formule chimique (UO<sub>2</sub> (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), sous forme de cristaux jaune (voir la figure II.1), de masse moléculaire 394,0375 g/mol.

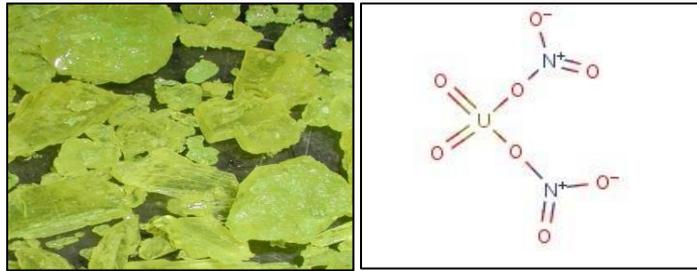


Figure II .1 : Structure moléculaire du nitrate d'uranyle.

## II.2.2.Matériels utilisés

- Homogénéiseur Rotor- stator (ULTRA-TURRAX T 8)

Dans le but d'obtenir des émulsions stables nous avons choisi le modèle ULTRA-TURRAX (tableau II.3). Ce disperseur permet d'obtenir des émulsions et des dispersions sur des échantillons en micro-volumes. Le rotor tournant à grande vitesse aspire le milieu à traiter de façon axiale à l'intérieur de la tête à disperser puis l'expulse latéralement à travers les fentes du rotor stator.

Tableau II.3 : caractéristiques de l'homogénéiseur (ULTRA-TURRAX).

<ul style="list-style-type: none"><li>• Puissance :5000 W</li><li>• Gamme de vitesse : 3500-24000 (tr/min)</li><li>• Capacité volumique : 1 L</li><li>• Viscosité max : 5000 (mPa s)</li></ul>	
--	--

- agitateur mécanique (Janke & Kunkel, RW20).
- spectrophotomètre visible (Jenway).
- pH-mètre (boeco).

## II.3.Procédure Expérimentale

### II.3.1.Préparation de l'émulsion eau dans l'huile (E/H)

Cette membrane est composée de :

- Une phase organique utilisée au cours de l'extraction constituée d'un extractant « cyanex 302 » et d'un tensio actif « span 80 » solubilisées dans un diluant « le kérosène » sous une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique.
- La phase aqueuse interne est une solution acide (acide sulfurique  $H_2SO_4$ )

Dans les expérimentations l'émulsion E/H a été obtenue par l'émulsification d'un volume de la phase organique avec un volume de la phase aqueuse interne à l'aide de l'homogénéiseur à une vitesse 20000 tr/min et pendant un temps fixe afin de générer une émulsion stable. Le rapport volumique de la phase aqueuse interne et de la phase organique a été varié de 1/2 à 2/1. Le volume total de l'émulsion produite est toujours maintenu constant et égale à 20 mL.

Pour la préparation des doubles émulsions eau dans l'huile dans l'eau (E/H/E), 20 mL d'émulsion E/H est mise en contact avec 200 mL de solution externe (eau distillée). L'émulsion E/H est dispersée dans l'eau distillée à l'aide d'un agitateur mécanique (Janke et Kunkel RW20). Deux plages de vitesse permettent de régler la rotation des tiges entre 60 et 2000 tours par minute. La tige d'agitation utilisée est un propulseur à quatre lames inclinées à 45° et de 5 cm de diamètre. Le pH de la phase externe est mesuré en continu afin de suivre son évolution en fonction du temps. Le relargage des ions H<sup>+</sup> dans la phase externe se traduit par une diminution du pH de la solution aqueuse, et indique une rupture de l'émulsion E/H.

### **II.3.2. Étude de la stabilité des émulsions E/H**

La stabilité des émulsions a toujours été une question préoccupante et elle a gêné la commercialisation de MLEs [9]. La conservation de la stabilité des globules de l'émulsion pendant l'extraction est la clé du succès de l'application de cette technique de séparation [9,10] puisque l'expulsion de la phase interne (réceptrice) vers la phase externe (à traiter) réduit l'efficacité de l'extraction du soluté [11,12]. La rupture de l'émulsion est provoquée par une forte agitation et par la formulation inappropriée de certains composés de l'émulsion [13]. Comme la stabilité des émulsions eau dans huile E/H est un facteur essentiel dans l'extraction par membrane liquide émulsionnée, elle nécessite la mise en œuvre des techniques d'émulsification adéquates et efficaces. Le choix de l'émulsifiant responsable du maintien des émulsions par la réduction des tensions interfaciales huile-eau est primordial. De même que le choix des agents complexant (transporteur) permettant de contrôler la perméabilité et la sélectivité de la membrane [14]. Les paramètres étudiés dans ce travail sont :

- Le temps d'émulsification.
- La concentration du tensioactif dans la phase organique.
- La concentration d'extractant dans la phase organique.
- La concentration d'acide dans la phase interne.
- Le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique.
- La vitesse d'agitation.
- Le choix du diluant.

L'étude de la stabilité des émulsions est réalisée par différentes méthodes à savoir la mesure du gonflement des émulsions ou la mesure de la rupture des émulsions au cours du temps en utilisant un traceur chimique [15].

### II.3.3.Méthode de la mesure de la rupture de l'émulsion

Dans notre étude, la rupture des émulsions a été suivie par la mesure du pH de la solution externe (eau distillée) au cours du temps. La rupture des émulsions se traduit par la fuite d'une quantité de la phase interne chargée en  $H^+$  dans la phase externe. La rupture est calculé en écrivant un bilan de matière par rapport aux ions  $H^+$  :

[La quantité des ions  $H^+$  de la phase interne relarguée] = [la quantité des ions  $H^+$  dans la phase externe à l'instant t]-[la quantité des ions  $H^+$  dans la phase externe à l'instant t=0].

Donc :

$$V_r \cdot [H^+]_{int} = (V_{ext} + V_r) \cdot [H^+]_t - V_{ext} [H^+]_0 \quad (II-1)$$

$$V_r \cdot [H^+]_{int} = V_{ext} \cdot [H^+]_t + V_r \cdot [H^+]_t - V_{ext} [H^+]_0 \quad (II-2)$$

$$V_r \cdot ([H^+]_{int} - [H^+]_t) = V_{ext} \cdot ([H^+]_t - [H^+]_0) \quad (II-3)$$

$$V_r = V_{ext} \cdot \frac{10^{-pH_t} - 10^{-pH_0}}{[H^+]_{int} - 10^{-pH_t}} \quad (II-4)$$

Avec :  $V_r$  : volume d'acide sulfurique expulsé au cours du temps

$V_{ext}$  : volume de la phase externe (eau distillée)

$[H^+]_{int}$  : concentration de la phase interne ( $H_2SO_4$ )

$pH_0$  : pH de la phase externe à l'instant t=0

$pH_t$  : pH de la phase externe au temps t

La rupture est exprimée en % suivant la formule :

$$\text{Rupture} = \varepsilon (\%) = \frac{V_r}{V_{int}} \times 100 \quad (II-5)$$

Où  $V_{int}$  : volume de la phase interne.

La figure suivante présente un dispositif expérimental pour le contrôle de la rupture de l'émulsion.



Figure II.2 : Montage expérimental pour l'étude de la stabilité des émulsions (E/H/E).

#### II.4.Résultats et interprétations

La mise en œuvre de l'extraction par membrane liquide émulsionnée nécessite une optimisation des deux facteurs les plus importants qui sont [16] :

- la stabilité de l'émulsion lors du transfert de matière de la phase aqueuse externe vers la phase aqueuse interne via la membrane
- la capacité du système a épuisé la solution aqueuse externe à traiter.

Nous avons examiné ces deux points pour une solution aqueuse initiale de l'uranyle.

##### II.4.1.Etude de la stabilité de l'émulsion

L'émulsion E/H dispersée dans la phase aqueuse externe doit être suffisamment stable pour extraire avec une bonne efficacité les molécules de l'uranyle vers les gouttelettes de la phase interne. A cet effet, les paramètres influençant la stabilité des émulsions E/H sont examinés dans cette étude. Les expériences sont réalisées pour un rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe (l'eau distillée à pH 6,5) de 20/200 et un temps de contact de 30 min. La rupture calculée pour les émulsions préparées dans les différentes conditions opératoires est présentée dans le tableau II.4. Les résultats obtenus montrent que dans la plupart des conditions, la rupture est inférieure à 0,3 %.

Tableau II.4 : Rupture obtenue dans différentes conditions opératoires.

Paramètres opératoires	Valeur	R (%)
Temps d'émulsification (min)	1	0.4
	3	0.29
	<b>5</b>	<b>0.26</b>
	7	0.34
	9	0.38
Concentration du tensioactif (span 80) (% en masse)	1	0.33
	<b>3</b>	<b>0.26</b>
	5	0.22
	7	0.23
	9	0.15
Concentration de l'extractant (cyanex 302)(% en masse)	0.1	0.23
	<b>0.3</b>	<b>0.26</b>
	0.5	0.4
	0.7	0.42
	0.9	0.53
Concentration de la phase interne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (N)	0.1	0.66
	0.2	0.38
	0.6	0.35
	<b>1</b>	<b>0.26</b>
	1.4	0.14
	1.8	0.11
	2	0.11
Rapport volumique Vint/Vorg	1/2	0.33
	3/4	0.28
	<b>1</b>	<b>0.26</b>
	3/2	0.09
	2/1	0.06
Vitesse d'agitation (tr/min)	100	0.15
	150	0.19
	<b>200</b>	<b>0.26</b>
	250	0.35
	300	0.50
	350	0.75
	400	1.28
Type de dilluant	Hexane	1.4
	<b>Kérosène</b>	<b>0.26</b>
	heptane	3.9

D'après le Tableau II.4, les résultats obtenus montrent qu'une augmentation du temps d'émulsification jusqu'à 5 min augmente la stabilité de l'émulsion. Pour des temps d'émulsification (<5 min), la taille des gouttelettes de la phase interne est grande, ce qui conduit à leurs coalescence. Par contre, pour une longue durée d'émulsification, le cisaillement interne est grand générant un très grand nombre de gouttelettes par unité de volume, ce qui conduit à

leur diffusion vers la phase externe [17, 18,19] Par conséquent, un temps d'émulsification de 5 minutes a été sélectionné comme optimal.

Dans un système de MLE, le tensioactif ajouté en tant qu'émulsifiant 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 [19]. On a remarqué que la stabilité de l'émulsion E/H augmente avec l'évolution de la concentration de span 80 dans la phase organique d'une part. Pour de faibles concentrations la rupture augmente ( $R=0,33\%$ ), ceci peut s'expliquer par le fait que cette quantité est insuffisante pour entourer toutes les gouttelettes de la phase aqueuse interne [20]. En effet plus la concentration en tensioactif sera importante, plus les films interfaciaux (interne et externe) seront denses [21], et par conséquent plus l'émulsion sera stable. Toutefois, augmenter considérablement la concentration en tensioactif présente deux inconvénients majeurs [16] :

- Une difficulté plus grande pour casser l'émulsion en fin de l'opération.
- une résistance importante au transfert de soluté.

Ceci nous a conduits à choisir une concentration optimale de tensioactif égal à 3%.

La concentration de l'extractant (cyanex 302) a été variée comme suit : 0,1 à 0,9 % en masse. Il est clair de noter que la rupture augmente avec l'augmentation de la concentration de cyanex 302. Ce comportement pourrait s'expliquer par les propriétés tensioactives de cyanex 302, bien qu'il présente certainement des caractéristiques amphiphiles moins importantes que celles du span 80. La compétition entre ces deux molécules conduirait, à diminuer les propriétés tensioactives de l'ensemble [22]. Pour des concentrations faibles en extractant la stabilité est meilleure. Cette amélioration de la stabilité est due à la contribution de l'extractant en augmentant l'épaisseur du film interfaciale phase externe–phase interne [23]. Par contre, pour des concentrations d'extractant supérieures, les émulsions deviennent instables. L'instabilité des émulsions se traduit par l'expulsion de la phase interne vers la phase externe (fuite) « leakage » [24]. De même que, quand la quantité d'extractant dans la phase organique croît, la viscosité et la taille des globules augmentent [25] ; dans notre travail, la concentration optimale de cyanex 302 est de 0,3 % en masse.

Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration de l'acide en phase interne conduit à la stabilisation de l'émulsion. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par [16]. Il est évident que le procédé d'EMLE combine les opérations d'extraction et de stripping dans une seule étape [26]. Quand la concentration de la phase interne augmente, la rupture des émulsions E/H diminue, et se stabilise dans un intervalle de concentration compris

entre 0,1 et 2 N. Il a été montré dans des travaux antérieurs [25] que l'augmentation de la concentration d'acide sulfurique dans la phase de stripping réduit le diamètre des gouttes des émulsions et, de ce fait, engendre une meilleure stabilité de l'émulsion. La concentration de la phase interne (1N) a été choisie comme concentration optimale.

A partir du Tableau II.4, il est important de noter que la stabilité de l'émulsion est conservée et s'améliore avec l'augmentation du rapport volumique. Une augmentation du volume de la phase interne fait agrandir la taille des gouttelettes internes et l'émulsion E/H devient très visqueuse [30,31]. Par conséquent, pour des rapports volumiques élevés de la phase interne sur la phase organique, d'une part les globules de l'émulsion restent de très grandes tailles et n'arrivent pas à se disperser dans la phase externe et d'autre part, le volume de la phase organique est insuffisant pour renfermer toute la phase dispersée [27]. Pour l'obtention d'une émulsion stable, une distribution homogène et uniforme des gouttelettes de la phase interne dans l'espace membranaire et une bonne dispersion des globules de l'émulsion E/H dans la phase externe, un rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase organique de 1/1 a été accepté comme le meilleur rapport volumique.

D'après le tableau II.4, on observe que pour des vitesses d'agitation élevées, la rupture est importante. On peut expliquer cette augmentation de la rupture par le fait que plus la vitesse d'agitation augmente plus le cisaillement devient très important et engendre une augmentation de l'aire interfaciale [28], ce qui est bénéfique pour la cinétique de transfert [19,29]. D'autre part, l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise le transfert de l'eau à travers la membrane « gonflement » [25,29], et provoque de ce fait un pourcentage de rupture plus élevé, affectant ainsi la stabilité des émulsions E/H. Par conséquent, la vitesse d'agitation optimale est de 200 tr / min.

Il est évident que le kérosène apporte au système une meilleure stabilité par rapport à l'heptane et l'hexane, une rupture de 0,26 % pour le kérosène est obtenue. Par conséquent, le kérosène a été choisi comme diluant pour la préparation des émulsions E/H stable.

#### **II.4.2. Etude de l'extraction de l'uranyle par membrane liquide émulsionnée**

Les émulsions eau dans l'huile utilisées pour l'extraction de l'uranyle sont préparées selon le même protocole expérimental décrit précédemment. Les émulsions sont préparées en tenant compte de tous les paramètres optimisés dans l'objectif d'obtenir des émulsions très stables. Dans les expérimentations d'extraction par MLE, un agitateur mécanique est utilisé pour disperser les émulsions E/H dans la phase externe. Un volume de 20 mL d'émulsion E/H est mis en contact avec 200 mL de la solution d'alimentation (externe) contenant l'uranyle à

extraire. Des prélèvements sont effectués en fonction du temps afin de mesurer la diminution de la concentration en polluant dans la solution aqueuse externe au cours du temps. Le volume prélevé reste négligeable devant le volume total de la phase externe.

Pour l'étude de la désorption de l'uranyle, la désémulsification de l'émulsion E/H est réalisée par l'addition d'une certaine quantité d'alcool. Le mélange est agité puis laissé au repos pour séparer les deux phases aqueuses interne et organique.

#### II.4.2.1.Méthode d'analyse

La quantification de l'uranyle présent dans les échantillons à analyser a été faite par spectrophotométrie UV- Visible en utilisant l'arsenazo (III) comme agent complexant.

Une solution de 50 mL d'arsenazo (III) à  $10^{-3}$ M a été préalablement préparée, 100  $\mu$ L de cette solution a été ajoutée au 100  $\mu$ L de chaque prélèvement des solutions de l'uranyle à analyser suivie d'une dilution (solution tampon) jusqu'à un volume total de 2 ml à pH = 2,07 (mélange acide chlorhydrique et chlorure de sodium) [32].

Enfin les échantillons sont analysés par UV visible, à température ambiante, Le mélange est de couleur bleu et absorbe dans le domaine visible à  $\lambda_{max} = 652$  nm. Le spectre représentant l'absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde est montré sur la Figure suivante II.2.

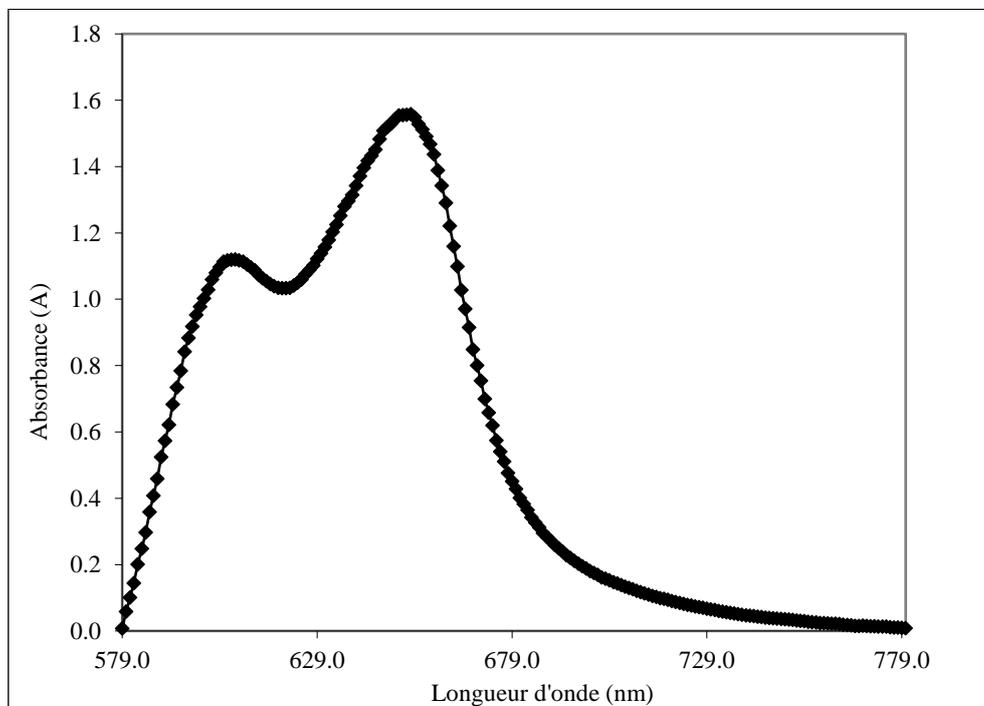


Figure II.2 : L'absorbance de l'uranyle en fonction de la longueur d'onde.

#### II.4.2.2.Efficacité d'extraction

L'efficacité d'extraction est calculée en appliquant la formule suivante :

$$\text{Efficacité d'extraction (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{II-6})$$

Avec

$C_0$  : la concentration initiale de l'uranyle dans la phase externe (mg/L).

$C_t$  : la concentration de l'uranyle dans la phase externe à l'instant t (mg/L).

Tous les produits chimiques employés dans ce travail sont des réactifs purs pour laboratoire. Dans toutes les expérimentations réalisées au cours de cette étude, nous avons utilisé de l'eau distillée présentant un pH égale à 6,5. La solution mère de l'uranyle est préparée par la dissolution de quantité adéquate des nitrates d'uranyle dans de l'eau distillée.

#### II.4.2.3.Effet de la concentration de l'extractant

Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante et dans les conditions opératoires déjà optimisées .L'effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction de l'uranyle a été étudié pour différentes concentrations (de 0 à 1%), la concentration initiale de l'uranyle égale à 94,82 mg/L dissoute dans l'eau distillée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II. 3.

L'augmentation de la quantité de cyanex 302 dans la membrane, améliore le transport de l'uranyle [32], pour des concentrations allant de 0,1 à 1% en masse, l'efficacité d'extraction augmente. L'extractant forme un complexe avec l'uranyle à l'interface entre la phase d'alimentation et la membrane. Le gradient de concentration du complexe cyanex302-uranyle augmente le flux de transfert du soluté à travers la membrane et par conséquent, le rendement d'extraction. Des concentrations faibles en extractant (< 0,25%) affecte l'efficacité d'extraction. pour des raisons économiques la meilleure concentration en extractant cyanex 302 est de 0,3 % en masse car elle a donné un excellent rendement d'extraction et une très bonne stabilité des émulsions E/H.

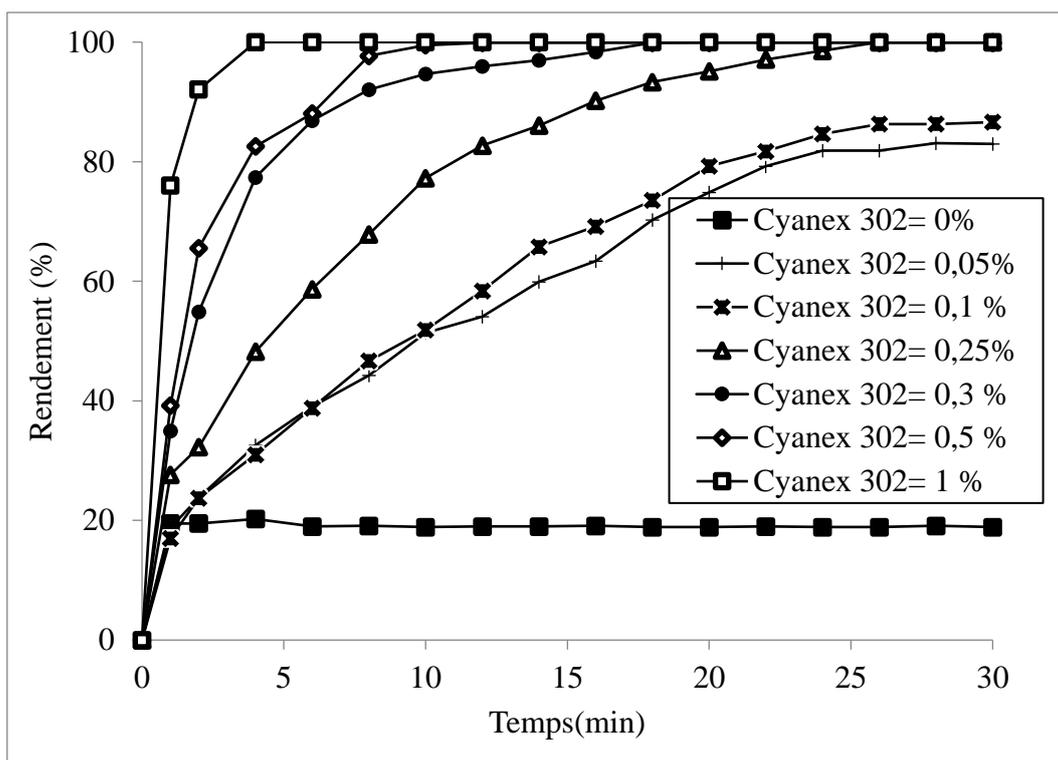


Figure II. 3 : Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction de l'uranyle.

#### II.4.2.4.Effet de la concentration du tensioactif

La quantité du tensioactif dans la membrane liquide a une importance déterminante pour n'importe quel système de MLE. Malgré qu'elle assure la stabilité de l'émulsion E/H pendant l'extraction, elle change également la viscosité de l'émulsion et donc la résistance au transfert de matière. Très peu de tensioactif rend la membrane fragile par contre une augmentation de la concentration en tensioactif mène à une plus grande résistance à la diffusion [5, 33]. Les expériences ont été réalisées pour divers niveaux de concentration de 1 à 9% (en masse) de span 80 et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II.4.

L'augmentation de la concentration de span 80 dans la phase organique, de 1 à 3% en masse, améliore considérablement la stabilité des émulsions E/H. Cette amélioration est due à l'augmentation de l'épaisseur du film interfaciale entre la phase aqueuse externe et la phase aqueuse interne, et se traduit par l'accroissement de la taille des globules et de la viscosité des émulsions E/H [23,36].

En outre, l'excès de tensioactif (5 à 9 %) tend à augmenter la résistance au transfert de matière [50], et de ce fait diminue le rendement d'extraction de l'uranyle [34,51]. Par conséquent, la quantité de tensioactif doit être minimale pour ne pas affecter la cinétique d'extraction et suffisante pour stabiliser les émulsions E/H [21,25].

On a décidé de maintenir le pourcentage massique du tensioactif dans la membrane liquide à 3% dans toutes les autres expérimentations.

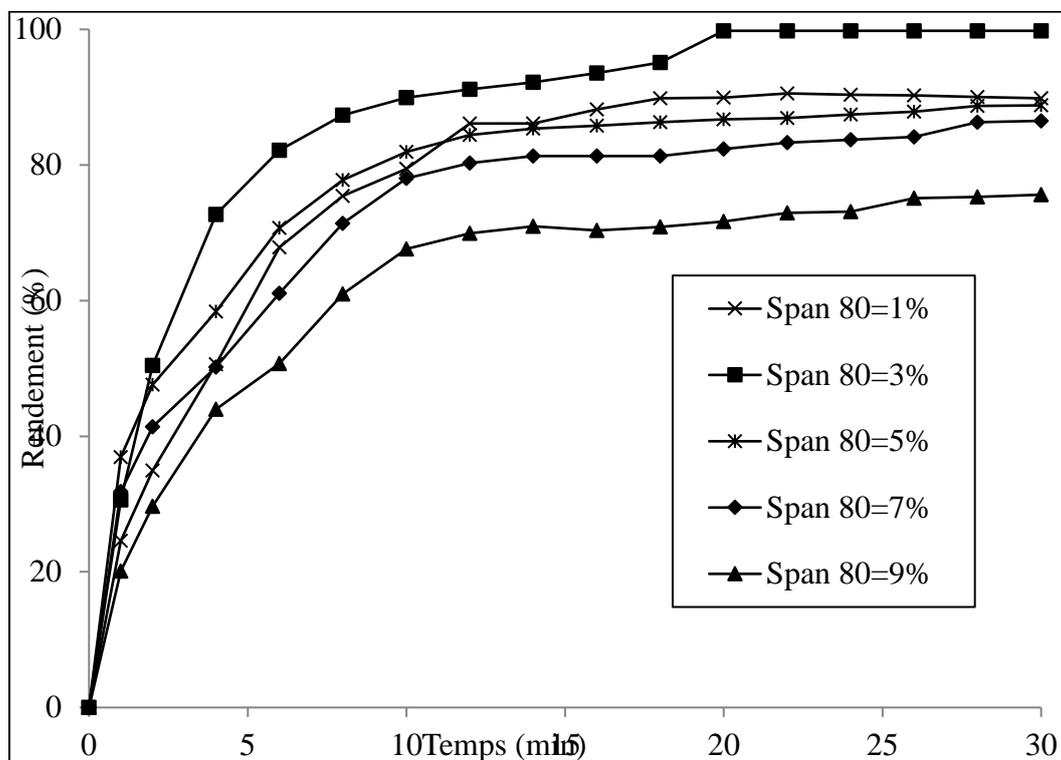


Figure II.4 : Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de l'uranyle.

#### II.4.2.5 .Effet du pH de la phase d'alimentation

Le pH en phase aqueuse est un facteur important. Le pH agit simultanément sur la prédominance des espèces de l'uranyle présentes en solution aqueuse et sur la forme protonée ou ionisée de notre extractant. L'étude de l'effet de pH initial sur l'extraction de l'uranyle a été réalisée en variant le pH entre 1 et 4, comme il est montré sur la figure II.5.

La quantité extraite de l'uranyle augmente en fonction du pH pour atteindre un maximum de rendement de 99,79 % à pH 3. Par la suite pour des valeurs de pH supérieures à 3 on remarque une diminution de l'extraction de l'uranyle qui est due à la forme d'hydroxyde de l' $UO_2$  qui devient importante pour ces valeurs de pH [35] (voir digramme de prédominance).

Dans ce travail, le pH donnant une bonne efficacité d'extraction est égal à 3.

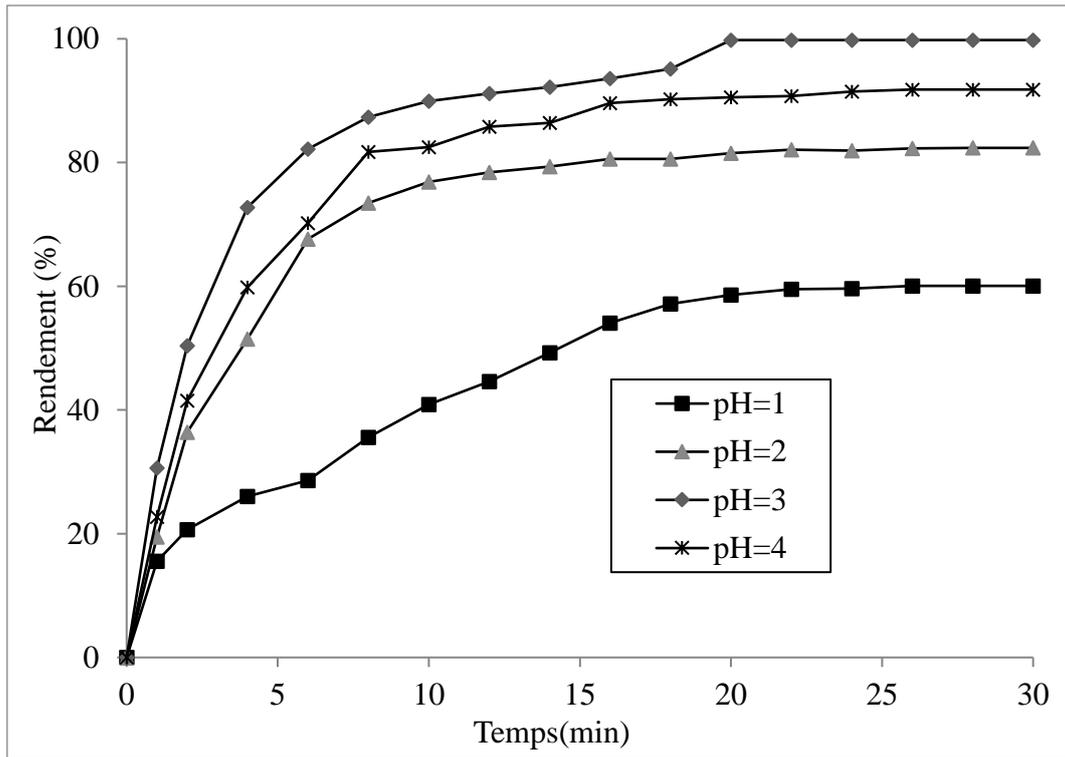


Figure II.5 : Effet de pH initial sur l'extraction de l'uranyle.

#### II.4.2.6. Effet du type d'acide dans la phase externe

Afin d'étudier l'efficacité de l'acide choisie en phase aqueuse externe, nous avons réalisé plusieurs expériences avec divers types d'acide. Bien que des solutions d'acide sulfurique ont été utilisées comme phase externe à pH égale à 3 dans les essais préliminaires, d'autres types d'acide ont été testés à la même valeur de pH 3. En plus de l'acide sulfurique, des solutions d'acide chlorhydrique, d'acide perchlorique et nitrique ont aussi été testés pour l'extraction de l'uranyle.

On remarque que le rendement d'extraction est élevé lorsque on utilise l'acide sulfurique. Donc, l'acide sulfurique a été sélectionné comme meilleur acide et a été utilisé dans la phase externe dans les expérimentations suivantes.

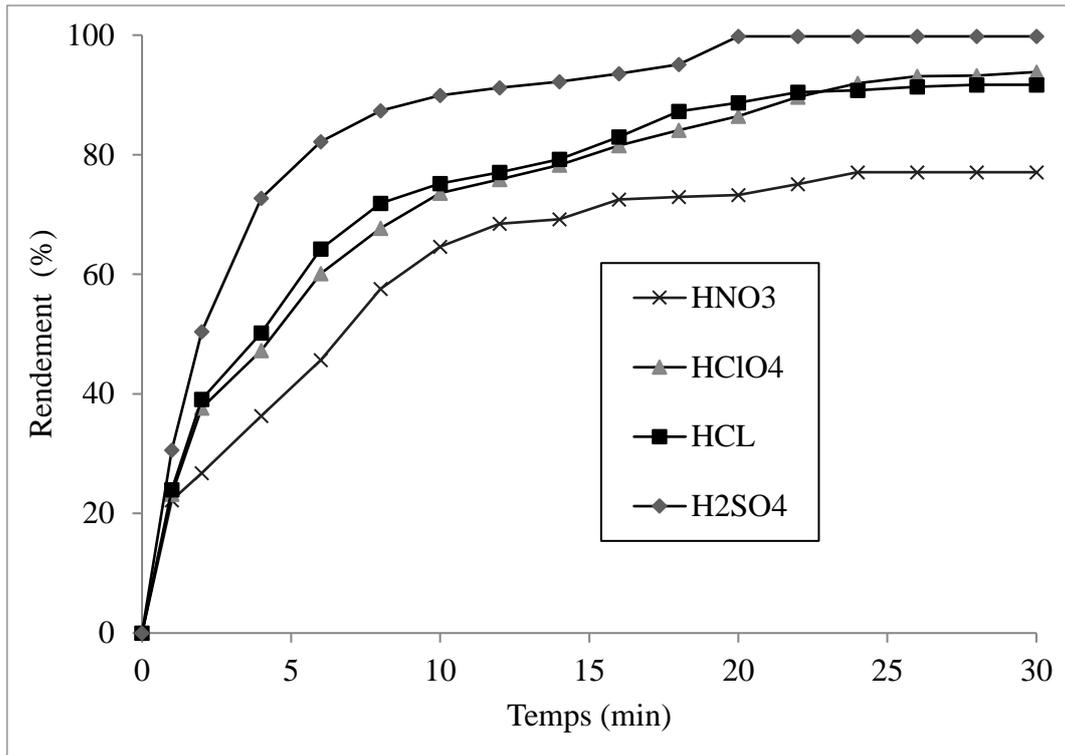


Figure II.6 : Effet du type d'acide dans la phase externe sur l'extraction de l'uranyle.

#### II.4.2.7. Effet de la concentration de la phase interne

Les paramètres opératoires utilisés sont identiques à ceux utilisés précédemment. Des expérimentations ont été réalisées pour des concentrations d'acide sulfurique allant de 0,1 à 2N afin d'étudier l'effet de la concentration de la phase interne sur l'enlèvement de l'uranyle.

La Figure II.7 montre l'influence de la concentration de l'acide sulfurique dans la phase interne sur la cinétique d'extraction de l'uranyle. On remarque que l'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de la phase interne de 0,1 à 1 N. Cependant, au-dessus d'une concentration de 1N d'acide dans la phase interne, l'efficacité d'extraction diminue suite à l'instabilité de l'émulsion.

L'augmentation de la concentration d'acide en phase interne entre 0,1 et 1N implique une diminution du diamètre des globules de l'émulsion, ce qui conduit à l'augmentation de l'aire interfaciale entre la phase externe et les globules d'émulsion et par conséquent une augmentation de l'efficacité d'extraction [42].

Une concentration de 1 N en acide sulfurique a été utilisée dans la phase interne pour la suite de l'étude.

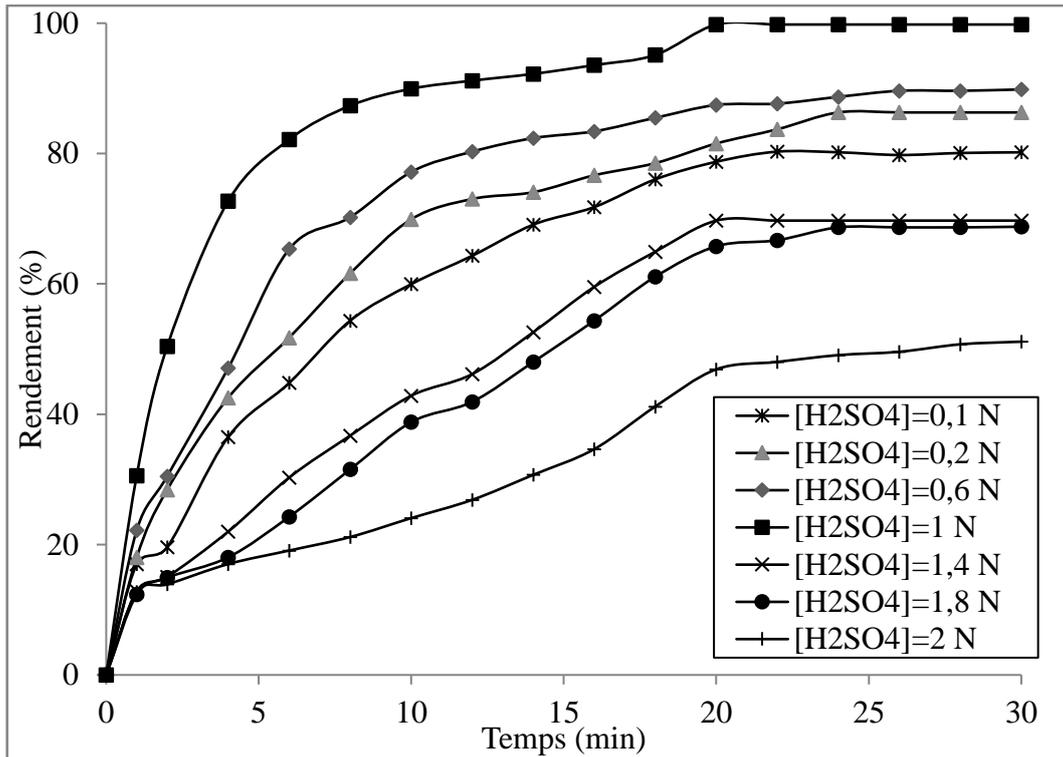


Figure II.7 : Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction de l'uranyle.

#### II.4.2.8. Effet du type d'acide en phase interne

L'influence de différents types d'acide en phase interne sur l'extraction de l'uranyle a été étudiée. Le choix de la solution d'épuration appropriée est considéré comme l'un des facteurs primordial dans l'efficacité d'un système MLE [36,38, 39].

Plusieurs types de solution de piégeage peuvent être utilisés dans un système émulsionné (E/H/E) et la sélection convenable d'une phase interne est considérée comme un facteur clé conduisant à la réussite de l'application de la MLE [37].

La Figure II.8 montre l'effet du type d'acide en phase interne sur l'extraction de l'uranyle. On remarque que la solution de l'uranyle est plus épurée avec l'acide sulfurique en phase interne qu'avec les autres types d'acides. Ce résultat justifie le choix initial de l'acide sulfurique comme phase réceptrice. Ceci est peut être expliqué par la nature de l'ion sulfate, qui est beaucoup plus doux, comparé aux ions chlorures et nitrates [40]. Pour cela, l'acide sulfurique a été choisi pour la suite de notre étude.

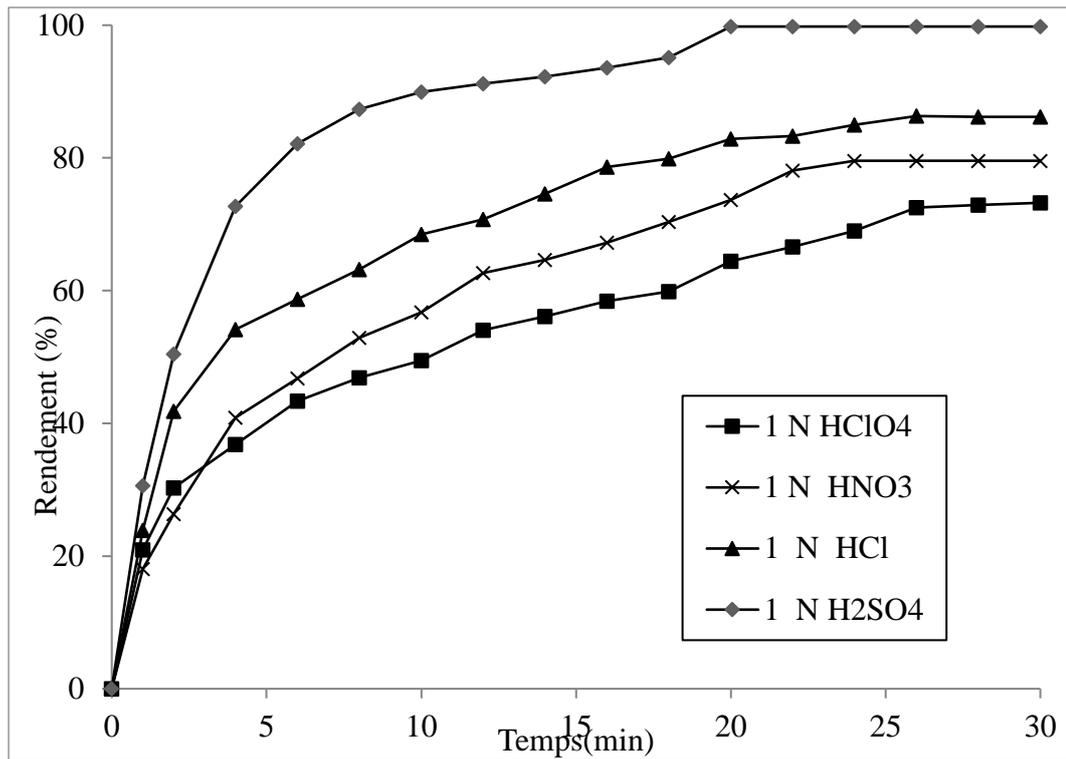


Figure II.8 : Effet du type d'acide en phase interne sur l'extraction de l'uranyle.

#### II.4.2.9.Effet de la vitesse d'agitation

Afin d'étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'uranyle, des expérimentations ont été conduites dans les conditions opératoires optimisées et en modifiant le pH de la phase externe jusqu'à une valeur de 3 par ajout d'acide sulfurique. L'effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'uranyle est présenté sur la figure II.9.

Dans le processus de séparation par MLE, la vitesse d'agitation est un facteur essentiel et bénéfique pour l'extraction [46], car en augmentant la vitesse d'agitation l'efficacité d'extraction augmente. Pour des valeurs supérieures à 250 tr/min, la taille des globules des émulsions E/H diminue par cisaillement, ce qui entraîne une augmentation de la surface de transfert de matière (surface d'échange) [25, 29]. D'autre part, pour des vitesses élevées (>200 tr/min), la stabilité des émulsions est affectée ce qui se traduit par la fuite d'une quantité de la phase interne dans la solution à traiter (phase externe) engendrant une réduction du transfert de matière donc une baisse du rendement d'extraction

En outre, Quelques chercheurs [6,21, 41] ont indiqué que le gonflement osmotique de la membrane augmente avec l'accroissement de la vitesse d'agitation. Cependant, ce comportement n'a pas été observé dans notre étude. Ainsi, 200 tr / min a été retenue comme vitesse d'agitation optimale du fait qu'elle conduit à une bonne stabilité de l'émulsion et une excellente efficacité d'extraction de l'uranyle.

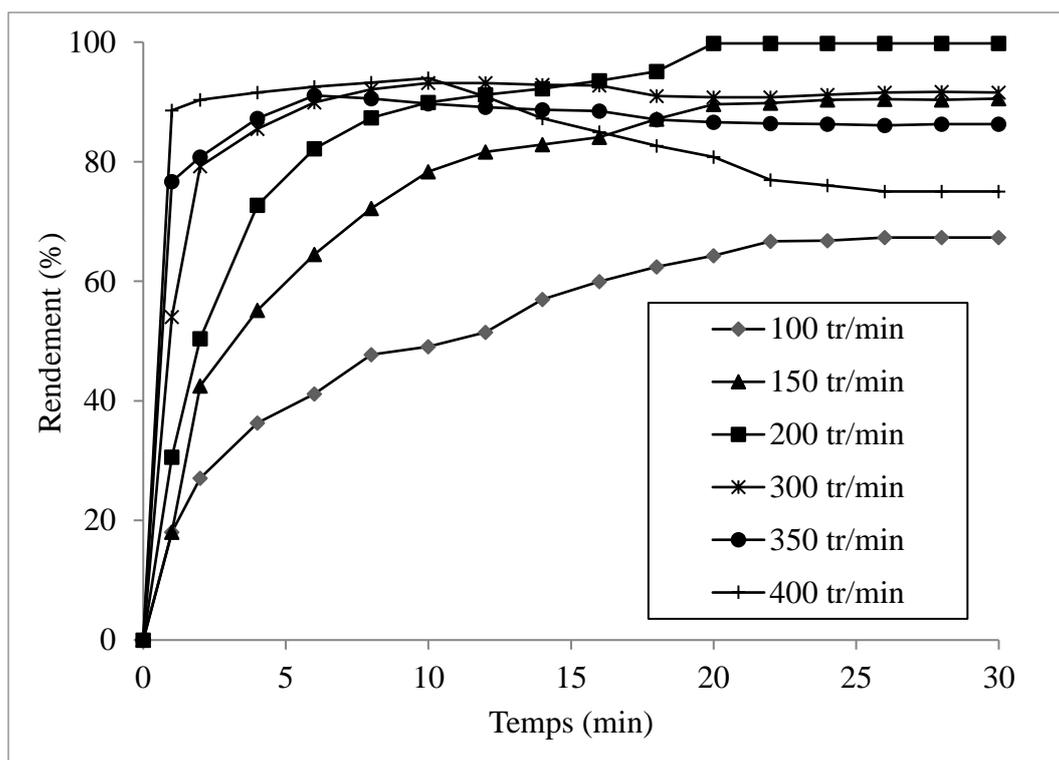


Figure II.9 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'uranyle.

#### II.4.2.10. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique

Dans le procédé d'extraction par la technique de membrane liquide émulsionnée, le rapport des volumes de la solution de stripping (aqueuse interne) (A) et de la solution membranaire (O), joue un rôle très important [43].

La variation du volume de la phase interne entraîne non seulement des changements des propriétés de l'émulsion, mais aussi affecte l'efficacité d'extraction [6]. on doit choisir correctement ce rapport pour obtenir une émulsion stable et bien dispersée dans la phase aqueuse externe.

L'effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membranaire a été étudié en variant ce rapport de 1/2 à 2 (le volume de la membrane a été fixé et celui de la phase interne a été varié). Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure II.10.

Pour des rapports volumiques supérieurs à 1, une augmentation du volume de la phase aqueuse interne fait diminuer la cinétique et l'efficacité d'extraction. Ceci est dû à l'augmentation de la viscosité de l'émulsion et l'augmentation du diamètre des globules de l'émulsion [17,18]. Une augmentation de la taille des globules réduit l'aire interfaciale de transfert de matière et engendre ainsi une diminution de l'efficacité d'extraction.

Il est à noter que le volume de la phase interne doit être en harmonie avec celui de la phase membranaire afin d'obtenir une dispersion stable des gouttelettes la phase interne dans

l'émulsion (E/H) et des globules de l'émulsion dans la phase à traiter. Un rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase membrane de 1 a été sélectionné comme le meilleur rapport volumique.

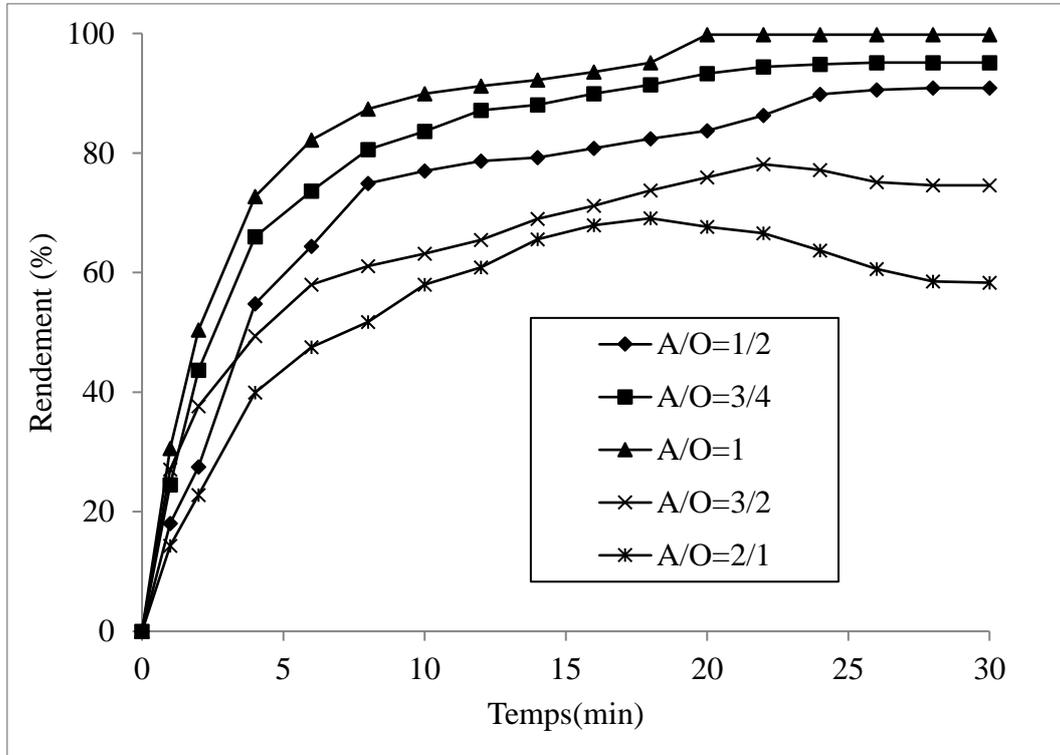


Figure II.10 : Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur l'extraction de l'uranyle.

#### II.4.2.11. Effet du rapport volumique de traitement (émulsion/externe)

Des expériences ont été effectuées pour étudier l'effet du rapport volumique de traitement (émulsion/externe) pour les valeurs suivantes : 5/200 ; 10/200 ; 20/200 ; 40/200 et 60/200. Les résultats de la cinétique d'extraction de l'uranyle sont illustrés sur la figure II.11.

Les résultats obtenus montrent que l'accroissement du rapport de traitement améliore la cinétique et l'efficacité de l'extraction. Les résultats expliquent bien que plus le volume d'émulsion augmente, plus la quantité d'extractant est grande ce qui facilite le transport de l'uranyle. De même qu'un grand volume d'émulsion est en faveur de la formation d'un grand nombre de globules, offrant une grande surface d'échange d'où un transfert meilleur [6].

Pour un rapport de traitement de 20/200, la récupération du soluté est relativement meilleure. Une augmentation du volume d'émulsion fait diminuer l'efficacité d'extraction. Cette diminution du rendement est due à la formation de globules de grandes tailles dans le contacteur. Par contre, les faibles rapports de traitement donnent des petits volumes d'émulsion

pour extraire le soluté [45], ce qui est souhaitable d'un point de vue économique et pour assurer un maximum d'enrichissement [6]. Par conséquent, afin d'assurer une bonne dispersion de l'émulsion dans la phase d'alimentation, un rapport de volume d'émulsion à la solution externe d'alimentation de 20/200 a été choisi comme meilleur rapport de traitement.

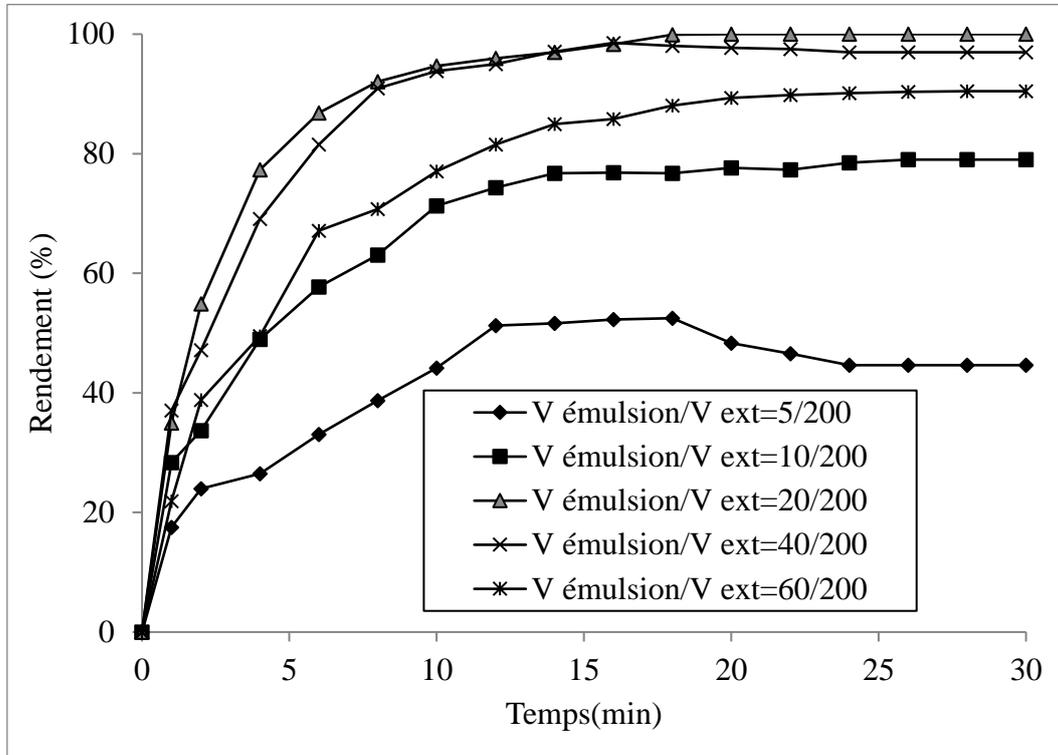


Figure II.11 : Effet du rapport volumique de traitement sur l'extraction de l'uranyle.

#### II.4.2.12. Effet de la concentration initiale de l'uranyle dans la phase externe

L'extraction, dans le processus de MLE, est directement liée au gradient de concentration qui est la force motrice entre les phases interne et externe. Il est prévu que la variation de la concentration du polluant dans la phase externe peut affecter le pourcentage de transfert de masse via la membrane liquide émulsionnée [46].

L'effet de la concentration initiale de l'uranyle dans la phase externe a été étudié. Les essais ont été réalisés pour les concentrations en uranyle suivantes : 23,7 à 237 mg/L. Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure II.12.

On observe que pour des concentrations comprises entre 23,7 et 94,82, le rendement est meilleur du fait de l'augmentation de la force motrice (le gradient de concentration entre les phases externe et interne) engendrant une amélioration du transfert de matière. Pour des concentrations en uranyle supérieures à 94,82 mg/L, l'efficacité d'extraction diminue. Cette diminution est due à la saturation des gouttelettes de la phase interne par l'uranyle. Lorsque la

concentration du soluté est élevée, le complexe cyanex 302-uranyle doit diffuser à travers la phase membranaire vers la phase aqueuse interne où il est libéré [25], ce qui indique que la résistance de transfert de matière dans les globules de l'émulsion est importante. Il est important de noter que le temps nécessaire pour l'extraction de l'uranyle augmente avec l'augmentation de la concentration du soluté. Des résultats identiques ont été obtenus dans la bibliographie [47]. Pour toute la gamme de concentration étudiée (23,7 à 94,82 mg/L), l'efficacité d'extraction est excellente ( $\geq 99\%$ ).

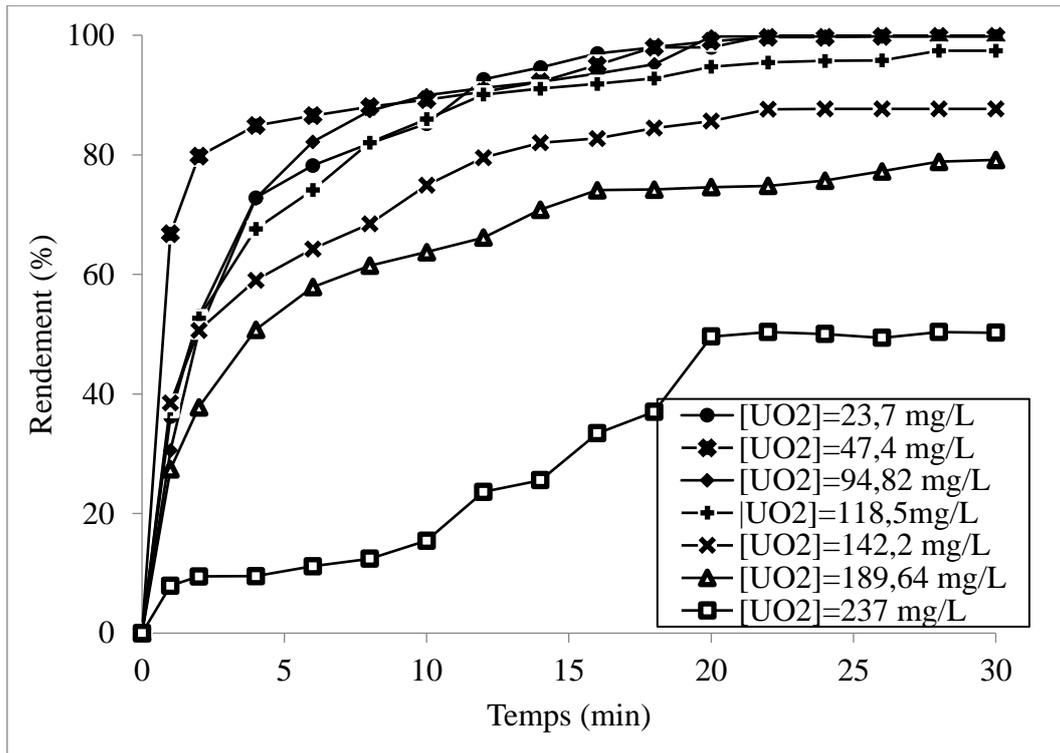


Figure II.12 : Effet de la concentration initiale de l'uranyle sur l'efficacité de l'extraction.

#### II.4.2.13. Effet du type de diluant

Les diluants sont généralement préférés en raison de leur insolubilité dans l'eau et améliore la stabilité de l'émulsion [19,48]. La viscosité et la densité des diluants sont les principaux paramètres qui assurent l'épaisseur et la perméabilité de la membrane pour l'ion métallique [17]. Différents diluants organiques produisent des changements dans la stabilité de l'émulsion, le transport de soluté, le facteur d'enrichissement et le gonflement [49]. L'effet du type de diluant sur l'extraction de l'uranyle est montré dans la Figure II.13.

La figure II.13 montre que le kérosène est meilleur que les autres diluants, en tenant compte de la stabilité de l'émulsion, le kérosène a été choisi comme diluant pour les autres expériences.

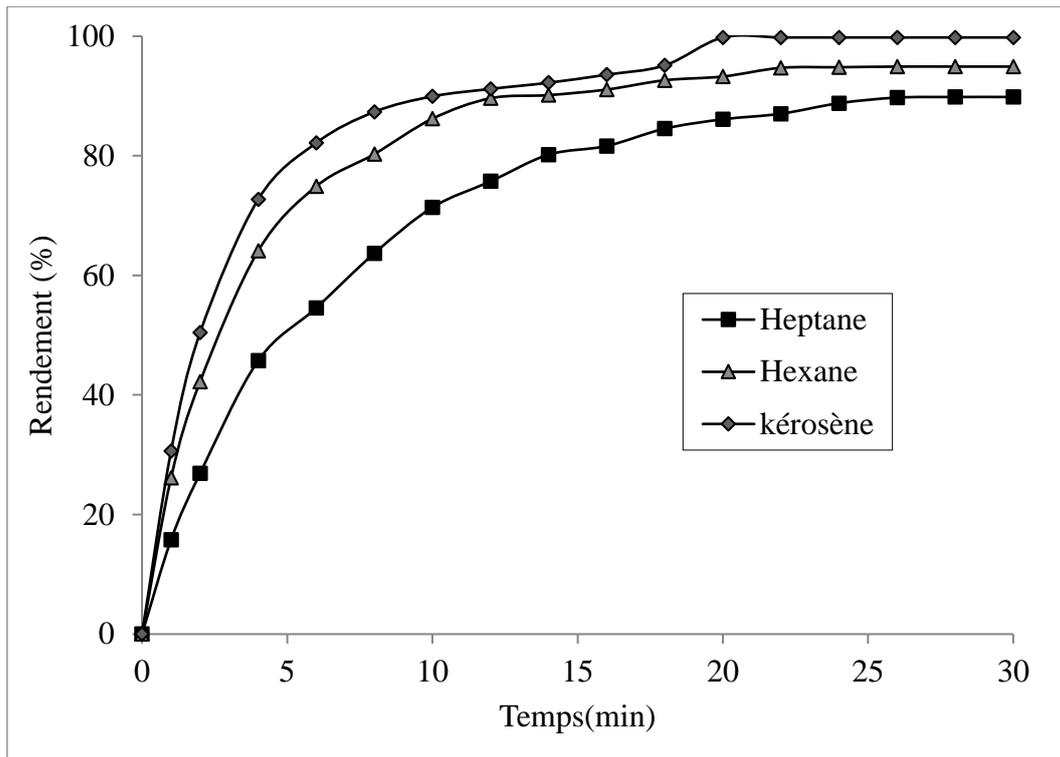


Figure II. 13 : Effet du type de diluant sur l'extraction de l'uranyle.

#### II.4.2.14. Effet de la présence de sel (NaCl) en phase externe

Pour examiner l'effet de sel (force ionique) sur l'extraction de l'uranyle, les solutions aqueuses de la phase externe (dans les mêmes conditions mentionnées précédemment) ont été préparées à différentes concentrations en chlorure de sodium (NaCl). Les concentrations en NaCl ont été variées de 0 à 40 g/L et les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure II.14.

On remarque que la cinétique et l'efficacité d'enlèvement de l'uranyle sont affectées légèrement par la présence de sel jusqu'à 10 g/L. Pour des concentrations élevées en chlorure de sodium dans la phase aqueuse externe (>10 g/L), l'efficacité d'extraction diminue graduellement.

Une augmentation de la concentration en chlorure sodium engendre une diminution du pourcentage d'extraction. Cela prouve que les ions  $\text{Cl}^-$  agissent comme des "inhibiteurs" de l'extraction. En effet, lorsqu'ils sont présents dans la sphère de coordination, ils semblent former des complexes non extractibles par le cyanex 302, ce résultat est en accord avec des travaux antérieurs [52].

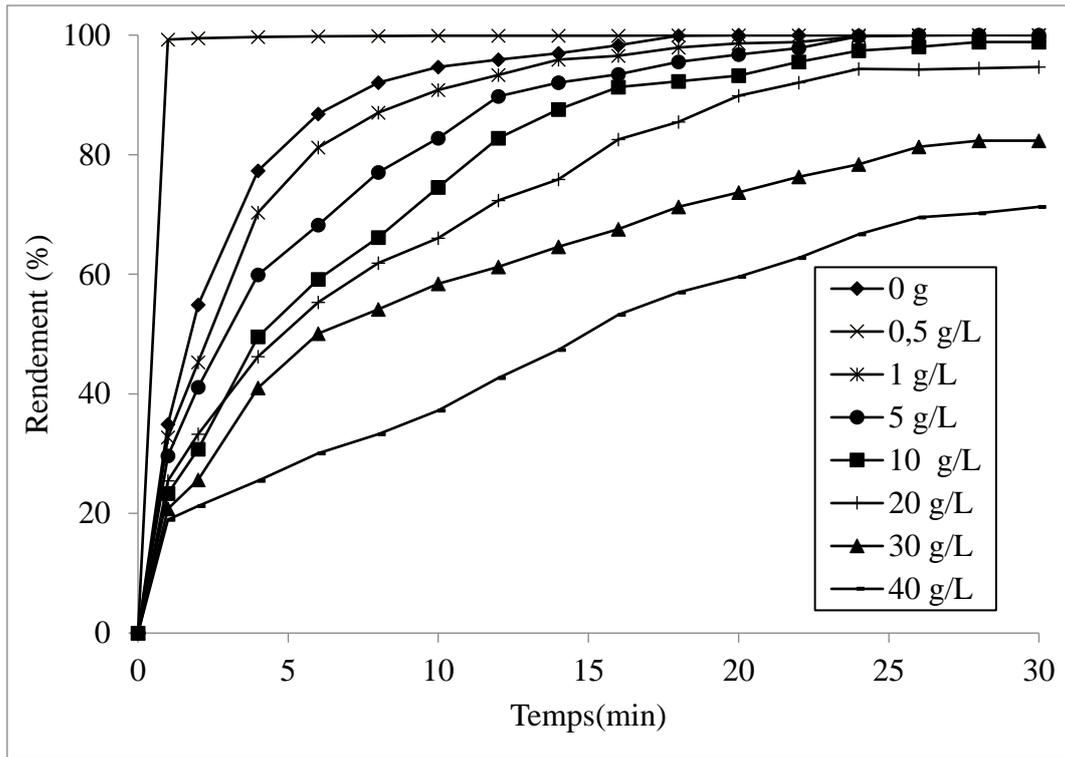


Figure II.14 : Effet de la présence de sel (NaCl) sur l'extraction de l'uranyle.

#### II.4.2.15. Effet de la matrice réelle

Dans le but d'étudier l'effet de la matrice réelle sur l'extraction de l'uranyle, ce dernier a été solubilisé dans l'eau minérale et l'eau de mer. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats sont représentés sur la Figure II.15.

La cinétique d'élimination de l'uranyle dans l'eau distillée est élevée comparativement à celles obtenue dans les eaux naturelles et l'eau de mer, la concentration de l'uranyle dans la phase à traiter est réduite de 94,82 à 0 mg/L dans l'eau distillée, à 10,39 mg/L dans l'eau minérale naturelle et à 18,21 mg/L dans l'eau de mer, un rendement de 99,79% est enregistré dans l'eau distillée, de 89,03% dans l'eau minérale et de 80,78 % dans l'eau de mer. Ceci montre que la MLE est un procédé de séparation avancé très efficace et très intéressant pour l'enlèvement de l'uranyle dans des matrices complexes comme les eaux naturelles et l'eau de mer.

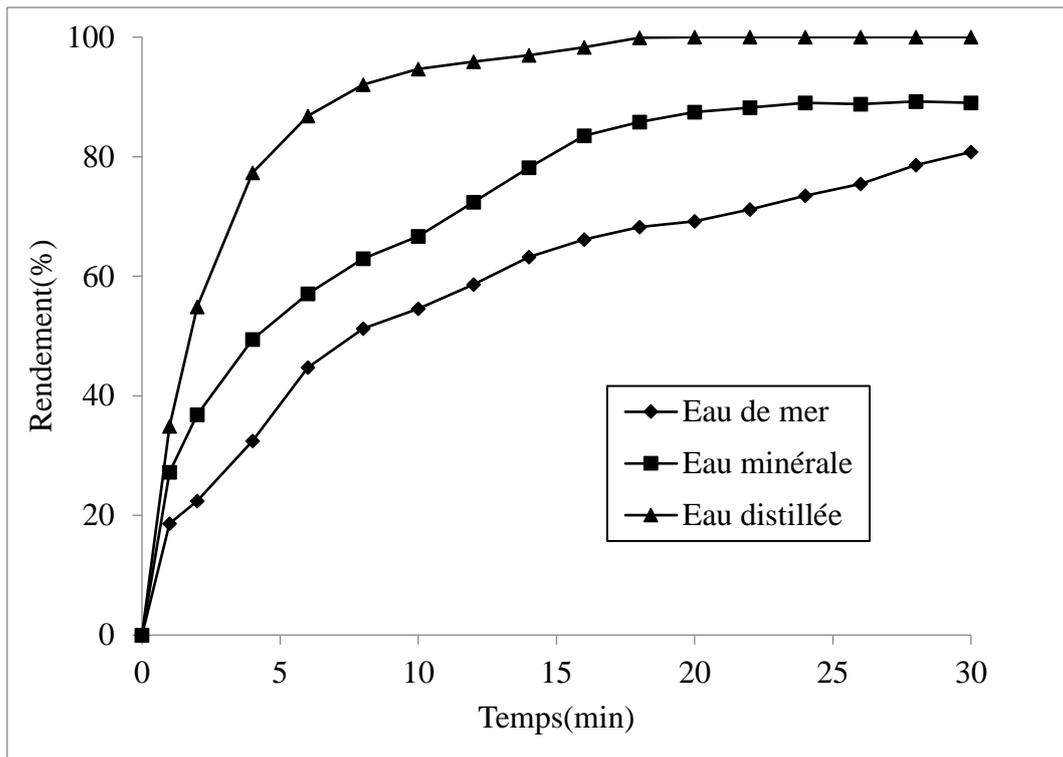


Figure II.15 : Effet de la matrice naturelle sur l'extraction de l'uranyle.

#### II.4.2.16. Désextraction de l'uranyle

Afin de récupérer l'extrait et de réutiliser la membrane dans une autre opération d'extraction, il faut procéder à une désémulsification de l'émulsion (E/H). Il existe trois méthodes de désémulsification [21] :

- chauffage
- application d'un champ électrostatique de haut voltage
- addition d'un produit chimique

Dans cette étude, la désémulsification est réalisée par l'ajout de 5 mL de tert- butanol (méthyl-2 propanol-2).

- **Calcul de l'efficacité de désextraction :** L'efficacité de désextraction est calculée en utilisant l'équation (II.8) déterminée à partir d'un bilan de matière :

La quantité initiale de l'uranyle dans la phase externe = la quantité de l'uranyle dans la phase interne + la quantité de l'uranyle restant dans la phase externe.

$$C_{o\ ext} \times V_{o\ ext} = C_{f\ int} \times V_{f\ int} + C_{f\ ext} \times V_{f\ ext} \quad (II.7)$$

A partir de l'équation (II.7), on peut écrire :

$$\text{Efficacité de désextraction (\%)} = [C_{f\ int} \times V_{f\ int} / (C_{o\ ext} \times V_{o\ ext} - C_{f\ ext} \times V_{f\ ext})] \times 100 \quad (II.8)$$

Avec

$C_{o\ ext}$  : concentration initiale de l'uranyle dans la phase externe (mg/L).

$C_{f\ int}$  : concentration finale de l'uranyle dans la phase interne (mg/L).

$C_{f\ ext}$  : concentration finale de l'uranyle dans la phase externe (mg/L).

$V_{o\ ext}$  : volume initial de la phase externe (mL).

$V_{f\ int}$  : volume final de la phase interne (mL).

$V_{f\ ext}$  : volume final de la phase externe (mL).

#### II.4.2.16.1.Effet de la concentration de la phase interne sur la dés extraction de l'uranyle

Dans l'objectif d'améliorer la régénération de la phase membrane et de concentrer l'uranyle dans la phase aqueuse interne, l'influence de la concentration de  $H_2SO_4$  sur l'efficacité de dés extraction a été étudiée.

L'effet de la concentration d'acide sulfurique dans la phase interne sur l'efficacité de dés extraction de l'uranyle est illustré sur la figure II.16. L'augmentation de la concentration de  $H_2SO_4$  dans la phase interne améliore la dés extraction de l'uranyle. Pour une concentration de  $H_2SO_4$  égale à 2 N, le rendement de dés extraction diminue. La figure montre que la concentration de la phase interne en acide sulfurique donnant le meilleur rendement de dés extraction de 89,26% est égale à 1N.

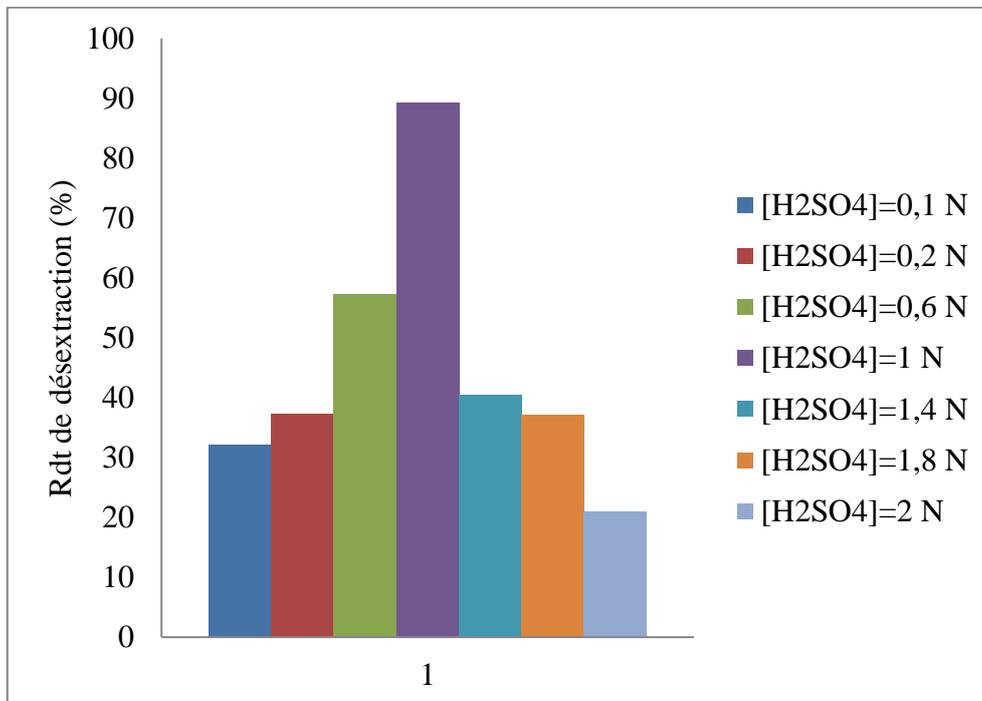


Figure II.16 : Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité la dés extraction de l'uranyle.

## **II.5.Conclusion**

Les résultats obtenus pour l'extraction de l'uranyle par MLE montrent que la cinétique d'élimination de ce dernier est très rapide car le rendement d'extraction est de 50,41 % après deux minutes de temps de contact. La majeure partie des cations de l'uranyle est éliminée dans les 10 premières minutes (89,99 %).

200 tr / min a été retenue comme la vitesse d'agitation optimale du fait qu'elle conduit à une bonne stabilité de l'émulsion et une excellente efficacité d'extraction.

L'augmentation de la quantité de cyanex 302 dans la membrane, améliore le transport de l'uranyle, la meilleure concentration d'extractant cyanex 302 est de 0,3 % en masse car elle a donné un excellent rendement d'extraction et une très bonne stabilité des émulsions E/H.

Un rapport volumique A/O=1, un rapport de traitement 20 /200 et une concentration en tensio actif égale à 3% conduisent à une très bonne efficacité d'extraction

Dans un effluent réel d'une industrie rejetant des eaux chargées en actinides (parmi eux l'uranyle), divers types de sels peuvent être présents. Les efficacités d'extraction de l'uranyle sont déterminées pour différentes concentrations en chlorure de sodium (NaCl).

Le kérosène a été sélectionné comme meilleur diluant pour l'extraction de l'uranyle car il a conduit à une excellente efficacité d'extraction et une bonne stabilité des émulsions E/H.

L'efficacité d'extraction de l'uranyle par MLE, dans les conditions optimales, est de l'ordre de 99,79 %

L'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans la phase interne améliore la dés extraction de l'uranyle. Il paraît que la concentration optimale d'acide sulfurique est de 1N car elle a donné un rendement de dés extraction élevée et une excellente stabilité de la membrane.

La désémulsification est réalisée en utilisant le ter-butanol. Les résultats obtenus montrent que le rendement de dés extraction est de 89,26 %.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]Untereiner G, étude de l'impact de bactéries environnementales sur la spéciation de l'uranium en vue de processus de bioremediation, thèse de doctorat, paris(2008).
- [2]Berard P, Quesne B, Auriol B, Chalabreysse J, Cutaneous contamination after uranyle nitrate skin burn : incident report, Radiation Protection Dosimetry, 53 (1994) :269–272
- [3]Hengé–Napoli M.H, L'azou B, Bérard P, Cambar J, Toxicité de l'uranium" In: L'uranium, de l'environnement à l'Homme, Chapter 8, Metivier H, IPSN, Eds. EDP Science, (2001): 239–260.
- [4]carriere M, Avoscan L, Collins R, Carrot F, Khodja H, Ansoborlo E, Gouget B, Influence of Uranium Speciation on Normal Rat Kidney (NRK–52E) Proximal Cell Cytotoxicity, Chemical Research in Toxicology, 17 (2004):446–452.
- [5]Attef D. Elimination de perturbateur endocrinien, produits pharmaceutique et colorant en milieu aqueux par une technique d'extraction avancée, thèse de doctorat, Université Annaba(2014).
- [6]Boukaous N, Extraction du Colorant Noir Bleu Naphtol et du médicament Ibuprofène en milieu Aqueux par Membrane Liquide Emulsionnée, mémoire de magister. Université Annaba (2014).
- [7]Matsuoka H, Aizawa M, Suzuki S, Uphill transport of uranium across a liquid membrane, Journal of Membrane Science, 7 (1980): 11.
- [8]D.Qi, Extractants used in solvent extraction–separation of rare earths, extraction mechanism, properties, and features. Hydrometallurgy of Rare Earths, (2018): 187–389.
- [9]Sengupta B, Sengupta R, Subrahmanyam N. Process intensification of copper extraction using emulsion liquid membranes: Experimental search for optimal conditions: Hydrometallurgy, 84 (2006): 43–53.
- [10]Tang B, G. Yu, Fang J, Shi T, Recovery of high–purity silver directly from dilute effluents by an emulsion liquid membrane–crystallization process, Journal of Hazardous Materials.177 (2010): 377–383.
- [11]Park Y, A.H.P. Skelland, L, Forney J, J.H .Kim, Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process, Water Research .40 (2006): 1763 – 1772.
- [12]Chanukya B.S, Rastogi N.K,Extraction of alcohol from wine and color extracts using liquid emulsion membrane, Separation and Purification Technology. 105 (2013): 41–47.
- [13]Skelland A.H.P, Meng X.M, A new solution problems by to emulsion liquid membrane non–newtonian conversion, American Institute of Chemical Engineers, 42 (1996): 547–561.
- [14]Djenouhat M, Préparation assistée par ultrasons des émulsions eau–dans–l'huile (E/H): Application à l'élimination des colorants cationiques présents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée, Mémoire de Magister, Université de Annaba(2007).

- [15] Venkatesan S, Meera Sheriffa Begum K.M, Emulsion liquid membrane pertraction of benzimidazole using a room temperature ionic liquid (RTIL) carrier, *Chemical Engineering Journal*, 148 (2009) :254–262.
- [16] Samar M, pareau D, chesne A, durand G , Membrane liquide échangeuse de cations :application à l'extraction du nickel, *Bulletin de la Société chimique de France*, 29(1992): 259–264.
- [17] Dâas A, Hamdaoui O, Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane, *Journal of Membrane Science*, 348 (2010):360–368.
- [18] A. Dâas, O. Hamdaoui: Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010):973–981.
- [19] Chiha M, Hamdaoui O, chekkat F.A, C. Pétrier, Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper (II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process, *Ultrasonics Sonochemistry* ,17 (2010): 318–325.
- [20] Wan Y.H, Zhang X, Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 196 (2002): 185–201.
- [21] Chiha M, Samar M H, Hamdaoui O, Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM), *Desalination*, 194(2006): 69–80.
- [22] Werner L, Multiregressional analysis of the griffin HLB numbers for polyoxyethylene polyoxypropylene surfactants, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 57 (1968): 514–515.
- [23] Bognolo G, Tensioactifs non ioniques. Mise en œuvre industrielle, *Technique de ingénieur*, J2 2651.
- [24] Chakraborty R, Datta S, Extraction of Td IV) by liquid surfactant membrane. *Hydrometallurgy* ,43(1996): 169–174.
- [25] Teresa M, Reis A, Carvalho J.M.R. Modelling of zinc extraction from sulphate solutions with bis (2–ethylhexyl) thiophosphoric acid by emulsion liquid membranes. *Journal of Membrane Science* ,237(2004): 97–107.
- [26] Juang R–S, Wang Yu–Yin, Amino acid separation with D2EHPA by solvent extraction and liquid surfactant membranes, *Journal of Membrane Science* ,207 (2002): 241–252.
- [27] Behrend O, Ax K, Schubert H, Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry* ,7(2000): 77–85.
- [28] Bahloul L, Samar M.E.H. Extraction par membrane liquide émulsionnée du colorant cationique bleu de méthylène et méthyle violet en phase aqueuse, *Mémoire de Magister, Université d'Annaba* (2007).
- [29] Kargari A, Kaghazchi T, Sohrabi M, Solkeimani M. Batch extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using emulsion liquid membrane via facilitated carrier transport, *Journal of Membrane Science*, 233(2004): 1–10.

- [30]Mortaheb R. H, Amini M. H, Sadeghian F, Mokhtarani B, Daneshyar H, Study on a new surfactant for removal of phenol from wastewater by emulsion liquid membrane, *Journal of Hazardous Materials*, 160(2008): 582–588.
- [31]Sabry R, Hafez A, Khedr M, Hassanin A, Removal of lead by an emulsion liquid membrane Part I. *Desalination*, 212(2007): 165–175.
- [32]Samar M, pareau D , Durand G, André, Purification of waste waters containing heavy metals by surfactant liquid membrane extraction, *International symposium 'hydrometallurgy 94'* Cambridge, England, (1994).
- [33]Peng W, Jiao H, Shi H, Xu C, The application of emulsion liquid membrane process and heat-induced demulsification for removal of pyridine from aqueous solutions, *Desalination*, 286 (2012): 372–378.
- [34]Brahmia N, Samar M.E.H, Extraction du 4-chlorophénol par membrane liquide émulsionnée Modélisation par les plans d'expériences, *Mémoire de magister: Université Annaba* (2005).
- [35] KADOUS A, Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide– Liquide & membrane liquide supportée, *thèse de doctorat : Université telemcen* (2011).
- [36]R. Ali Kumbasar, Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant, *Journal Hazardous Material*, 167 (2009): 1141– 1147.
- [37]Ahmad A.L, Kusumastuti A, C.J.C Derek, Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization, *Journal of Chemical. Engineering*. 171(2011): 870–882.
- [38]P. Liang, W. Liming, Y. Guoqiang, Separation of Eu(III) with Supported Dispersion Liquid Membrane System containing D2EHPA as carrier and HNO<sub>3</sub> solution as stripping solution. *J. Rare Earth*. 29 (2011): 7–14.
- [39]R. A. Kumbasar, Extraction and concentration study of cadmium from zinc plant leach solutions by emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant, *Hydrometallurgy*, 95 (2009) :290–296.
- [40]Yadaw A.A, Khopkar S M, Liquid–liquid extraction of lead (II) with tributyl phosphate, *Talanta* ,18 (1971): 833.
- [41]Kaghazchia T, Kargaria A, Yegania R, Zareb A, Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier, *Journal of Desalination* ,190 (2006): 161–171.
- [42]Gasser M.S, El–Hefny N.E, Daoud J.A, Extraction of Co(II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Material*, 151 (2008): 610–615.
- [44]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.

- [45] Lee S.C, Ahn B.S, Lee W.K, Mathematical modeling of silver extraction by an emulsion liquid membrane process, *Journal of Membrane Science*,114 (1996):171–185.
- [46]Kumbasar R.A, Extraction and concentration study of cadmium from zinc plant leach solutions by emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant,*Hydrometallurgy*, 95 (2009): 290–296.
- [47]Kargari A, Kaghazchi T, Souleimani M. Role of emulsification in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique. *Desalination* .62(2004), 237–247.
- [48]Othman N, Mat H, Goto M, Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system, *Journal of Membrane Science*,282 (2006): 171–177.
- [49]Sengupta B, Bhakhar M.S, Sengupta R, Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I, *Hydrometallurgy*, 89 (2007): 311– 318.
- [50]Wan Y, Zhang X, Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes, *Journal Membrane Science*, 196 (2002): 185–201.
- [51]Hamid R. Mortaheb, Amini M H, Sadeghian F, Mokhtarani B, Daneshyar H, Study on a new surfactant for removal of phenol from wastewater by emulsion liquid membrane, *Journal of Hazardous Materials*. 160 (2008): 582–588
- [52]Buch A, Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide–liquide du nickel(II) par la 2–ethylhexanal oxime et un melange de 2–ethylhexanal oxime et d'acide di–2–(ethylhexyl) phosphorique.These de Doctorat, Université Paris 6 (2001).

***Chapitre III : Extraction De L'euporium (III)***  
***Par Membrane Liquide Emulsionnée***

---

## **CHAPITRE III**

### **EXTRACTION DE L'EUROPIUM (III) PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE**

#### **III.1.Introduction**

Les éléments terres rares apparaissent au niveau mondial parmi les métaux les plus demandés ces dernières décennies. Défense, santé, énergie, agriculture, télécommunications : aucun domaine ne se passe aujourd'hui des éléments terres rares, et de nouvelles applications ne cessent de voir le jour, conduisant à une élévation progressive des rejets de ces métaux dans l'environnement. L'exposition de ces derniers étant suspectée d'altérer le développement cérébral et les fonctions cognitives des enfants.

La technique d'extraction par membrane liquide émulsionnée est caractérisée par leur grande efficacité pour dépolluer les effluents aqueux [1,2]. Plusieurs travaux ont été publiés sur l'extraction des contaminants terre rares par MLE [3-7] et par ML [8-11].

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'extraction par membrane liquide émulsionnée de l'Eu (III) à partir de solution aqueuse. L'émulsion E/H a été préparée en employant le span 80 comme tensioactif nonionique et le cyanex 302 comme extractant dans le kérosène comme diluant et une phase aqueuse interne (de dés-extraction) d'acide sulfurique.

Les effets des conditions expérimentales tels que la concentration et le type d'acide dans la phase interne, la concentration du tensioactif, la concentration de l'extractant, la vitesse d'agitation, effet du pH, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase organique et de l'émulsion sur la phase externe, le type de diluant, la concentration initiale en Eu (III), la présence de sel et l'effet de la matrice naturelle sur l'efficacité d'extraction d'Eu (III) sont étudiés.

#### **III.2.Protocole expérimental**

##### **III.2.1.Réactifs et matériels**

Le tensioactif utilisé est le sorbitane monooléate (span 80) marque Aldrich. Les diluants organiques testés sont le n-hexane (97%, Prolabo), le n-heptane (95%, Reidel-de Haën) et le kérosène (Fluka). Les acides sont : l'acide sulfurique (96-98%), l'acide perchlorique (70-72%) , l'acide chlorhydrique (37,5%) (Cheminova). Le chlorure de sodium (99%), le tertbutanol (99,5%, méthyl-2 propanol-2), l'arsenazo (III).

- Acétate d'euporium

L'Acétate d'euporium hydraté 99,9% de pureté de marque Sigma-Aldrich est utilisé comme polluant modèle dans cette étude. Il est de formule chimique  $C_6H_9EuO_6 \cdot H_2O$  et de masse molaire 329 g/mole. La structure moléculaire d'acétate d'euporium est montrée dans la Figure III.1.



La solution mère a été préparée par dissolution d'acétate d'euporium sous forme solide dans l'eau distillée. Les différentes solutions aqueuses d'Eu (III) ont été obtenues par dilution de la solution mère jusqu'à la concentration désirée. Les concentrations d'Eu (III) sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Jenway).

### III.3.Préparation de l'émulsion

Les solutions aqueuses de phase interne ont été préparées par dilution d'une quantité appropriée de solutions acides ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ , ..) dans l'eau distillée. La phase organique ou membrane utilisée a été obtenue par dissolution de quantités adéquates de tensioactif (span 80), extractant (cyanex 302) dans du kérosène (ou heptane, ou hexane) sous une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique.

L'émulsion a été préparée à très grande vitesse par l'agitation d'un volume de phase aqueuse interne avec un volume de phase organique en utilisant un homogénéiseur du type rotor-stator ULTRA-TURRAX T8 pendant un temps fixe optimisé. Le rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane a été varié de 1/2 à 2/1.

### III.4. Extraction de l'euporium (III)

A 25 °C, le système émulsionné de trois phases (E/H/E) est agité par un agitateur mécanique. Un volume de l'émulsion préparée est ajouté à un volume de 200 mL de la phase aqueuse externe (solution d'acétate d'euporium) dans un bécher de 300 mL, placé en-dessous d'un

agitateur mécanique. L'agitateur est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°, de 5 cm de diamètre. Le contenu du bécher est agité pour disperser l'émulsion dans la phase externe et afin de maintenir la double émulsion (E/H/E).

Pendant l'extraction et à des intervalles de temps prédéterminés, des échantillons de la solution externe sont analysés pour déterminer la diminution de la concentration d'Eu (III) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible dont la résolution de la longueur d'onde est de 1 nm et la largeur de la bande est de 0,5 nm réglée à une longueur d'onde correspondante à l'absorbance maximale d'Eu (III) .

L'effet de chaque paramètre sur l'efficacité d'extraction d'Eu (III) est évalué en suivant la variation  $C_t/C_0$  en fonction du temps où :

$C_t$  : la concentration d'Eu (III) dans la phase externe à l'instant t (mg/L).

$C_0$  : la concentration initiale d'Eu (III) dans la phase externe (mg/L).

L'efficacité d'extraction est calculée en appliquant la formule suivante :

$$\text{Taux d'extraction (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

#### **III.4.1.Méthode d'analyse**

La quantification de l'Eu (III) présent dans les échantillons à analyser a été faite par spectrophotométrie UV- Visible en utilisant l'arsenazo (III) comme agent complexant. Une solution de 50 mL d'arsenazo (III) à  $10^{-3}$ M a été préalablement préparée, 100  $\mu$ L de cette solution a été ajoutée au 100  $\mu$ L de chaque prélèvement des solutions d'Eu (III) à analyser suivie d'une dilution (solution tampon) jusqu'à un volume total de 2 ml à pH = 2,6 (mélange acide chlorhydrique et chlorure de sodium) [12]. Les spectres UV- Visible ont été enregistrés, à température ambiante. Le mélange obtenu est de couleur bleu, il absorbe dans le domaine visible à  $\lambda_{\text{max}} = 653$  nm.

Le spectre représentant l'absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde est montré sur la Figure III.2 suivante.

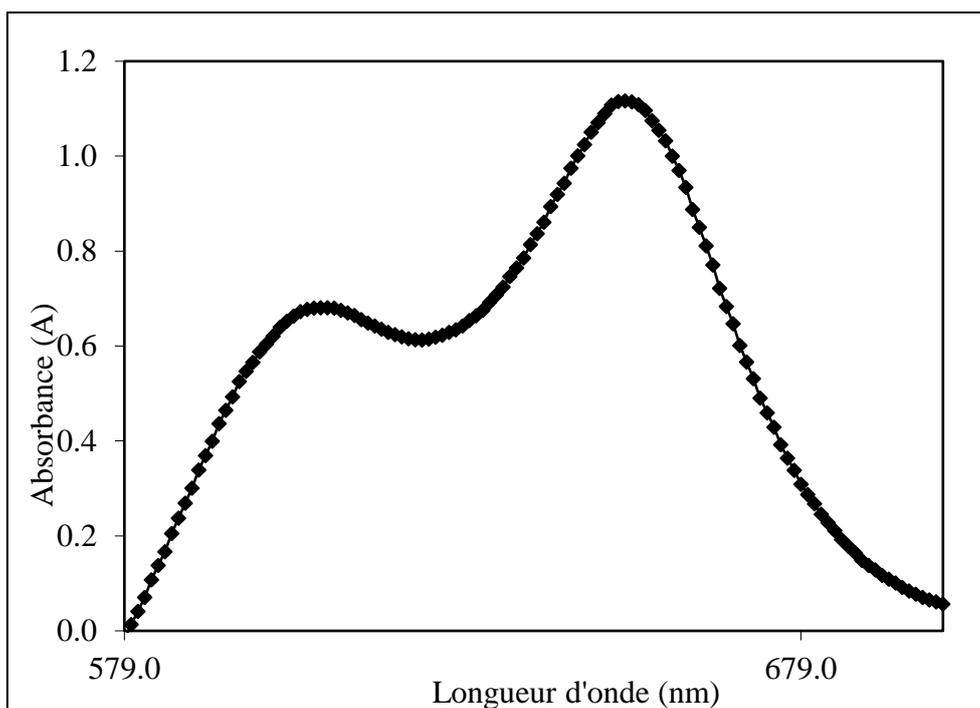


Figure III.2 : L'absorbance d'Eu (III) en fonction de la longueur d'onde.

#### III.4.2. Désémulsification

Dans une ampoule à décanter, le système émulsionné (E/H/E) est décanté pour séparer l'émulsion de la phase externe par différence de densité. Après la séparation de la phase aqueuse traitée, la désémulsification chimique de l'émulsion est réalisée par ajout de 5 mL de tert-butanol (2-méthyl-2-propanol). Le mélange (tert-butanol/émulsion) est agité et versé dans une ampoule à décanter. La phase membranaire et la phase interne chargée en Eu (III) sont séparées par différence de densité. La concentration en Eu (III) dans la phase interne est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

#### III.5. Résultats et discussions

##### III.5.1. Étude de l'extraction de l'euporium (III) par membrane liquide émulsionnée

Les paramètres influençant l'extraction d'Eu (III) tels que la concentration et le type d'acide dans la phase interne, la concentration du tensioactif dans la phase organique, la concentration de l'extractant, la vitesse d'agitation, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase membranaire et de l'émulsion sur la phase externe, la concentration initiale d'Eu (III) dans la phase externe, la présence de sel dans la phase externe, le type de diluant et l'effet de la matrice naturelle ont été étudiés.

### III.5.1.1.Effet de la concentration de la phase interne

La concentration de la phase interne joue un rôle important dans le processus de transfert du soluté de la phase d'alimentation vers la phase de réception à travers la MLE [13].

Des expérimentations ont été réalisées pour des concentrations d'acide sulfurique de 0,05 à 1N afin d'étudier l'effet de la concentration de la phase interne sur l'enlèvement d'Eu (III).

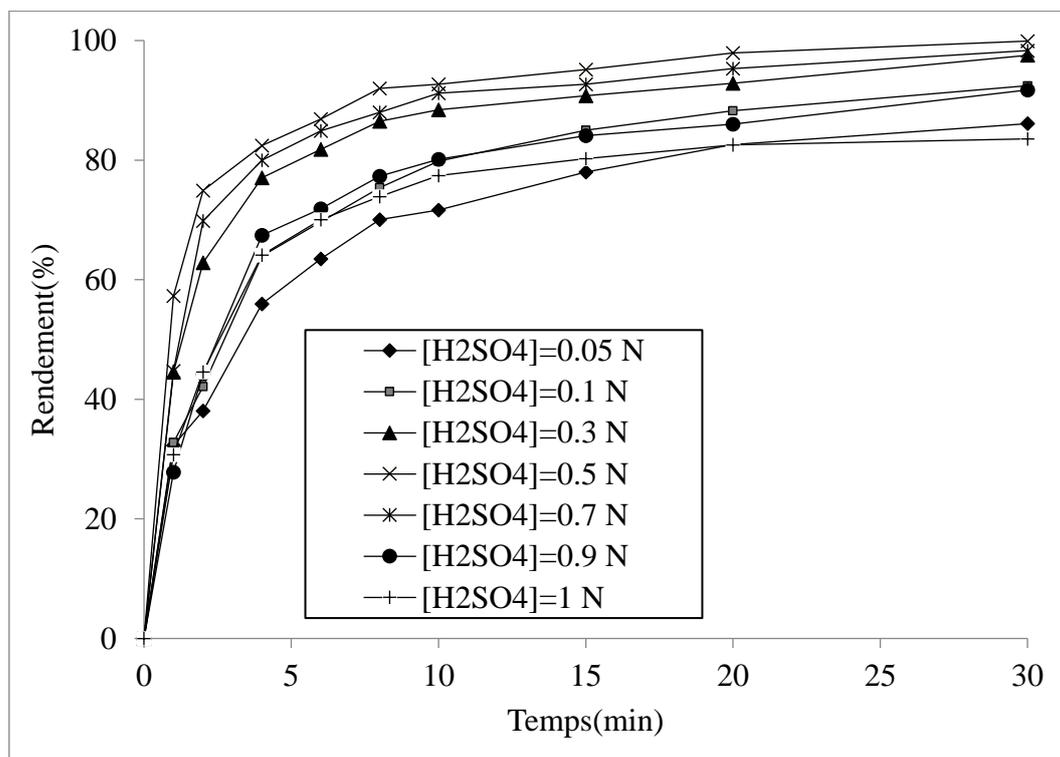


Figure III.3 : Effet de la concentration de la phase interne sur l'extraction d'Eu(III).

La Figure III.3 montre l'influence de la concentration d'acide sulfurique dans la phase interne sur la cinétique d'extraction d'Eu (III). On remarque que l'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de la phase interne de 0,05 à 0,5N. Cependant, au-dessus de 0,5N d'acide sulfurique dans la phase interne, l'efficacité d'extraction d'Eu(III) diminue, il est clair que le taux de transport des ions d'Eu(III) par MLE dépend de la concentration de H<sup>+</sup> dans la phase réceptrice [31,32].

On remarque clairement que pour des faibles concentrations en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (< 0, 5N) dans la phase interne, l'efficacité d'extraction est relativement moins élevée à cause de l'insuffisance de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [14] pour piéger toutes les molécules d'Eu (III) qui ont diffusé à travers la MLE. Par conséquent, la phase interne devient saturée en Eu(III) et la perméation d'Eu(III) est stoppée.

Des concentrations plus élevées en acide sulfurique (> 0, 5N), engendre l'instabilité de l'émulsion .Ceci peut être due à l'hydrolyse du span 80 qui induit une perte partielle de ses

propriétés d'émulsifiant [13,15] entraînant ainsi une diminution de la performance d'extraction d'Eu (III). Une concentration de 0,5 N en acide sulfurique a été utilisée dans la phase interne pour la suite de l'étude.

### **III.5.1.2.Effet du type d'acide en phase interne**

Dans le procédé d'extraction par MLE, les étapes d'extraction et dés extraction se produisent simultanément. Donc, il est important d'étudier l'influence de la nature de la phase d'épuration où les ions d'Eu(III) seront piégés.

Un grand nombre de solutions d'épuration peuvent être utilisées dans les systèmes de MLE. Le choix de la solution d'épuration appropriée est considéré comme l'un des facteurs clés dans l'efficacité d'un système MLE [29,33, 34].

La littérature montre que la stabilité de l'émulsion est également affectée par le type de la phase interne [35]. De même que, le choix de la solution d'épuration dépend aussi du type d'extractant et son mécanisme d'extraction.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à travailler qu'avec les solutions acides. Ces acides sont les suivants : Acide sulfurique, acide chlorhydrique, acide perchlorique et l'acide nitrique à des concentrations égales à 0,5 N. Les résultats sont donnés sur la figure III.4.

Ces résultats montrent que pour les solutions de la phase interne préparées avec les différents acides (acide sulfurique, acide nitrique et acide chlorhydrique), la meilleure efficacité d'extraction d'Eu(III) est obtenue en utilisant l'acide sulfurique dans la phase interne. Ceci est peut être expliqué par la nature de l'ion sulfate [36], comparé aux ions chlorure et nitrate. Donc, il est difficile de former des sels métalliques qui peuvent interrompre l'activité interfaciale entre la membrane et la phase d'épuration. En effet, une fois que la formation de sel dans la phase réceptrice aura lieu, la structure de la membrane devient instable et se décompose [23,37]. Une concentration de 0,5 N en acide sulfurique dans la phase interne a été choisie pour les autres expériences.

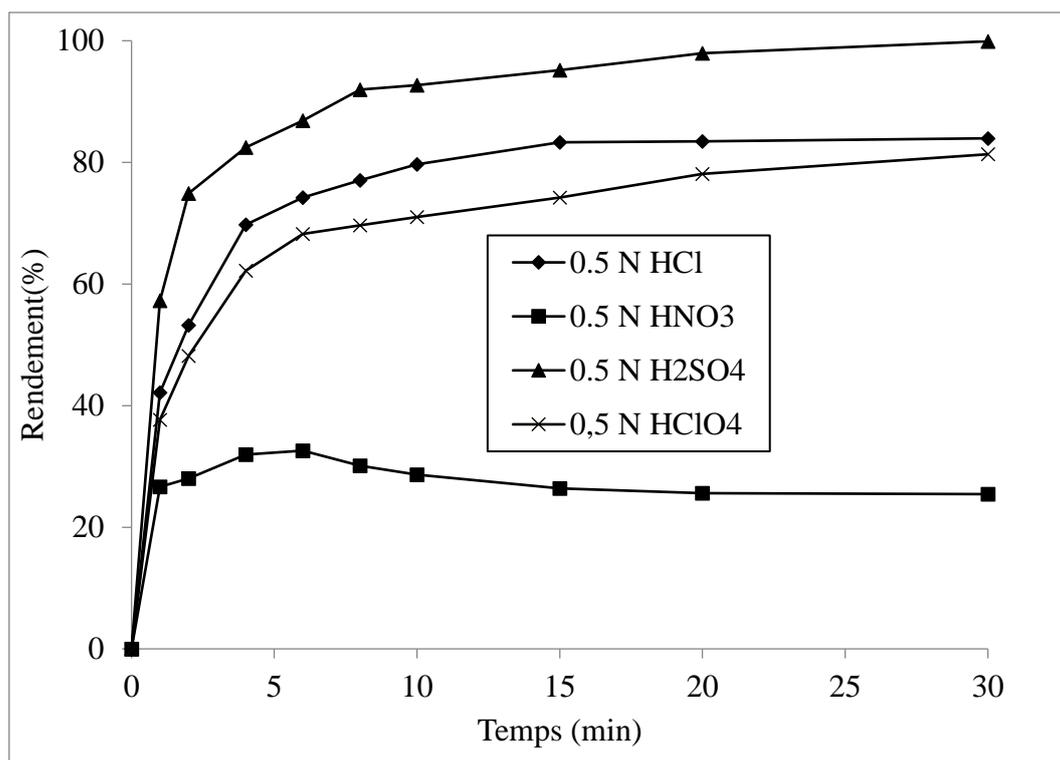


Figure III.4 : Effet du type d'acide en phase interne sur l'extraction d'Eu (III).

### III.5.1.3. Effet de la concentration de l'extractant

Le choix du transporteur est un critère déterminant dans l'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE) [19]. Le transporteur ou l'extractant doit former un complexe avec le polluant relativement soluble dans la phase membranaire organique et insoluble dans les phases aqueuses interne (épuration) et externe (alimentation) [18]. Nous avons varié uniquement la concentration de l'extractant de 0,05 à 0,9 % (en masse). L'effet de la concentration en extractant sur l'extraction d'Eu (III) est présenté dans la Figure III.5.

D'après cette figure, on remarque que l'augmentation de la concentration en extractant de 0,05% à 0,3% améliore la cinétique et augmente l'efficacité d'extraction. Par contre, une augmentation de la concentration en extractant de 0,3 à 0,9 % ne produit pas un changement radical de l'efficacité d'extraction d'Eu (III).

Une augmentation de la concentration en cyanex 302 jusqu'à 0,3 %, dans la phase organique, augmente la capacité d'extraction. Au-delà de cette concentration en extractant, l'émulsion devient instable, et par conséquent le rendement d'extraction diminue. Cela est dû à la compétitivité entre les molécules de cyanex 302 et celles du tensioactif vu que le cyanex 302 possède des propriétés tensioactives [20].

Aussi l'augmentation de la concentration en extractant augmente la viscosité ce qui affecte la stabilité de la membrane liquide. Ces conclusions sont en accord avec ceux des résultats obtenus

dans des travaux antérieurs [16,17, 21, 22]. En plus, un accroissement de la concentration en extractant mène à la diminution du rendement de désextraction [23]. Nous avons choisi une concentration en extractant égale à 0,3% (en masse) en cyanex 302 pour la suite de l'étude.

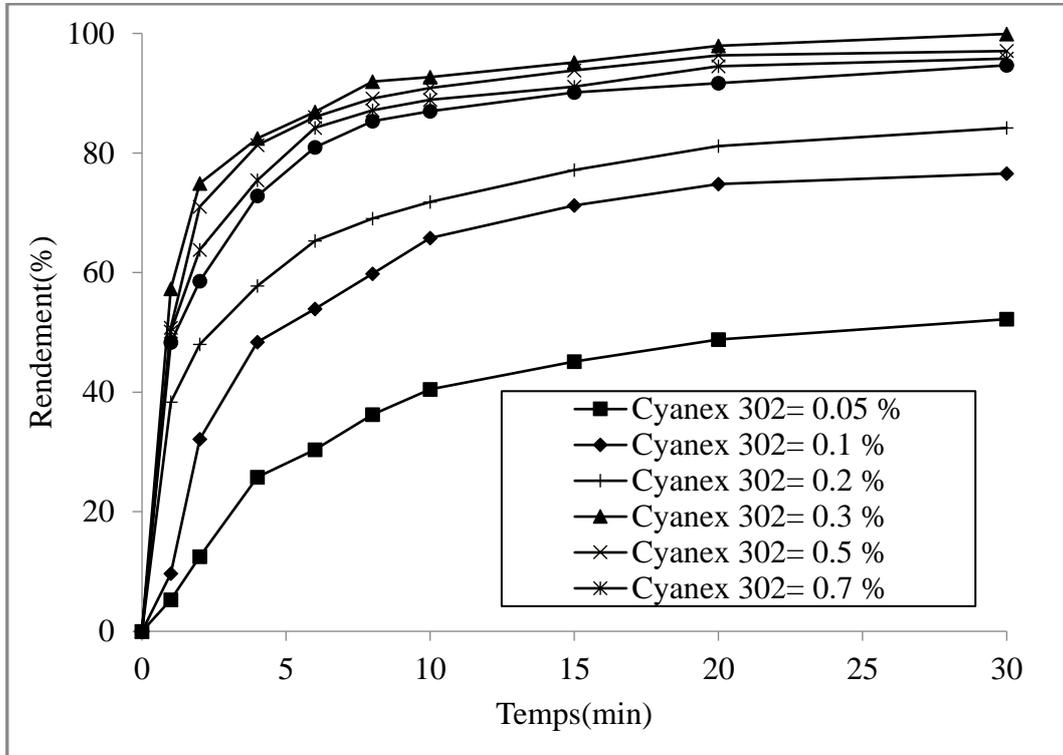


Figure III.5 : Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction de l'Eu (III).

#### III.5.1.4.Effet de la concentration du tensioactif

Le tensioactif joue un rôle très important dans la conception et dans le processus d'extraction [7]. Sa concentration est un facteur clé dans l'étude de l'extraction du soluté par MLE. Elle peut affecter non seulement la stabilité de la membrane liquide, mais également la cinétique et l'efficacité (rupture après extraction) [8-10].

Des expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires déjà utilisées précédemment et pour divers niveaux de concentrations comprises entre 1 et 9 % (en masse) en span 80. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.6.

La figure montre qu'un meilleur rendement d'extraction a été obtenu pour une concentration en tensioactif égale à 3 % (en masse). Il est observé que pour une faible concentration en span 80 (1 %), la stabilité de l'émulsion a été affectée et a conduit à un mauvais rendement d'extraction. Puisque une quantité insuffisante de tensioactif n'arrive pas à recouvrir toute la phase interne à cause de l'adsorption inadéquate du tensioactif à l'interface phase aqueuse-phase organique [24], et le film interfacial sera plus fragile et moins résistant à l'agitation, ce

qui conduit à la rupture de l'émulsion et la diminution de l'efficacité d'extraction. D'autres auteurs [25,26] ont montré que la présence d'excès de molécules de tensioactif à l'interface organique-épuration engendre une grande occupation interfaciale, ce qui augmente la viscosité et la résistance à l'interface [55]. Cette augmentation ne favorise pas la cinétique d'extraction, entraînant une diminution de la capacité de diffusion des complexes dans la phase organique, ce qui réduit le coefficient de transfert de masse [27- 29]. Ainsi, une concentration de tensioactif dans la membrane liquide de 3% (en masse) a été choisie pour la suite des expériences.

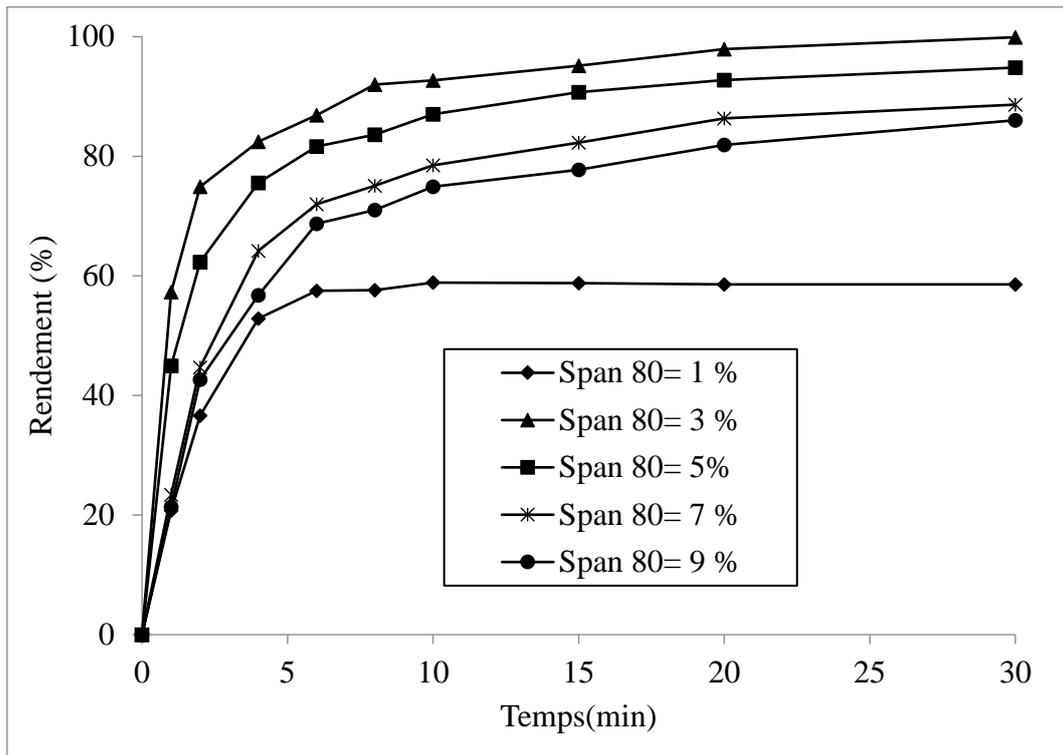


Figure III.6 : Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction de l'Eu (III).

#### II.5.1.5. Effet du pH de la phase d'alimentation

Le pH est un paramètre important dans le transport des ions par MLE en utilisant le cyanex 302 comme extractant cationique [38,54]. Son importance apparait dans la nature d'espèce métallique, présent dans la solution aqueuse, ainsi que le groupement fonctionnel de l'extractant. Le cyanex 302 est un acide organophosphinique, il libère les  $H^+$  pour transporter le soluté en formant un complexe « soluté-extractant » [39]. L'étude de l'influence du pH initial de la solution d'Eu (III) sur l'extraction par MLE est réalisée.

Les résultats sont représentés sur le figure III.7. On constate que, le rendement d'extraction des ions d'Eu (III) augmente avec l'augmentation du pH initial de la solution d'alimentation de 2 à

6,0. Nous n'avons observé que le meilleur transport d'Eu (III) est obtenu à pH naturel de la solution égal à 6,098.

Par la suite pour des valeurs de pH supérieures à 6 on remarque la formation d'un précipité blanc qui est due à la forme hydroxyde d'euporium ( $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ) (voir diagramme de spéciation des ions euporium).

Un pH égal à 6,098 a été choisi pour la suite de l'étude.

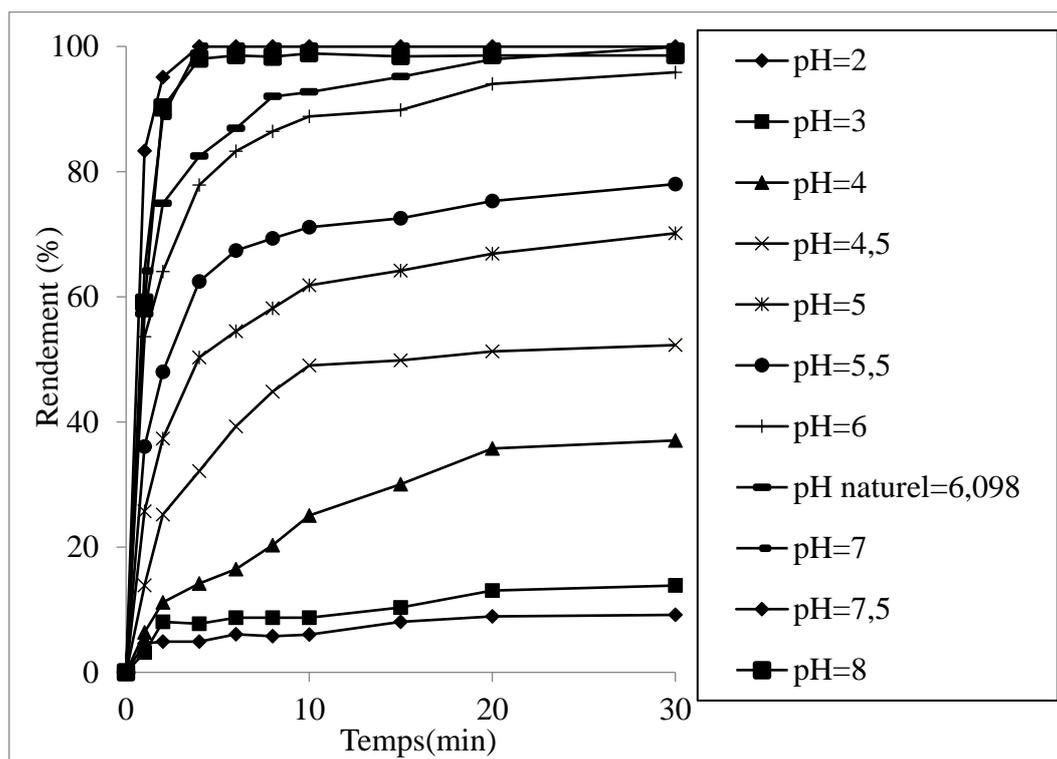


Figure III.7 : Effet du pH initial de la solution d'alimentation sur l'extraction d'Eu (III).

### III.5.1.6. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un facteur principal dans le transfert de matière du soluté dans le procédé de MLE [40]. Afin d'obtenir une vitesse d'agitation optimale pour l'extraction de l'Eu (III), nous avons essayé une gamme de vitesse comprise entre 100 et 400 tr/min. les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.8.

A partir de la Figure III.8, on remarque qu'avec l'augmentation de la vitesse d'agitation de 150 à 200 tr/min, l'efficacité d'extraction est nettement améliorée, surtout pendant les 10 premières minutes. Ceci est dû à l'augmentation du coefficient de transfert de matière à travers l'interface externe. Mais pour des vitesses comprises entre 300 à 400, la concentration d'Eu (III) résiduelle

dans la phase externe augmente car la vitesse de rupture de la MLE est plus rapide que la vitesse d'extraction d'Eu (III) [41].

L'Augmentation de la vitesse d'agitation au-dessus d'une valeur critique (300 tr/min) entraîne le cisaillement qui induit la rupture des gouttelettes fragiles de l'émulsion, donc affecte la stabilité de l'émulsion [16, 17,42].

De même qu'une grande vitesse avec un long temps de contact favorise le transport de grandes quantités d'eau vers la phase interne d'épuration et causant le gonflement et la rupture de l'émulsion [32,45]. Donc la vitesse devrait être optimale.

Une vitesse d'agitation de 200 tr/min a été recommandée comme la plus appropriée pour extraire l'Eu (III) par MLE.

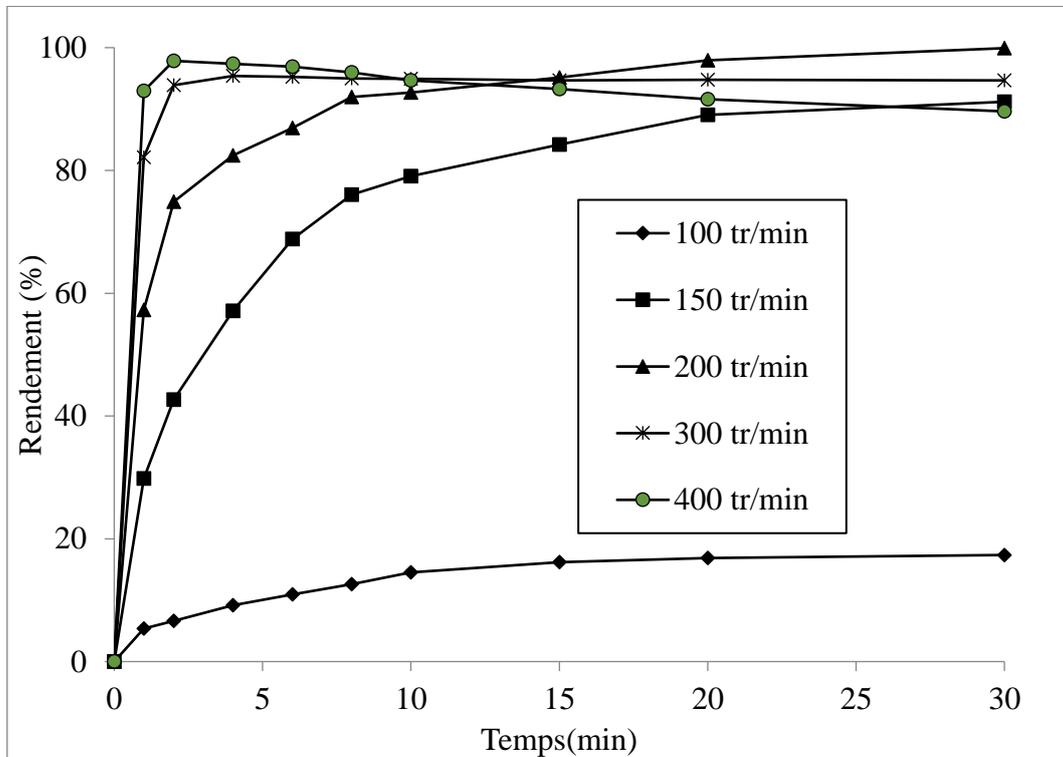


Figure III.8 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction de l'Eu (III).

### III.5.1.7. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membranaire

L'influence du rapport volumique de la phase interne sur la phase organique sur l'extraction de l'Eu (III) dans la gamme 1/2 à 2 a été étudiée dans les mêmes conditions opératoires déjà utilisées précédemment. Les résultats sont présentés sur la Figure III.9.

La diminution de ce rapport (A/O inférieur à 3/4) entraîne une diminution de la cinétique et du rendement d'extraction. Car, pour des faibles rapports volumiques ( $O/A < 3/4$ ), le volume de la phase organique dans l'émulsion est relativement élevé, ce qui entraîne une augmentation de

l'épaisseur de la membrane et de la viscosité de l'émulsion [43,44]. Ainsi, les faibles rapports impliquent une diminution du volume des agents de piégeage pour la réextraction du soluté [43].

Pour des rapports volumiques supérieurs à 1, une augmentation du volume de la phase aqueuse interne fait diminuer la cinétique et l'efficacité d'extraction. Ceci est dû à l'augmentation de la viscosité de l'émulsion et l'augmentation du diamètre des globules de l'émulsion [13].

Pour cela un rapport volumique égal à 1 a été retenu pour la suite de l'étude.

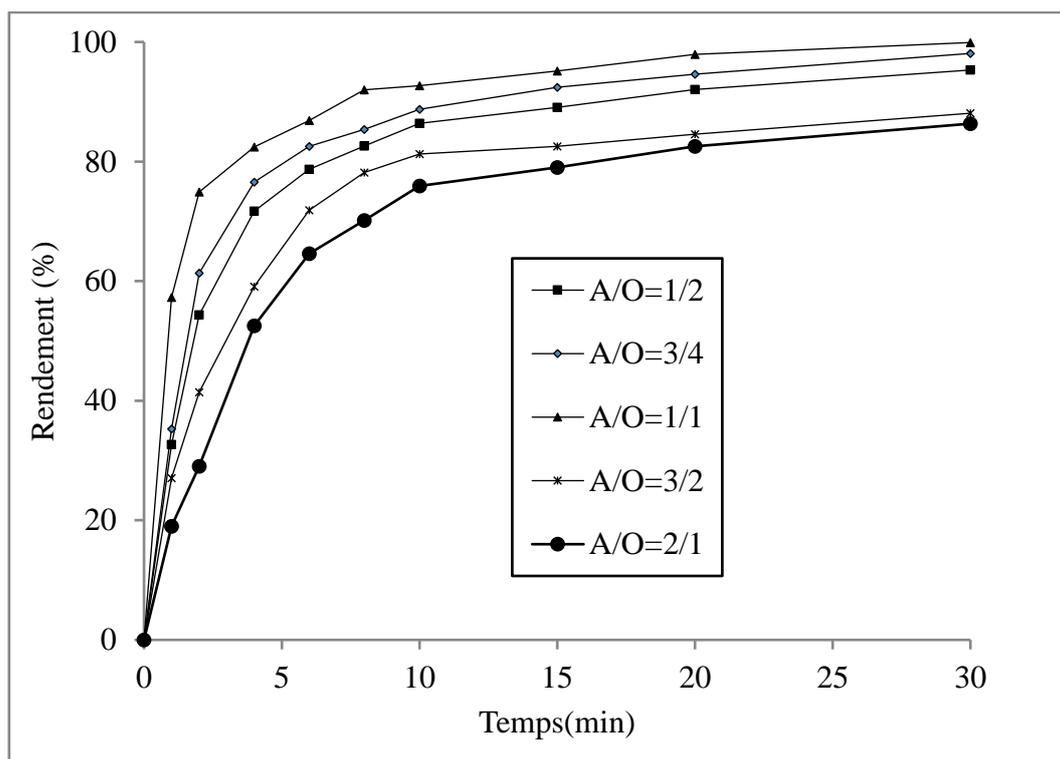


Figure III.9 : Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membranaire sur l'extraction de l'Eu (III).

### III.5.1.8. Effet du rapport volumique de traitement (émulsion/externe)

Le rapport de traitement est défini comme étant le rapport volumique de l'émulsion sur la phase d'alimentation à traiter [13]. Ce rapport joue un rôle important dans la détermination de l'efficacité de la séparation par MLE.

A partir de la figure III.10, on remarque que l'efficacité d'extraction de l'Eu (III) augmente avec l'accroissement du rapport volumique de 10/200 à 20/200. Ceci pourrait être dû à l'augmentation du nombre de globules d'émulsion disponibles par unité de volume de la phase externe [40,46], ce qui conduit à une grande surface de contact entre la phase aqueuse et les globules de l'émulsion entraînant un meilleur transfert du soluté vers la phase organique et

réduisant ainsi la concentration de l'Eu (III) en phase externe. Pour des rapports supérieurs à 20/200, la cinétique d'extraction est nettement améliorée et cela durant les premières minutes de temps de contact. D'un point de vue économique, un faible rapport volumique est recommandé pour avoir un meilleur volume d'émulsion par unité de volume de phase externe [43]. Pour cela, un rapport de traitement de 20/200 a été choisi pour la suite de l'étude.

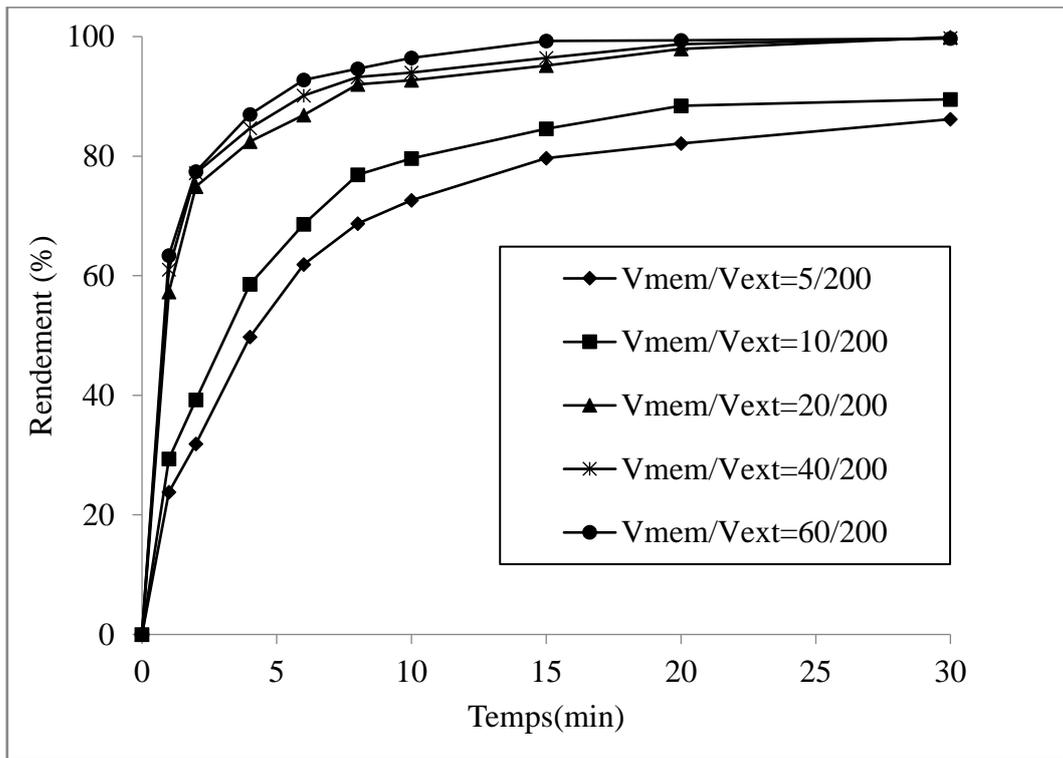


Figure III.10 : Effet du rapport traitement sur l'extraction de l'Eu (III).

### III.5.1.9. Effet du type de diluant

Le succès d'un système de MLE est basé non seulement sur la distribution du soluté à séparer entre les phases mais aussi sur la stabilité de la membrane et sur le mécanisme de transport du soluté [13].

La viscosité du diluant est un facteur déterminant de l'épaisseur et la perméabilité de la membrane. Il est connu que le diluant influence la performance de séparation de la MLE [40,43, 47]. L'effet du type de diluant organique dans la membrane sur l'extraction de l'Eu (III) a été étudié dans les mêmes conditions opératoires déjà utilisées précédemment. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure III.11.

Durant les 15 premières minutes, la cinétique et l'efficacité d'extraction sont dans l'ordre suivant : kérosène > hexane > heptane. D'après ces résultats, le kérosène semble le meilleur diluant. Pour les expériences suivantes, le kérosène est utilisé comme diluant.

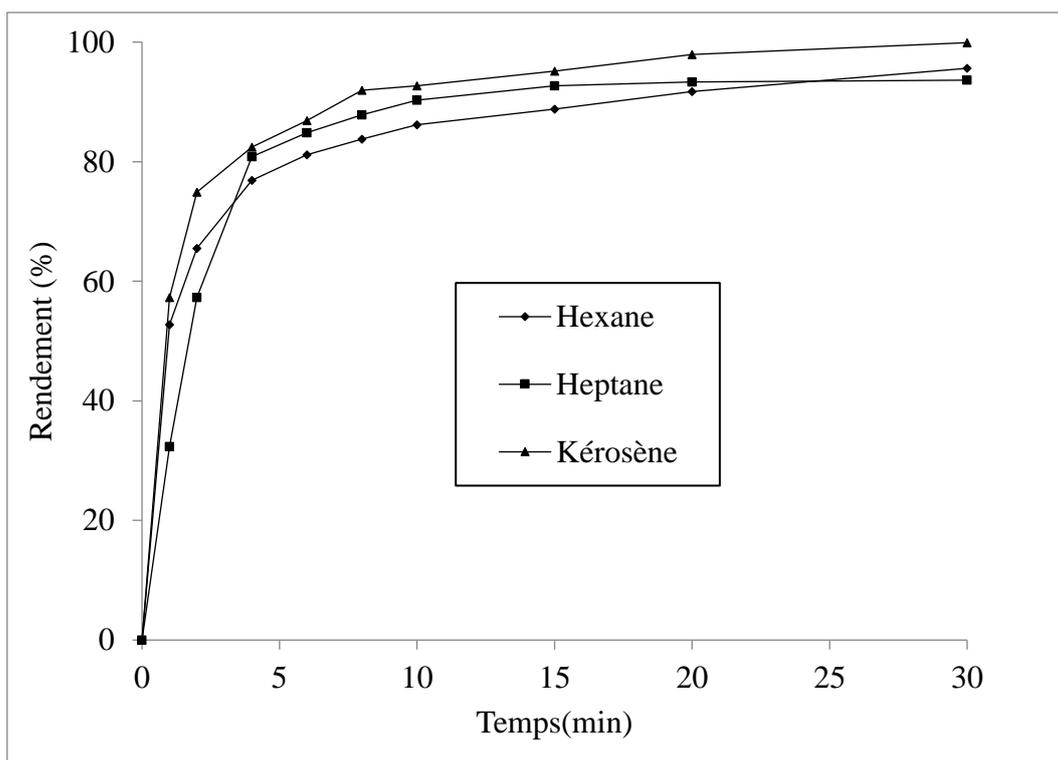


Figure III.11 : Effet du type de diluant sur l'extraction de l'Eu (III).

#### III.5.1.10. Effet du temps d'émulsification

Le temps d'émulsification influe sur la formation des gouttelettes d'épuration dispersées dans le globule d'émulsion, lors de la préparation de la phase émulsionnée. Elle affecte aussi la stabilité de la membrane et la vitesse de transfert dans le processus d'extraction par membrane liquide émulsionnée [16].

Pour cela, des expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment avec l'utilisation de la solution d'acide sulfurique à 0,5 N dans la phase interne, et en variant le temps d'émulsification de 1 à 9 minutes. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.12.

La figure montre que la cinétique et l'efficacité d'extraction augmentent avec l'augmentation du temps d'émulsification jusqu'à 5 minutes, au-delà de ce temps elles diminuent. Puisque les faibles temps d'émulsification (< 5 min) favorise un faible cisaillement de l'émulsion et conduit à la formation de grandes gouttelettes, ce qui favorise leurs coagulation (coalescence) et conduit à la déstabilisation de l'émulsion. Par contre, une durée élevée d'émulsification entraîne un fort cisaillement, ce qui affecte la stabilité de la membrane [16,35, 48] et diminue l'efficacité d'extraction. Un temps d'émulsification égale à 5 min donne une meilleure cinétique et efficacité d'extraction, pour cela on a choisi ce temps pour la suite de l'étude.

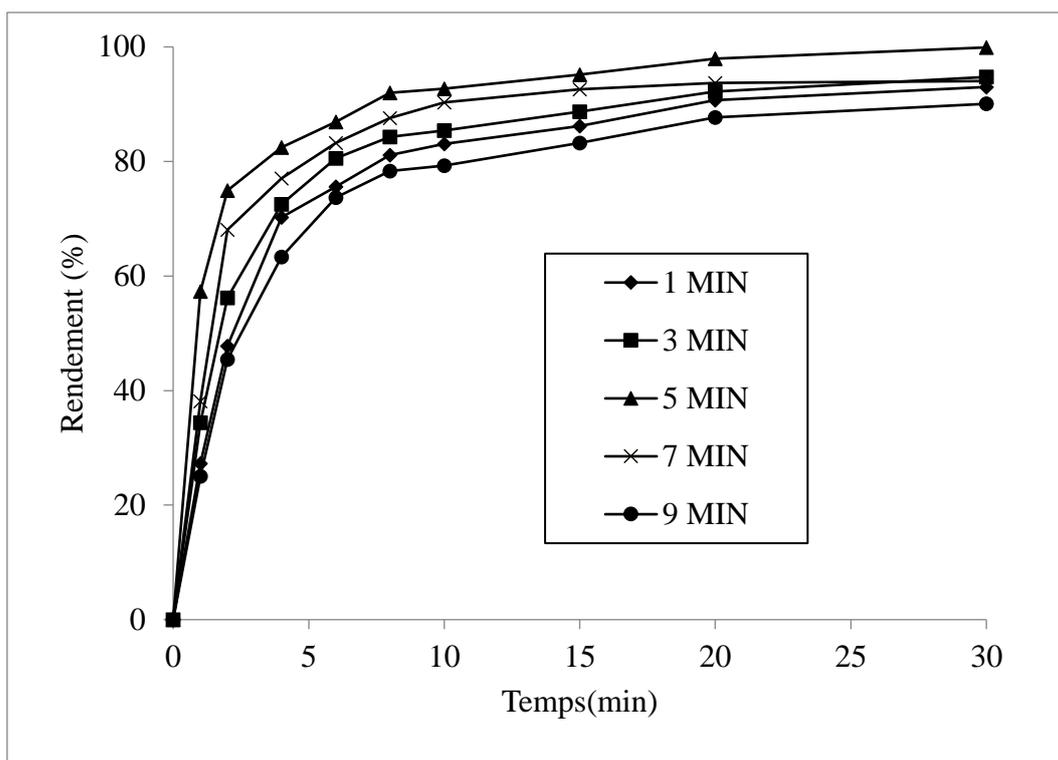


Figure III.12 : Effet du temps d'émulsification sur l'extraction de l'Eu (III).

### III.5.1.11. Effet de la concentration initiale de l'euporium (III)

Pour étudier l'influence de la concentration du soluté dans la phase d'alimentation sur l'efficacité d'extraction de l'Eu (III), la concentration initiale de l'Eu (III) a été variée de 2,31 à 231,55 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.13.

L'efficacité d'enlèvement est meilleure pour des concentrations en Eu (III) comprise entre 2,31 et 92,63 mg/L.

Les résultats obtenus montrent que la cinétique et le rendement d'extraction augmentent avec la diminution de la concentration initiale d'Eu (III) en phase externe. Ceci est en accord avec les travaux de recherche déjà entamés [49, 50, 51]. Cela montre aussi que le procédé de membrane liquide émulsionnée est efficace pour les solutions diluées.

Pour des concentrations en Eu (III) au-delà de 92,63 mg/L, l'efficacité d'extraction diminue. La saturation des gouttelettes de la phase interne, dans la région périphérique des globules d'émulsion, est atteinte plus rapidement lorsque la concentration de la phase externe est élevée [13]. Ceci suggère que la résistance de transfert de masse dans le globule d'émulsion sera importante [36, 52, 53].

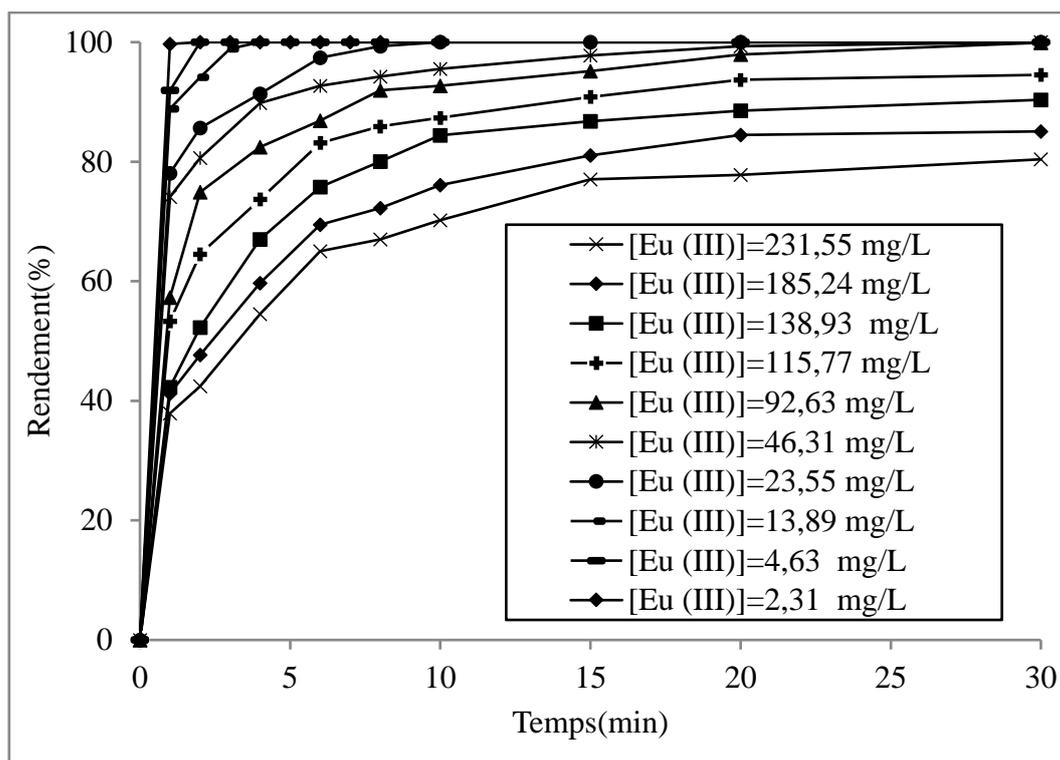


Figure III.13 : Effet de la concentration initiale de l'Eu (III) sur l'efficacité d'extraction.

### III.5.1.12.Effet de la matrice réelle

Dans le but d'étudier l'effet de la matrice réelle sur l'extraction de l'Eu (III), ce dernier a été solubilisé dans l'eau minérale et l'eau de mer. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions mentionnées précédemment. Les résultats sont présentés sur la Figure III.14.

Cette figure montre que l'efficacité et la cinétique d'extraction d'Eu (III) obtenue par la dissolution de l'Eu (III) dans l'eau distillée sont légèrement supérieures à celles obtenues dans l'eau minérale et l'eau de mer et qu'il n'y a pas une différence remarquable. La cinétique d'extraction a pris la tendance suivante : eau distillée > eau minérale > eau de mer.

Ceci montre que le procédé d'extraction par MLE présente un avantage très important car on peut l'utiliser pour l'élimination d'Eu (III) même à partir des matrices complexes comme les eaux minérales et l'eau de mer ; ce qui est très intéressant.

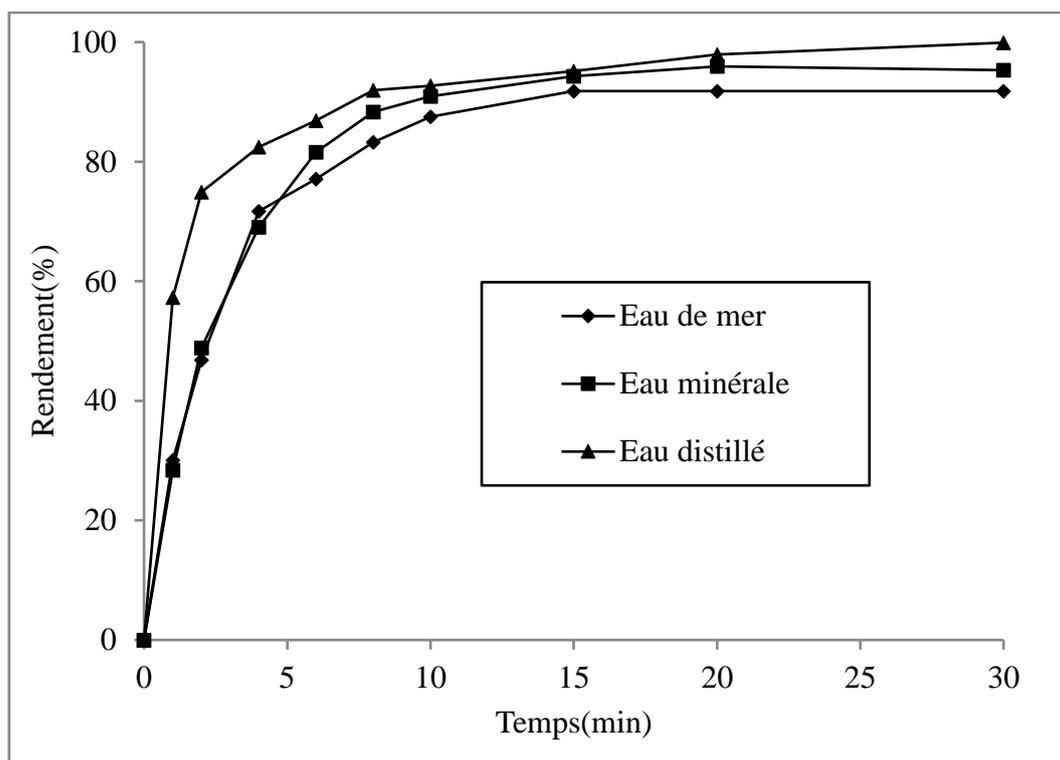


Figure III.14 : Effet de la matrice réelle sur la cinétique d'extraction de l'Eu (III).

### III.5.1.13. Effet de la présence de sel ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) en phase externe

Dans l'eau, le sel est présent dans une gamme de concentration très étendue dépendant de la source et de la qualité de l'eau. Pour examiner l'effet de sel (force ionique) sur l'extraction d'Eu(III), les solutions aqueuses de la phase externe (dans les mêmes conditions mentionnées précédemment) ont été préparées à différentes concentrations en sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Les concentrations en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ont été variées de 0 à 40 g/L. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III.15.

On remarque que la cinétique et l'efficacité d'enlèvement d'Eu (III) sont affectées par la présence du sel. Pour des concentrations élevées en sulfate de sodium dans la phase aqueuse externe ( $>0,5$  g/L), l'efficacité d'extraction diminue graduellement.

Pour des concentrations élevées en sel, les globules de l'émulsion ont de grandes tailles dans tout le volume de la solution aqueuse externe, d'où la diminution de l'aire interfaciale et, par conséquent, la diminution du rendement d'extraction.

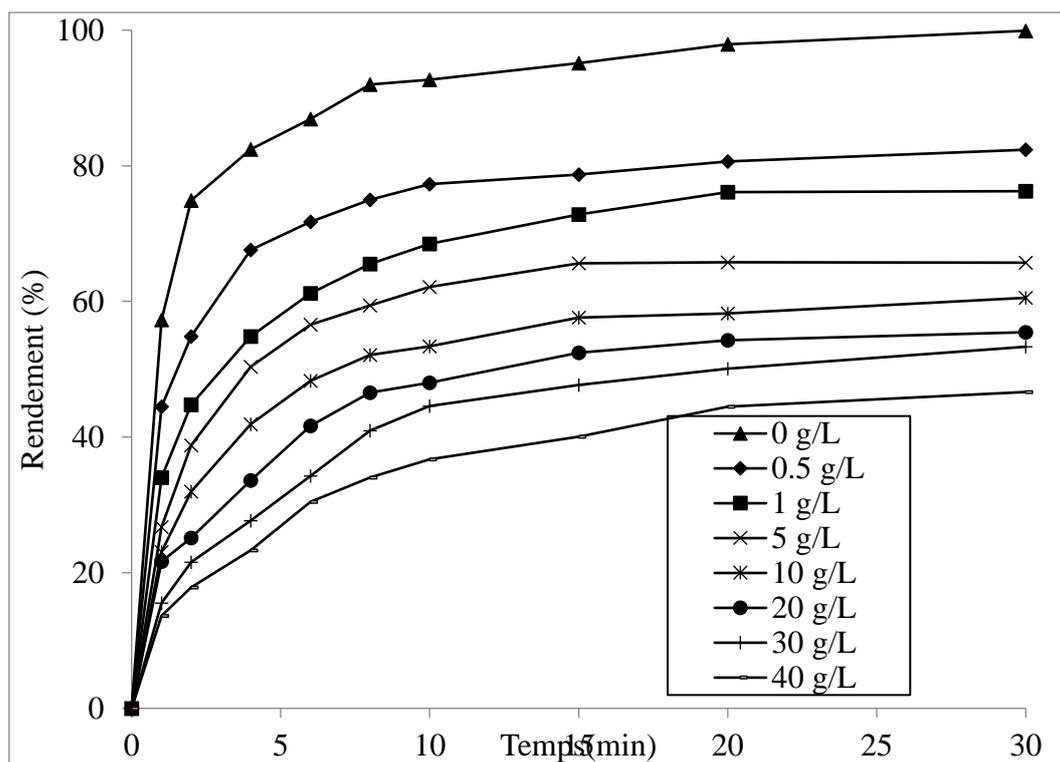


Figure III.15. Effet de la présence de sel ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sur la cinétique l'extraction d'Eu (III).

### III.5.1.14. Etude de la dés extraction

#### III.5.1.14.1. Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de dés extraction

Après l'extraction d'Eu (III) à partir d'une solution d'alimentation de 92,63 mg/L dans les conditions optimisées, la double émulsion (E/H/E) est décantée dans une ampoule pour séparer l'émulsion de la phase externe par différence de densité. La désémulsification chimique de l'émulsion épuisée est réalisée par l'ajout de 5mL de tert-butanol (2-méthyl-2- propanol).

Après la désémulsification, la membrane liquide est récupérée et la phase interne chargée en Eu (III) est analysée pour déterminer l'efficacité de piégeage des molécules d'Eu(III) dans cette phase. L'efficacité de piégeage d'Eu (III) dans la phase aqueuse interne est calculée par l'équation (III.2) établie à partir d'un bilan de matière :

$$\text{Efficacité de dés extraction (\%)} = [C_{f \text{ int}} \times V_{f \text{ int}} / (C_{o \text{ ext}} \times V_{o \text{ ext}} - C_{f \text{ ext}} \times V_{f \text{ ext}})] \times 100 \quad (\text{III.2})$$

Avec :

$C_{o \text{ ext}}$ : Concentration initiale d'Eu(III) dans la phase externe.

$C_{f \text{ int}}$ : Concentration finale d'Eu(III) dans la phase interne.

$C_{f \text{ ext}}$ : Concentration finale d'Eu(III) dans la phase externe.

$V_{o \text{ ext}}$ : Volume initial de la phase externe.

$V_{f \text{ ext}}$ : Volume initial de la phase interne.

$V_{f \text{ int}}$ : Volume final de la phase externe.

La concentration de l'acide sulfurique dans la phase interne est un paramètre décisif de la stabilité de l'émulsion E/H et de l'efficacité de piégeage d'Eu (III). Pour améliorer la régénération de la membrane et la concentration du soluté dans la phase interne, l'influence de la concentration d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur l'efficacité de dés extraction d'Eu (III) a été étudiée.

L'effet de la concentration d'acide sulfurique dans la phase interne sur l'efficacité de dés extraction est illustré sur la Figure III.16.

L'efficacité de dés extraction augmente avec l'augmentation de la concentration d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  jusqu'à 0,5 N. Pour des faibles concentrations ( $<0,5\text{N}$ ), la quantité d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  est insuffisante pour piéger toutes les molécules d'Eu (III) extraites. Tandis qu'à des concentrations élevées ( $>0,5\text{N}$ ) d'acide sulfurique, la perte de volume de la phase interne due à la rupture de l'émulsion est responsable de la diminution de l'efficacité de piégeage d'Eu (III) dans la phase interne. Ainsi, la meilleure concentration de la phase aqueuse interne en acide sulfurique est 0,5 N. Cette concentration conduit à une excellente stabilité de l'émulsion et une très bonne efficacité de dés extraction dont le rendement de dés extraction est égal à 90,19 %.

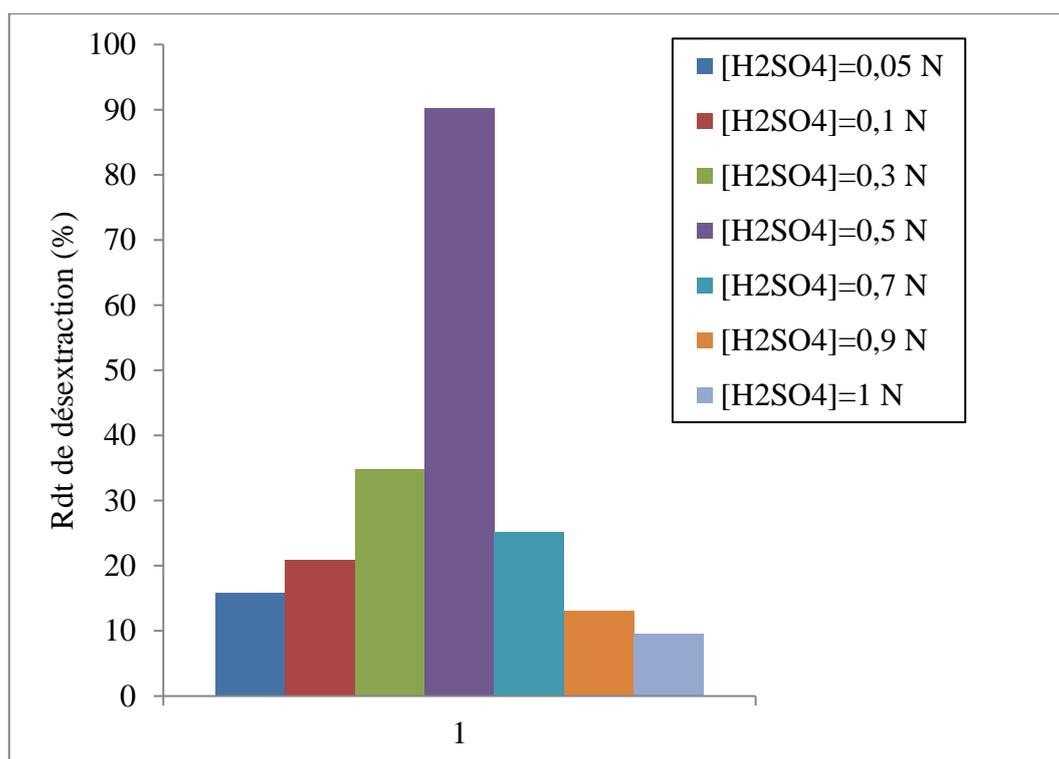


Figure III.16 : Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de dés extraction d'Eu(III).

### **III.6.Conclusion**

Il a été démontré au cours de ce chapitre que l'élimination d'Eu (III) , ainsi que sa concentration dans une phase aqueuse de petit volume est possible par l'application du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée. Les principaux résultats générés dans ce chapitre sont les suivants :

- Les conditions expérimentales conduisant à une excellente efficacité d'extraction sont: temps d'émulsification: 5 min; vitesse d'agitation: 200 tr/min; concentration du span 80: 3% (en masse);concentration de l'extractant :0,3 % (en masse) rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase organique: 1; concentration de la phase interne (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 0,5N; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/200; diluant: kérosène.
- L'émulsion E/H préparée est capable d'extraire la totalité des molécules d'Eu(III) (**rendement 100%**) présentes dans la phase aqueuse externe pendant un temps de contact de 30 minutes.
- La présence de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans la phase d'alimentation a un effet négatif sur la cinétique et l'efficacité d'extraction d'Eu(III) même à de faible concentration.
- La meilleure concentration en acide sulfurique dans la phase interne conduisant à une très bonne efficacité de désextraction d'Eu(III) (90,19 %) et une excellente stabilité de l'émulsion est de 0,5N.
- La technique d'extraction par MLE est une méthode très intéressante pour le traitement des eaux usées contaminées par l'Eu(III) dans une gamme de concentration comprise entre 2,31et 92,63.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Fuller EJ, Li NN, Extraction of chromium and zinc from cooling tower blowdown by liquid membranes, *Journal of membrane science*, 18 (1984): 251–271.
- [2] Zhang R, Design of a liquid membrane system for extracting rare earths, *Journal of Membrane Science*, 51(1990): 249–258.
- [3] Jiang C.Y, Yu J.H , Yongjun Z, A study on the mass transfer mechanism of europium ion through liquid surfactant membranes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry. (China)*, 3 (1982): 225.
- [4] Teramoto M, Sakuramoto T, Koyama T, Matsuyama H , Miyake Y, Extraction of lanthanoids by liquid surfactant membranes, *Science Technology*, 3 (1986): 229.
- [5] Matsuyama T, Okamoto, Miyake Y , Teramoto M, Extraction mechanism of rare earth metals in the presence of diethylenetriaminepentaacetic acid in aqueous phase, *Journal of Chemistry, Japon*, 22 (1989): 627.
- [6] Jiang C, Yu J, Yongjun Z, A study on the mass transfer mechanism of europium ion through liquid surfactant membrane, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry (China)*. 3 (1983): 225.
- [7] Xingrong L, Xiujuan Z ,Simplified model for extraction of rare–earth ions using emulsion liquid membrane, *Journal of Membrane Science*, 128 (1997) :223–229.
- [8] Kutou T , Ouba Y, The method of separating matter by liquid membrane, *Jpn. Patent* 53–137080.
- [9] Hirai T, Komasaawa I, Extraction and separation of rare–earth elements by tri–n–octylmethylammonium nitrate and ~– diketone using water–soluble complexing agent, *Journal of Chemistry. Japon*. 24 (1991): 731.
- [10] Brown P.R, Izatt R.M, Christensen J.J, Lamb J.D, Transport of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{H}_2\text{O}\&\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}$  liquid membrane system containing the macrocyclic polyether 18–crown–6, *Journal of Membrane Science*, 13 (1983): 85.
- [11] Danesi P.R, Horwitz E.P, Rickert P, Transport of  $\text{Eu}^{3+}$  through a bis(2–ethylhexyl) phosphoric acid, n–dodecane solid supported liquid membrane, *Science Technology*, 17 (1982): 1183.
- [12] J.UHROVČÍK, M.GYEVÁTHOVÁ, J.LESNÝ, possibility of the spectrophotometric determination of europium by means of arsenazo III , *Nova Biotechnologica et Chimica* 12(2013): 2.
- [13] DAAS A, Elimination de perturbateur endocrinien, produits pharmaceutique et colorant en milieu aqueux par une technique d'extraction avancée, thèse de doctorat, Université Annaba (2014).
- [14] Park H.J, Chung T.S, Removal of phenol from aqueous solution by liquid Emulsion membrane: *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20 (2003): 731–735.

- [15]Luana J, Plaisier A, Study on treatment of wastewater containing nitrophenol compounds by liquid membrane process, *Journal of Membrane Science*. 229 (2004): 235–239.
- [16]Kumbasar R. A, Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant: *Journal of Hazardous Materials*.167 (2009):1141–1147.
- [17]Chaouchi S, Hamdaoui O, Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat 336 as extractant : *Separation and Purification Technology* .129 (2014): 32–40.
- [18]Gu Z, Ho W.S, Li N.N, Emulsion liquid membrane: design considerations, *Membrane hand book*, New york (1992): 656–700.
- [19]Kumbasar R.A, Selective transport of cobalt (II) from ammoniacal solutions containing cobalt (II) and nickel (II) by emulsion liquid membranes using 8–hydroxyquinoline, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012): 145–151.
- [20]Chiha M, Hamdaoui O , Ahmedchekkat F, Pétrier C, Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper (II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process, *Ultrasonics Sonochemistry* ,17(2010): 318–325.
- [21]Gasser M.S, El–Hefny N.E, Daoud J.A, Extraction of Co(II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane,*Journal of Hazardous Material*, 151 (2008): 610–615.
- [22]Chiha M, Samar M.H, Hamdaoui O, Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM) ,*Desalination* ,194 (2006) :69–80.
- [23] N. Othman, H. Mat, M. Goto, Separation of silver from photographic wastes by emulsion liquid membrane system,*Journal of Membrane Science* ,282 (2006): 171–177.
- [24]Kiani S, Mousavi S.M, Ultrasound assisted preparation of water in oil emulsions and their application in arsenic (V) removal from water in an emulsion liquid membrane process, *Ultrasonics Sonochemistry* ,20 (2013): 373–377.
- [25]Kargari A, Kaghazchi T, Soleimani M, Role of emulsifier in the extraction of gold (III) ions from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane technique, *Desalination*, 162 (2004): 237–247.
- [26]Reis M.T, Carvalho J.M.R, Modelling of zinc extraction from sulphate solutions with bis(2–ethylhexyl)thiophosphoric acid by emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science*,237 (2004): 97–107.
- [27]Chakravarti A.K, Chowdhury S.B, Mukherjee D.C, Liquid membrane multiple emulsion process of separation of copper(II) from waste waters, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 166 (2000) ,7–25.
- [28]Kumbasar R.A, Cobalt–nickel separation from acidic thiocyanate leach solutions by emulsion liquid membranes (ELMs) using TOPO as carrier, *Separation and Purification Technology*, 68 (2009): 208–215.

- [29]Kumbasar R, Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant. *Journal Hazardous Material*, 167 (2009): 1141– 1147.
- [30]Mokhtari B, Pourabdollah K, Inclusion desalination of alkali metal cations by emulsion liquid membranes and nano-baskets of p-tert-calix[4]arene bearing di-[N- (X)sulfonyl carboxamide] and di-(1-propoxy) in para-cone conformation, *Desalination*, 292(2012):1–8.
- [31]Fouad E.A, Bart H.Y, Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber Contactor, *Journal of Membrane Science*, 307(2008): 156–168.
- [32]Kankekar P.S, Wagh S.J, Mahajani V.V, Process intensification in extraction by liquid emulsion membrane (LEM) process: A case study: enrichment of ruthenium from lean aqueous solution, *Chemical Engineering and Processing* ,49 (2010): 441–448.
- [33]Liang P, Liming W, Guoqiang Y, Separation of Eu(III) with Supported Dispersion Liquid Membrane System containing D2EHPA as carrier and HNO<sub>3</sub> solution as stripping solution. *J. Rare Earth*, 29 (2011):7–14.
- [34]Kumbasar R. A., Extraction and concentration study of cadmium from zinc plant leach solutions by emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant, *Hydrometallurgy*, 95 (2009): 290–296.
- [35]Ahmad A.L, Kusumastuti A, Derek C.J.C, Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization, *Journal of Chemical Engineering*, 171(2011) :870–882.
- [36]Benyahia N, Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé, thèse de doctorat, université Tlemcen (2015).
- [37]Yadaw A.A, Khopkar S M, Liquid-liquid extraction of lead (II) with tributyl phosphate, *Talanta* ,18 (1971): 833.
- [38]Sengupta B, Bhakhar M.S, Sengupta R, Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I, *Hydrometallurgy* ,89 (2007): 311– 318.
- [39]Belkhouche N, Didi M.A, Villemin D, Separation of nickel and copper by solvent extraction using di-2-ethylhexylphosphoric acid-based synergistic mixture, *Solvent Extracion Ion Exchange*, 23(2005) : 677–693.
- [40]Boukaous N , Extraction du Colorant Noir Bleu Naphtol et du médicament Ibuprofène en milieu Aqueux par Membrane Liquide Emulsionnée,mémoire de magister, Université Annaba (2014).
- [41]Park Y, Skelland A.H.P, Forney L.J, Kim J.H, Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process, *Water research*, 40(2006): 1763–1772.
- [42]Kulkarni PS, Mahajani VV, Application of liquid emulsion membrane (LEM) process for enrichment of molybdenum from aqueous solutions, *Journal of Membrane Science* ,135 (2012): 201–123.

- [43]Dâas A, Hamdaoui O, Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs ibuprofen and ketoprofen from water by emulsion liquid membrane, *Environmental Science and Pollution Research*, 21(2014): 2154–2164.
- [44]Das C, Rungta M, Arya G, S. Das Gupta , Removal of dyes and their mixtures from aqueous solution using liquid emulsion membrane, *Journal of Hazardous Materials*,159 (2008): 365–371.
- [45]Matsumiya H, Kageyama T, Hiraide M, Multielement preconcentration of trace heavy metals in seawater with an emulsion containing 8-quinolinol for graphite-furnace atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta* ,507 (2004): 205–209.
- [46]Reis M.T.A, Freitas O.M.F, Ferreira L.M, Carvalho J.M.R, Extraction of 2-(4-hydroxyphenyl)ethanol from aqueous solution by emulsion liquid membranes, *Journal of Membrane Science* ,269 (2006): 161–170.
- [47]Chanukya B.S, Rastogi N. K, Extraction of alcohol from wine and color extracts using liquid emulsion membrane, *Separation and Purification Technology* ,105 (2013): 41–47.
- [48]Dâas A, Hamdaoui O,Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials* .178 (2010): 973–981.
- [49]Bahloul L, Samar M.E.H, Extraction par membrane liquide émulsionnée des colorants cationiques bleu de méthylène et méthyle violet en phase aqueuse, *Mémoire de Magister, Université Annaba* (2007).
- [50]Venkatesan S, M Sheriffa , Begum K.M, Emulsion liquid membrane pertraction of benzimidazole using a room temperature ionic (RTIL) carrier, *Journal of Chemical Engineering* (2008).
- [51]Kaghazchia T. Kargaria A., Yegania R. Zareb A. Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier, *Journal of Desalination*, 190(2006):161–171.
- [52]Alaguraj M, Palanivelu K, Velan M, Removal of Cu (II) using emulsion liquid membrane, *Journal of Chemistry Technology*, 1 (2009): 722–726.
- [53]Reis M.T.A, Freitas O.M.F, Agarwal S, Ferreira L.M, Ismael R.C, R.Machado, Carvalho, J.M.R, Removal of phenols from aqueous solutions by emulsion liquid membranes, *Journal Hazardous Material*, 192 (2011) :986– 994.
- [54]Bouchakour Z, transport facilité des cations  $Zn^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  à travers une membrane liquide supporté(MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP), *mémoire de magister* (2011).
- [55]Ng Y.S, Jayakumar N.S, Hashim M.A, Performance Evaluation of Organic Emulsion Liquid Membrane on Phenol Removal. *Journal Hazardous Material*, 184 (2010): 255–260.

*Chapitre IV : Extraction Du Néodymium (III)*  
*Par Membrane Liquide Emulsionnée*

---

**CHAPITRE IV**  
**EXTRACTION DU NÉODYMIUM (III) PAR MEMBRANE LIQUIDE**  
**EMULSIONNEE**

**IV.1.Introduction**

Les éléments des terres rares sont également connus comme la vitamine de l'industrie métallurgique [1]. Les terres rares peuvent être utilisées pour fabriquer des alliages pyrophoriques, les matériaux magnétiques permanents, les matières colorantes, les matériaux supraconducteurs, les matériaux luminescents et des engrais oligo-élément. Par conséquent, les métaux de terres rares ont non seulement été largement utilisés dans l'industrie pétrochimique, la céramique de verre, les matériaux fluorescents, les matériaux électroniques, dans la médecine et l'agriculture, mais aussi progressivement pénétrés dans de nombreux domaines de la science et de la technologie moderne [2-6]. Les terres rares correspondent donc à une importante ressource stratégique.

De plus en plus utilisées dans de nouvelles technologies, les terres rares sont principalement obtenues par des procédés extrêmement polluants. Ces métaux sont difficilement substituables.

La terre rare modèle qu'on a choisi est le néodymium (III), toutefois, le néodyme n'est pas un élément sans risque car, la poussière de métal néodyme est explosive. Les composés en néodyme auraient des niveaux modérés de toxicité. La poussière et les sels de néodyme sont susceptibles de causer une irritation des yeux, et la respiration de la poussière peut causer l'obstruction des poumons, et des dommages au foie. Il agit aussi comme un anticoagulant aussi bien dans le flux sanguin. On pourrait encore parler des cas de cancer surabondants, des cas d'ostéoporoses, des enfants qui naissent avec des malformations osseuses .Ce désastre environnemental, est le prix à payer pour produire du néodyme.

Le procédé de séparation par membrane liquide émulsionnée (MLE) est un nouveau procédé membranaire basé sur l'extraction liquide-liquide. Cette technique est principalement utilisée pour l'élimination, la récupération et la concentration de divers polluants ou des solutés de valeur, solubles dans des solutions aqueuses et surtout lorsque le soluté à séparer est présent à faibles concentrations [11].

L'extraction par membrane liquide des métaux des terres rare se caractérise par sa cinétique d'extraction rapide, excellent rapport d'enrichissement, sa faible consommation de réactif et son faible coût d'exploitation ce qui rend cette technique très utilisable dans l'industrie

[7]. Quelques travaux ont été publiés sur l'extraction liquide-liquide et par membrane liquide de Nd (III) [8-10].

Ce chapitre a pour objectif l'étude de l'extraction du Nd (III) par membrane liquide émulsionnée. Les effets des paramètres opératoires tels que la concentration et le type d'acide dans la phase interne, la concentration du tensioactif, la vitesse d'agitation, les rapports volumiques de la phase interne sur la phase organique et de l'émulsion sur la phase externe, la concentration initiale du Nd (III) dans la phase à traiter, le type de diluant et la force ionique sur la performance d'extraction du Nd (III) sont étudiés et discutés. L'effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de désextraction des molécules de néodyme dans la phase interne est aussi examiné.

## **IV.2. Réactifs et méthodes**

### **IV.2.1. Réactifs**

Tous les produits chimiques, utilisés dans l'extraction du Nd (III) par MLE, sont de catégorie analytique pour laboratoire. La membrane liquide est formée d'un tensioactif, d'un extractant et d'un diluant.

- Le tensioactif utilisé est le sorbitane monooléate (span 80) marque Aldrich. Les diluants organiques testés sont le n-hexane (97%, Prolabo), le n-heptane (95%, Reidel-de Haën) et le kérosène (Fluka). Les acides et les bases achetés de Biochem-Chemopharma sont : l'acide sulfurique (96-98%), l'acide perchlorique (70-72%). L'acide chlorhydrique (37,5%) est fourni par Cheminova. Le chlorure de sodium (99%) est fourni par sigma aldrich , le nitrate de potassium est fourni par Biochem-Chemiopharma, le tertbutanol (99,5%, méthyl-2 propanol-2).
- **L'acide bis (2-éthyle hexyl) phosphorique (D2EHPA)** est utilisé comme extractant du soluté. Il appartient à la famille des extractants acides (ou échangeurs d'ions), c'est un liquide incolore et visqueux, sa formule chimique est présentée sur la figure IV.1. Le D2EHPA est doté de diverses propriétés avantageuses comme ; la stabilité chimique, la faible solubilité dans les solutions aqueuses, les bonnes caractéristiques de stripping et sa grande souplesse dans l'extraction de divers métaux. Il est un excellent transporteur car une petite quantité de D2EHPA extrait une grande quantité de soluté.

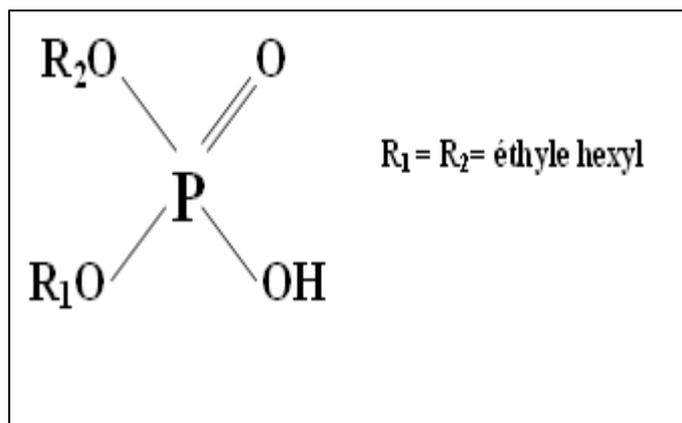


Figure IV.1 : Formule chimique du D2EHPA.

- **Le nitrate de néodymium hexahydrate** 99,9 % de forme cristalline, de marque Sigma-Aldrich, de formule chimique  $N_3NdO_9 \cdot 6H_2O$  et de masse molaire 438,35 g/mole. La structure moléculaire du nitrate de néodymium est montrée dans la Figure IV.2.

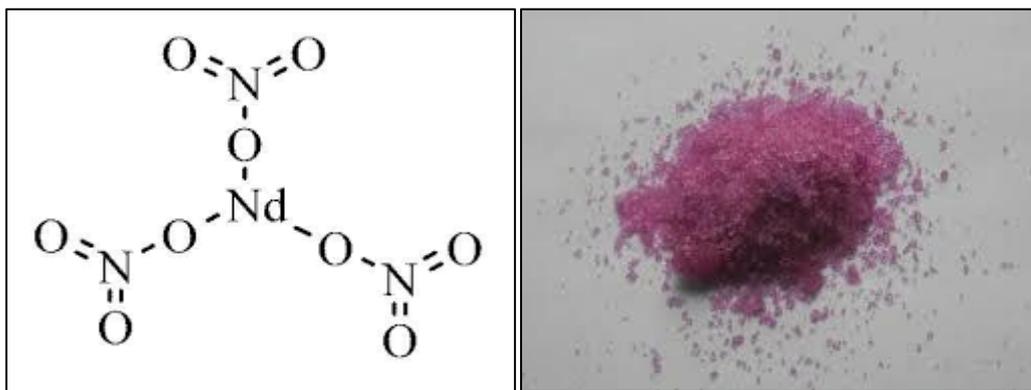


Figure IV.2 : Structure chimique du nitrate de néodymium.

## IV.2.2. Méthodes

### IV.2.2.1. Préparation de l'émulsion

Les acides choisis comme phase interne sont  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  ou  $HClO_4$ . La phase organique utilisée a été obtenue par la dissolution des quantités adéquates de tensioactif (span 80), d'un extractant (D2EHPA) dans le kérosène (ou l'heptane, ou l'hexane) sous une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique. L'émulsion E/H est préparée par l'agitation d'un volume de la phase aqueuse interne avec un autre volume de la phase organique à une très grande vitesse à l'aide de l'homogénéisateur du type rotor-stator ULTRA-TURRAX T8 pendant un temps fixe. Les rapports volumiques de la phase interne sur la phase membrane choisis varient de 1/2 à 2/1.

#### IV.2.2.2. Méthode d'analyse

Le prélèvement d'échantillons pour le suivi du traitement en cours a été effectué par pipetage d'une certaine quantité de solution pendant des intervalles de temps bien définis. La mesure de la concentration du soluté au cours de l'extraction a été réalisée dans des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (JENWAY) à une longueur d'onde spécifique au complexe Nd (III) -arsenazo (III) (655 nm) dont l'arsenazo (III) est le complexant.

Une solution de 50 mL d'arsenazo (III) à  $10^{-3}$ M a été préalablement préparée, 100  $\mu$ L de cette solution a été ajoutée au 100  $\mu$ L de chaque prélèvement des solutions de nitrate de Nd (III) à analyser suivie d'une dilution (solution tampon) jusqu'à un volume total de 2 ml à pH = 3 (mélange acide chlorhydrique et chlorure de sodium) [12]. Pour la référence, on introduit dans un tube à essais les mêmes solutions d'arsenazo (III) et le tampon mais en remplaçant la solution du Nd (III) par de l'eau distillée. Le mélange est de couleur bleu et qui absorbe dans le domaine visible à  $\lambda_{\max} = 655$  nm.

Le spectre représentant l'absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde est montré sur la Figure (IV.3) suivante.

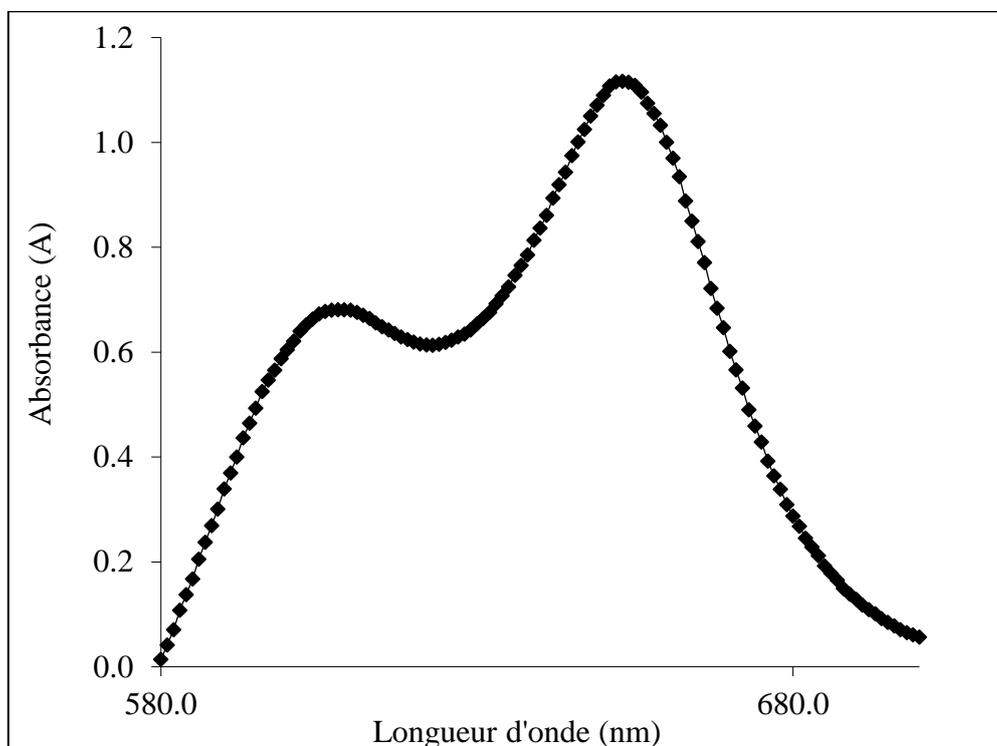


Figure IV.3 : L'absorbance du Nd (III) en fonction de la longueur d'onde.

### **IV.3. Extraction et désextraction du néodymium (III)**

Le système émulsionné de 3 phases [(E/H)/E] est dispersé par agitation mécanique. Un volume de l'émulsion préparée sera ensuite ajouté à un volume de 300 ml de phase aqueuse externe (solution du Nd (III)). L'agitateur mécanique est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°, de 5 cm de diamètre. Le tout est agité pour disperser les globules d'émulsion dans la phase externe et afin de maintenir la double émulsion (E/H/E).

L'effet de chaque paramètre sur l'efficacité d'extraction de Nd (III) est évalué en présentant le rapport  $C_t/C_0$  en fonction du temps ou :

$C_0$  : la concentration initiale du Nd (III) dans la phase externe (mg/L).

$C_t$  : la concentration du Nd (III) dans la phase externe à l'instant t (mg/L).

### **IV.4. Résultats et discussion**

Les effets des différents paramètres opératoires sont étudiés et déterminés.

#### **IV.4.1. Effet de la concentration de la phase interne**

L'effet de la concentration en acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) dans la phase de piégeage sur l'extraction du Nd (III) est examiné pour différentes concentrations allant de 0,1 à 1 N.

Les résultats présentés sur la figure montrent que le meilleur rendement d'élimination est obtenu pour une concentration de 0,5 N. Pour des faibles concentrations (<0,5 N), la quantité de l'agent de piégeage est insuffisante pour réagir avec les molécules de Nd (III) qui sont regroupés dans la phase membrane, ce qui entraîne une saturation et ralentie le processus d'extraction.

Mais, lorsque la concentration de  $H_2SO_4$  est augmentée de 0,5 à 1 N, l'efficacité d'extraction diminue. L'augmentation de la quantité d'acide dans la phase interne fait diminuer la différence de densité et augmente la viscosité de l'émulsion [11], ce qui réduit partiellement ses propriétés tensioactives, et par conséquent, déstabilise l'émulsion [14].

En conclusion, une concentration de  $H_2SO_4$  de 0,5 N dans la phase interne de piégeage, conduit à une faible rupture de l'émulsion avec une efficacité d'enlèvement maximale, est sélectionnée comme étant la meilleure pour la suite du travail, voir figure IV.4

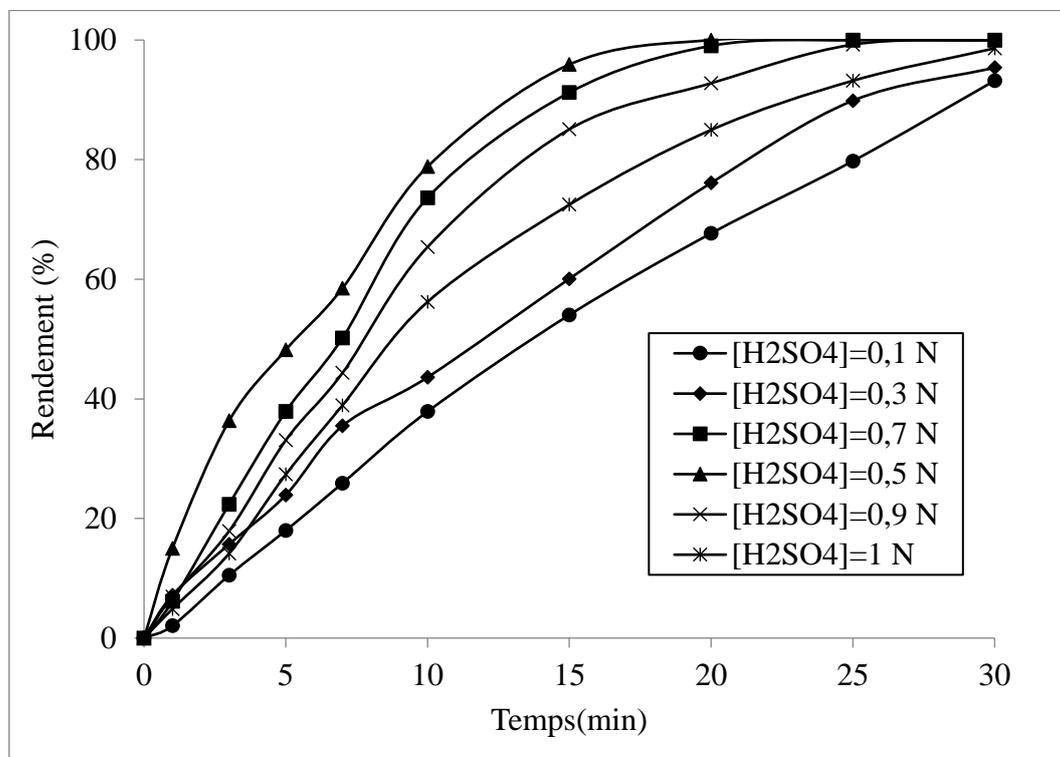


Figure IV.4 : Effet de la concentration en  $H_2SO_4$  dans la phase interne sur l'extraction du Nd(III).

#### IV.4.2. Effet du type d'acide en phase interne

Pour une réaction efficace de piégeage à l'interface membrane-phase interne, l'effet de différentes solutions acides dans la phase interne sur l'extraction du Nd (III) est étudié. L'effet de la présence de 0,5 N  $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$  ou  $HClO_4$  dans la phase de réception est présenté sur la figure IV.6. D'après ces résultats, les rendements d'extraction montrent la tendance suivante :  $H_2SO_4 > HClO_4 > HCl > HNO_3$ . de ce fait, une solution de  $H_2SO_4$  à 0,5 N est choisie comme le meilleur agent de piégeage.

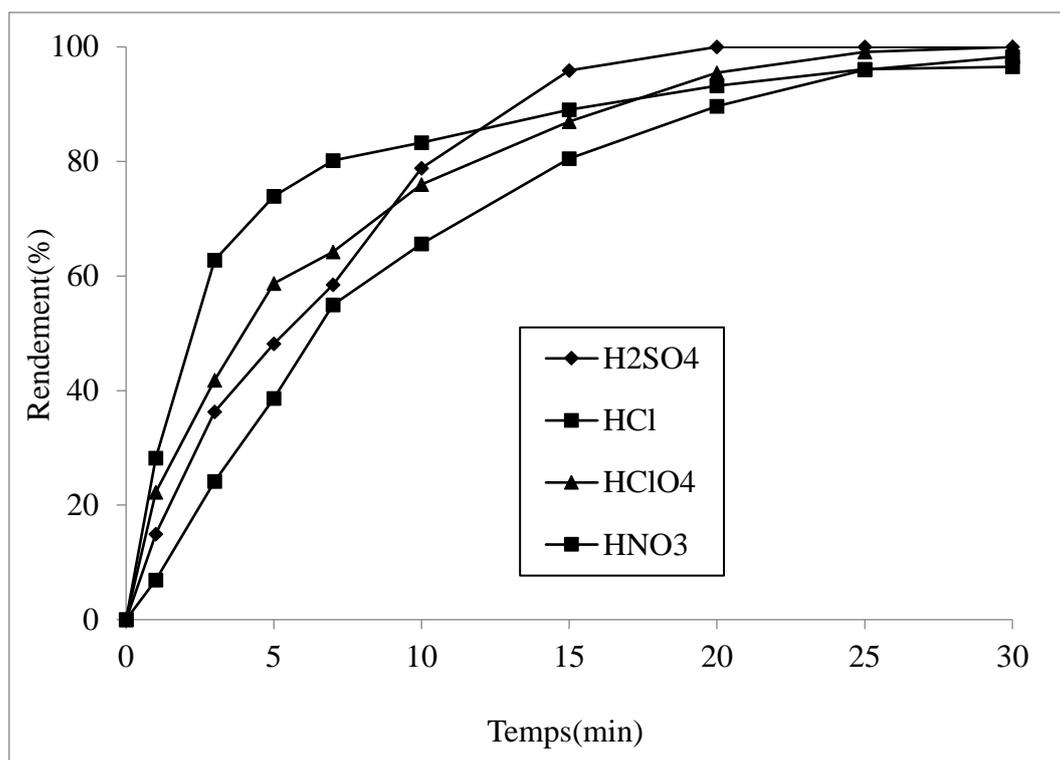


Figure IV.5 : Effet du type d'acide en phase interne sur l'extraction du Nd (III).

#### IV.4.3. Effet de la concentration du tensioactif

Il est important d'estimer l'effet de la concentration de tensioactif sur l'extraction du Nd (III) par MLE. Pour ce faire, la fraction massique de span 80 dans la phase membrane est variée de 1 à 9%, et les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.6.

Le meilleur rendement d'extraction est obtenu pour une concentration de span 80 de 3% (en masse), il diminue par la suite. Le tensioactif est ajouté comme agent émulsifiant pour la membrane liquide. Il joue le rôle d'une barrière protectrice entre la phase interne et la phase externe, empêchant les fuites d'eau. Pour des concentrations inférieures à 3 % (en masse), l'efficacité d'extraction est faible, ceci est dû à la quantité insuffisante d'agent tensioactif pour entourer toute l'interface de la membrane [15-17]. Une excellente élimination des molécules du Nd (III) est obtenue pour une concentration de 3% en span 80. Ceci est dû à la formation d'un grand nombre de globules de petites tailles, conduisant à une surface de contact plus élevée [18,19]. Une fraction massique excessive de tensioactif > 3% fait diminuer le rendement d'extraction. Ceci peut être attribué à un certain nombre de facteurs tels que l'augmentation de la viscosité de l'interface interne, la grande résistance au transfert du Nd (III) à travers l'interface externe [20] (épaisseur du film élevé) et la diminution de mouvement des gouttelettes de la phase interne dans l'émulsion.

Pour obtenir un bon transfert de matière, on a décidé de maintenir la fraction massique du tensioactif dans la membrane liquide à 3% dans toutes les autres expérimentations.

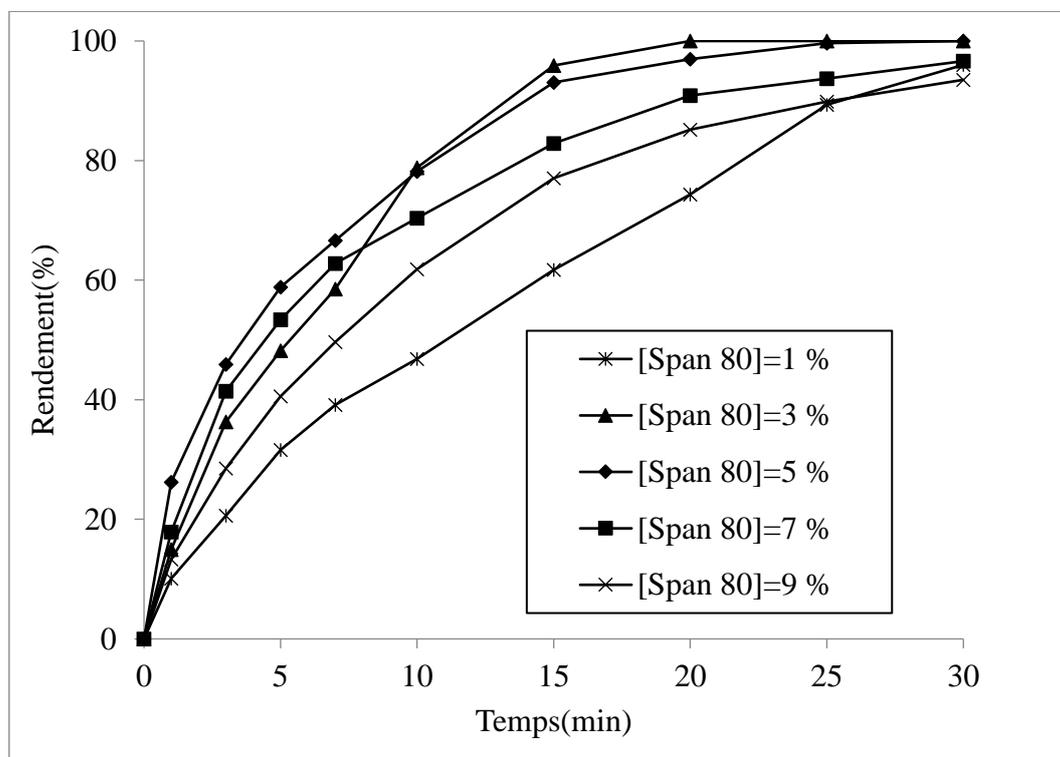


Figure IV.6 : Effet de la concentration du tensioactif sur l'extraction du Nd(III).

#### IV.4.4. Effet de la concentration de l'extractant

Le D2EHPA est un agent extractant organophosphoré acide. Il est utilisé et commercialisé pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels l'uranium, les terres rares [21]. L'effet de la concentration d'agent extractant (D2EHPA) sur l'élimination du Nd (III) par MLE est présenté sur la figure IV.7.

D'après les résultats de la figure IV.7, le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration en D2EHPA de 0,05 à 0,7 %. Une concentration élevée en transporteur à l'interface entre l'émulsion et la phase externe améliore le transfert du soluté vers la phase interne et par conséquent, le rendement d'extraction. Pour des raisons économiques la meilleure concentration en extractant D2EHPA est de 0,2 %.

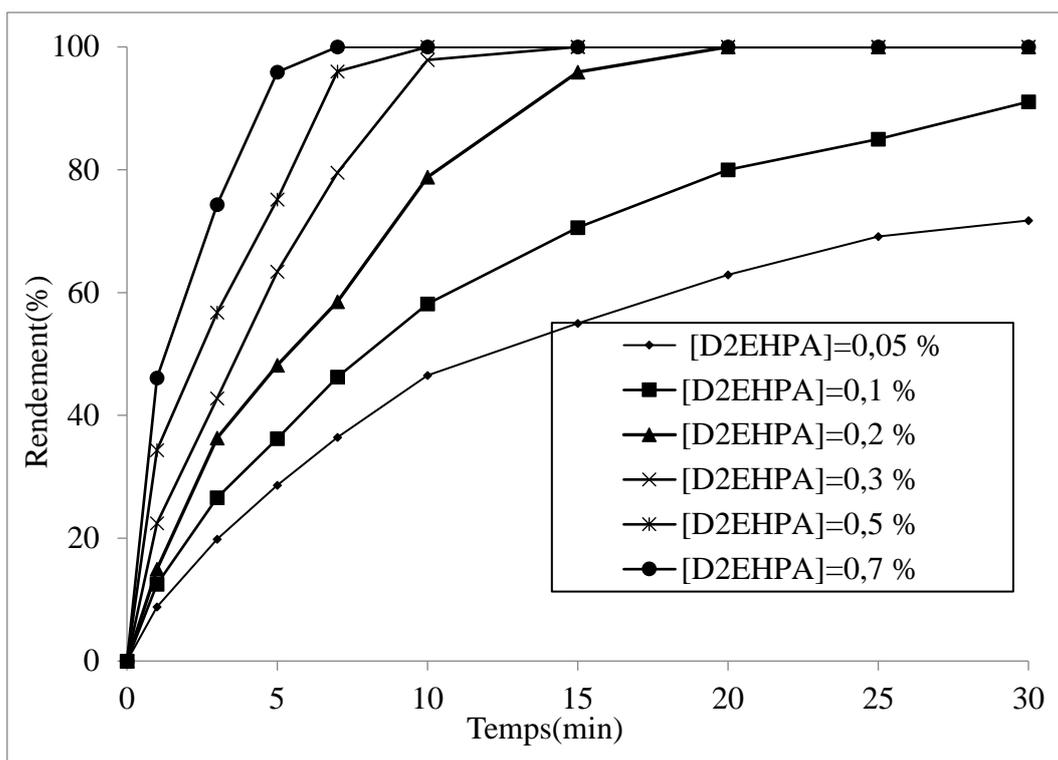


Figure IV.7 : Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction du Nd(III).

#### IV.4.5. Effet du pH de la phase d'alimentation

Le pH de la phase aqueuse est un facteur important au cours de n'importe quel type d'extraction. Le pH agit sur la prédominance des espèces de Nd (III) présentes en solution aqueuse (voir chapitre I). Afin d'examiner l'effet du pH de la phase d'alimentation sur l'extraction de ce dernier, des expériences sont réalisées en utilisant différents pH allant de 1 à 6.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.8. D'après cette figure, Nous avons observé que le meilleur transport de Nd (III) est obtenu à pH égal à 4,73. Ce résultat est en accord avec celui de PEI Liang [22] qui a montré que l'extraction du Nd (III) par membrane liquide supportée est meilleure à pH 4,6.

La chimie des éléments terre rare est caractérisée par la prédominance du degré d'oxydation  $3^+$  [13] à pH inférieur à 6 et à pH supérieur à 6, la solution est caractérisée par la formation des formes hydroxyde de Nd (III). Un pH égal à 4,73 a été choisi pour la suite de l'étude.

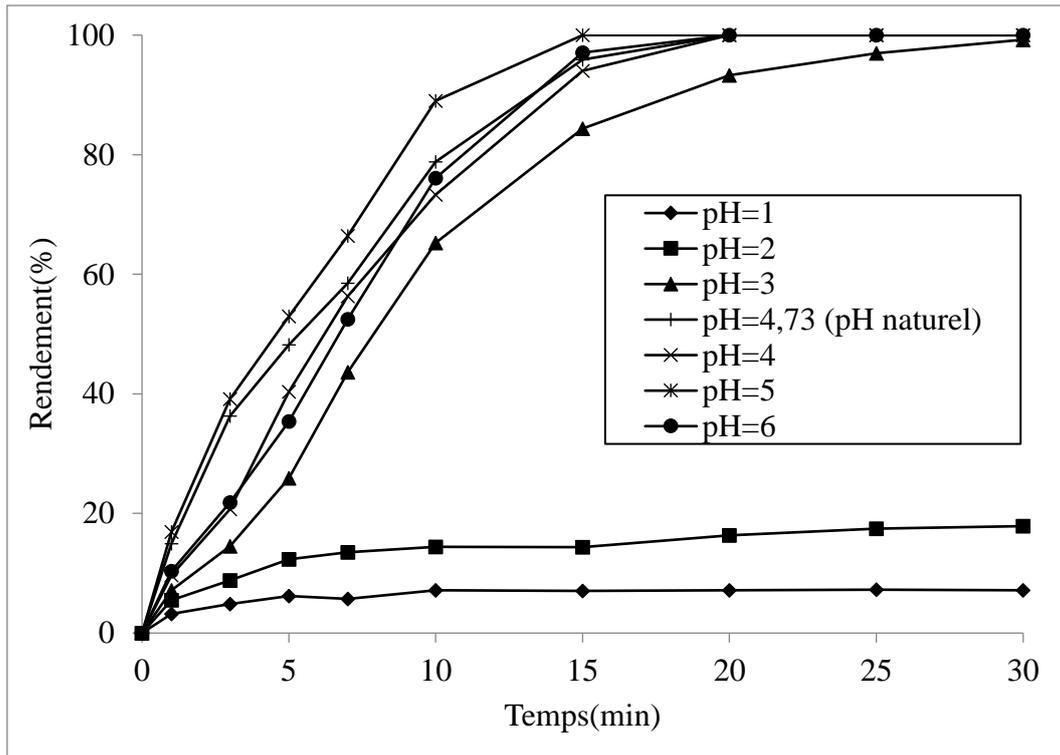


Figure IV.8 : Effet du pH initial de la solution d'alimentation sur l'extraction du Nd (III).

#### IV.4.6. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation joue un rôle majeur dans la cinétique d'extraction parce que la turbulence dans la phase externe favorise le transfert de Nd (III) à travers la MLE [11]. Afin d'obtenir une vitesse d'agitation optimale qui permet une extraction efficace du Nd (III) par MLE, l'émulsion et la phase externe sont agitées à des vitesses allant de 100 à 400 tr/min. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.9.

Pour la plus faible vitesse d'agitation (100 tr/min), l'efficacité d'extraction est faible en raison de la formation de globules d'émulsion de grandes tailles impliquant une petite surface d'échange de matière. Avec l'augmentation de la vitesse de rotation de 150 à 250 tr/min, le Nd (III) est éliminé rapidement au cours du traitement. Ceci est dû à la fine épaisseur de la membrane et la bonne dispersion de nombreux petits globules d'émulsion. Aussi, une plus grande surface de contact entre la phase externe et la membrane est disponible, ce qui augmente la vitesse de transfert et le rendement d'enlèvement [14,23].

Cependant pour des vitesses d'agitation élevées, la rupture de l'émulsion a lieu du fait d'un grand cisaillement, ce qui rend l'émulsion fragile [16,24, 25], par conséquent, une vitesse d'agitation optimale de 250 tr/min est recommandée comme la plus appropriée pour extraire les molécules de Nd (III) par MLE.

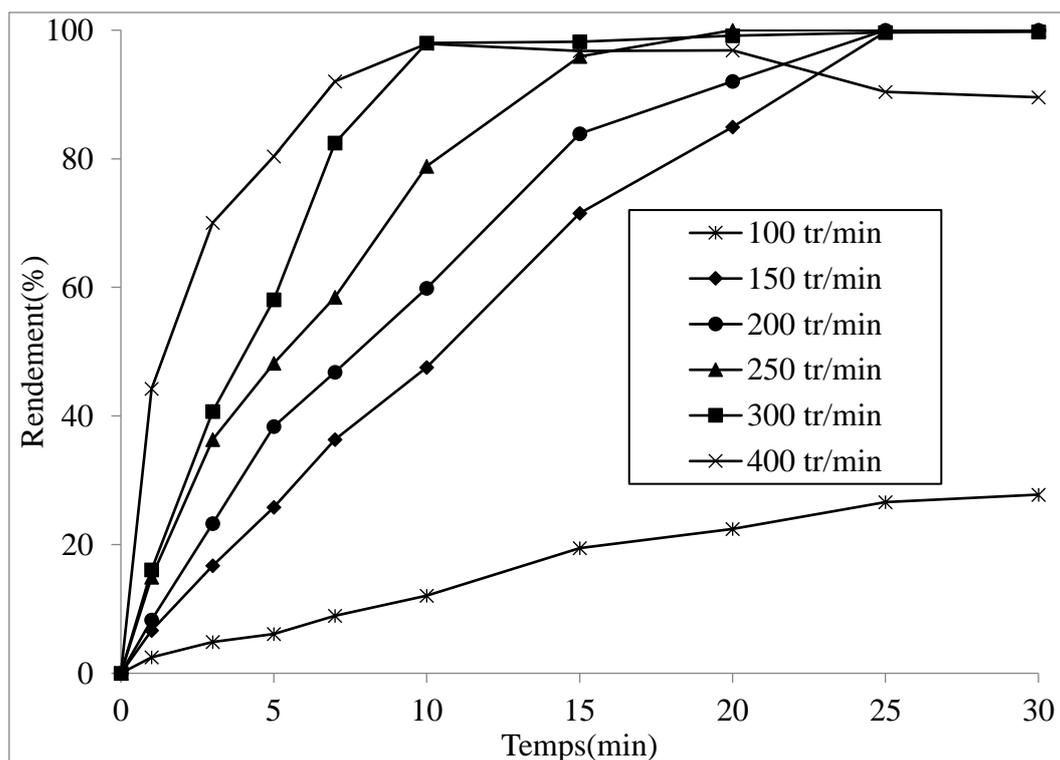


Figure IV.9 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du Nd (III).

#### IV.4.7. Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membranaire

Le rapport volumique de la phase interne sur la phase organique a un effet significatif sur l'extraction par MLE. L'influence du rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase huileuse dans l'intervalle  $1/2$  à  $2/1$ , par le maintien du volume de la membrane constant, a été étudiée et les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.10.

De cette figure, on remarque que l'efficacité d'élimination augmente suite à une augmentation du rapport volumique de  $1/2$  à  $1$ .

L'accroissement de ce rapport au-delà de  $1$  entraîne une diminution de la cinétique et du rendement d'extraction. Ceci est dû à l'augmentation de la viscosité de l'émulsion et du diamètre des gouttelettes de la phase interne [26,27] engendrant une augmentation de la taille des globules et une diminution de l'aire interfaciale.

De plus le volume de la membrane n'est pas suffisant pour contenir toute la phase interne de réception [14]. Ainsi un rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase organique de  $1/1$  est choisi comme le meilleur rapport pour le reste des expériences.

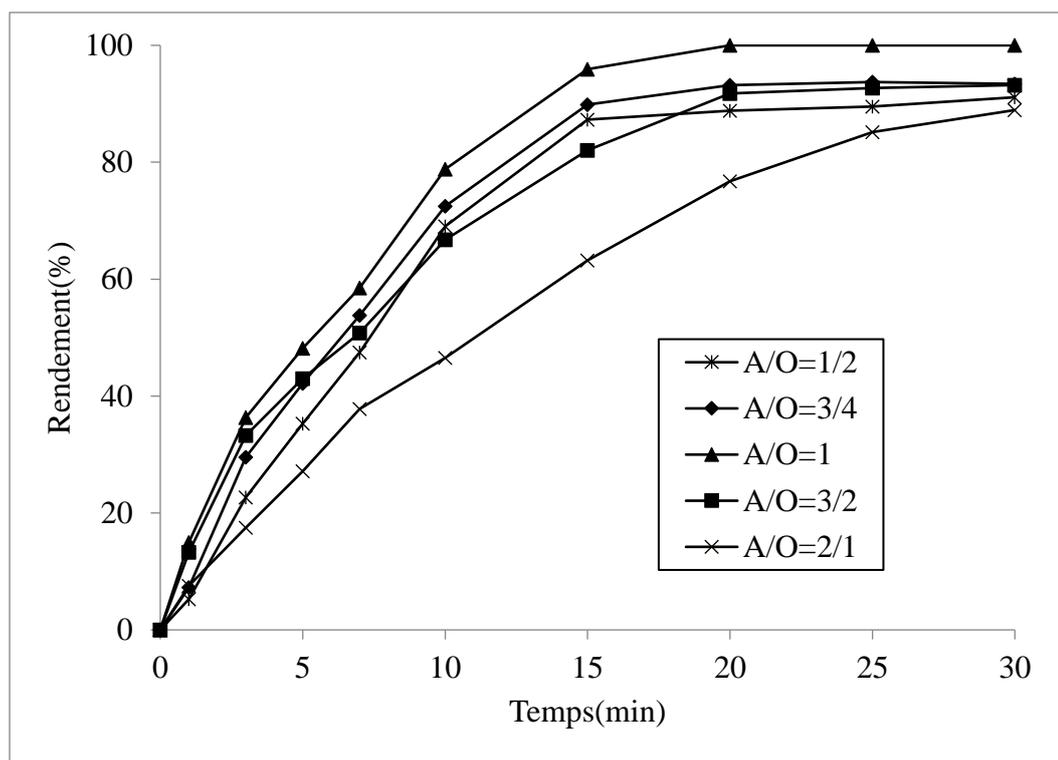


Figure IV.10 : Effet du rapport volumique de la phase interne sur la phase membranaire sur l'extraction du Nd(III).

#### IV.4.8. Effet du rapport volumique de traitement (émulsion/externe)

L'effet du rapport volumique de l'émulsion sur la phase aqueuse externe sur le rendement d'extraction du Nd (III) par MLE est présenté sur la figure IV.11.

La figure montre que l'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation du rapport de traitement de 5/300 à 60/300. C'est parce qu'avec l'augmentation du volume d'émulsion dans la phase externe, la quantité de globules disponibles et l'aire interfaciale par unité du volume augmentent et donc la vitesse de transfert de Nd (III) est accélérée et l'efficacité d'élimination améliorée.

Afin d'assurer le maximum d'enrichissement du soluté en phase interne par rapport à la phase d'alimentation, un rapport de traitement de 20/300 est choisit comme optimal.

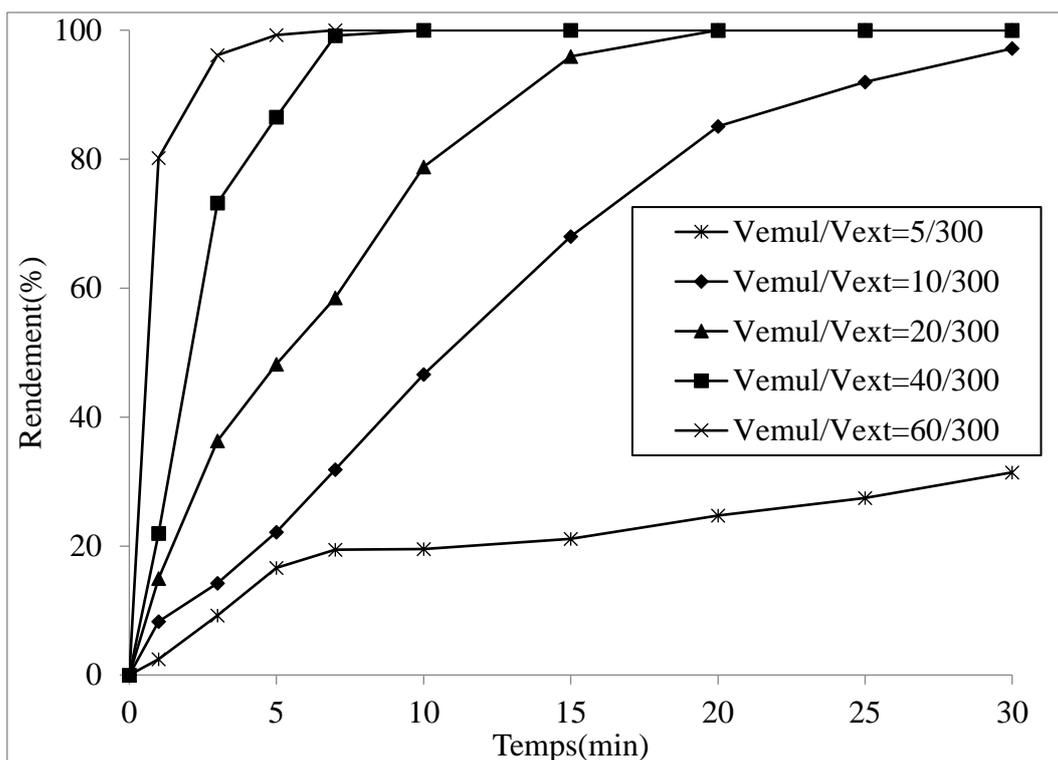


Figure IV.11 : Effet du rapport de traitement sur l'extraction du Nd(III).

#### IV.4.9. Effet du type de diluant

L'efficacité d'extraction du Nd (III) a été étudiée en utilisant différents diluants : hexane, heptane et le kérosène.

D'après les résultats présentés sur la figure IV.12, les rendements d'extraction montrent la tendance suivante : kérosène, heptane (100%) > hexane (95%).

Dans notre étude, le kérosène a été choisi comme meilleur diluant pour l'extraction du Nd (III), car il a conduit à une excellente efficacité d'extraction et une bonne stabilité des émulsions E/H (voir chapitre II).

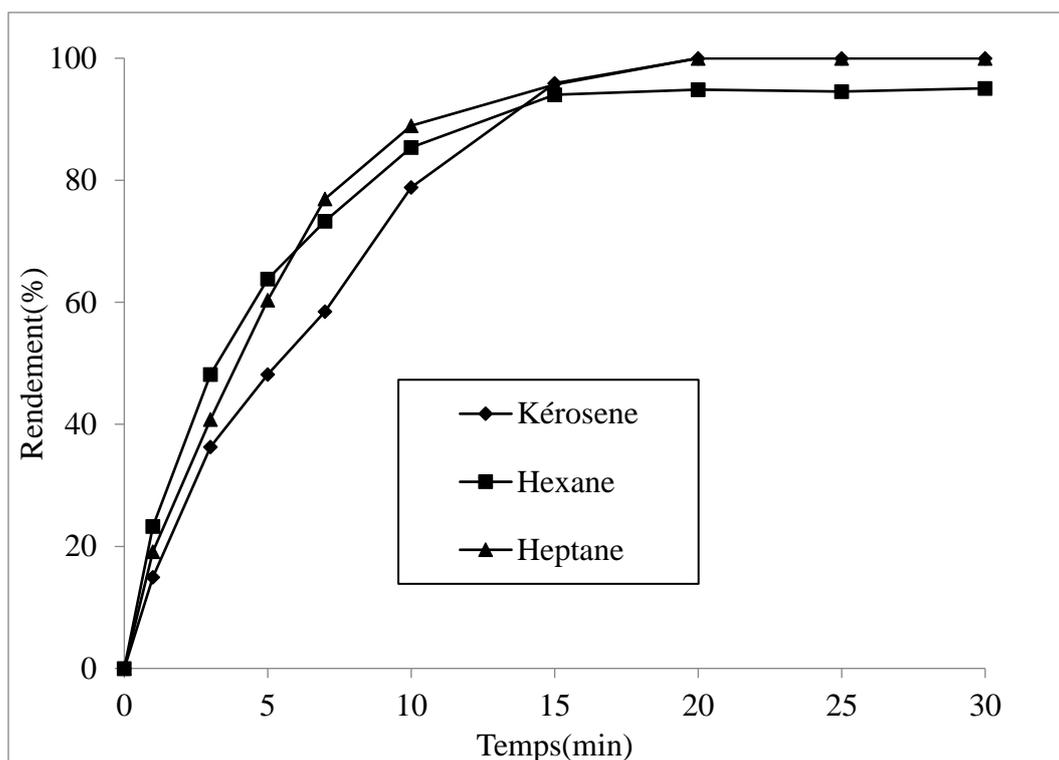


Figure IV.12 : Effet du type de diluant sur l'extraction du Nd(III) .

#### IV.4.10. Effet du temps d'émulsification

Dans l'objectif d'étudier l'effet du temps d'émulsification sur l'enlèvement du Nd (III) dans l'eau par MLE, des expériences sont réalisées dans les mêmes conditions opératoires précédentes. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.13.

Pour un temps d'émulsification de 1 minute, l'émulsion n'est pas stable et la grande taille des gouttelettes internes favorise leurs coalescences, ce qui diminue l'aire interfaciale et, par conséquent réduit le flux de transfert du Nd (III) vers la phase interne. La meilleure efficacité d'extraction est obtenue pour un temps d'émulsification de 5 min. La bonne dispersion des gouttelettes internes améliore l'homogénéité de la phase réceptrice et favorise le passage des molécules du Nd (III) [20]. De même que le temps d'émulsification a une influence sur la réduction du diamètre de gouttelette de phase interne

Pour des temps supérieurs à 5 min, le rendement d'extraction diminue de manière significative en raison du grand cisaillement qui conduit à un nombre élevé de petites gouttelettes par unité de volume, ce qui favorise leur coalescence [18, 20, 26,28].

Donc un temps d'émulsification de 5 min est recommandé comme étant le plus approprié pour obtenir des gouttelettes de phase interne de diamètre optimal donnant une émulsion E/H stable capable d'extraire le Nd (III) par MLE.

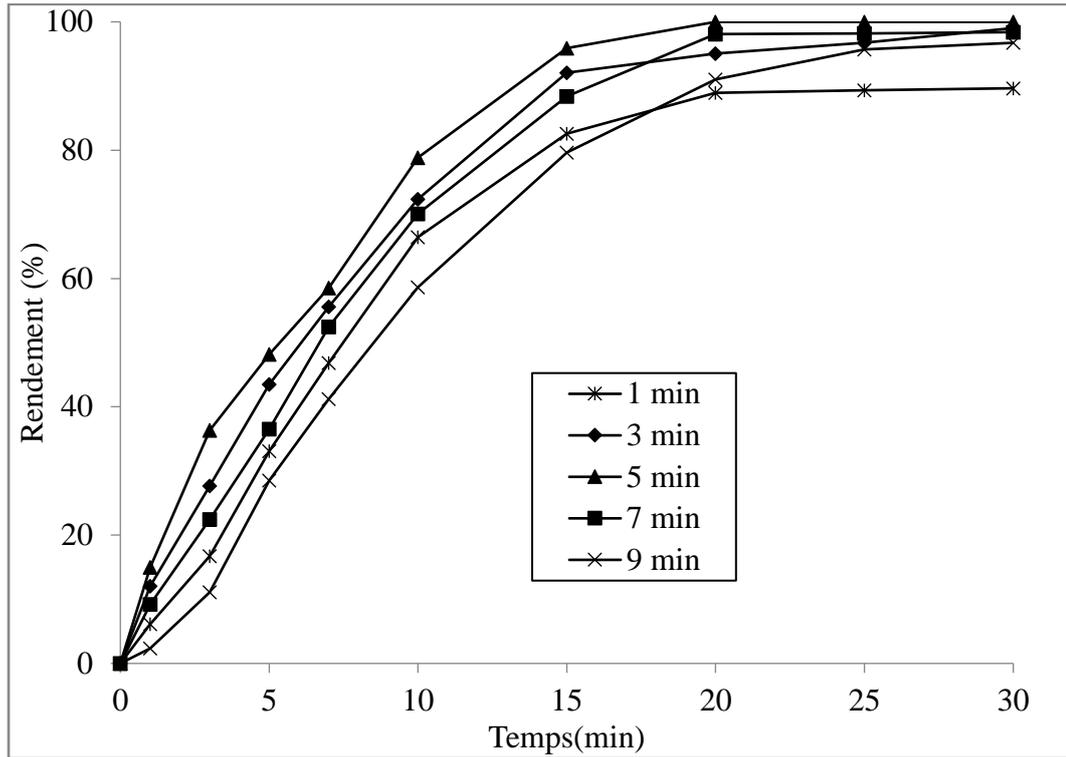


Figure IV.13 : Effet du temps d'émulsification sur l'extraction du Nd (III).

#### IV.4.11. Effet de la concentration initiale du néodymium (III)

L'effet de la concentration initiale du Nd (III) dans la phase externe est étudié dans une gamme allant de 9,86 à 164,36 mg/L (figure IV.14). L'efficacité d'extraction augmente avec la diminution de la concentration du Nd (III) de 65,75 à 9,86 mg/L.

A partir de la figure IV.14, l'efficacité d'extraction est de l'ordre de 100 % et reste constante pour tout l'intervalle de concentration testé (9,86 à 65,75 mg/L). Quand la concentration du polluant augmente, l'efficacité d'élimination est meilleure du fait de l'augmentation de la force motrice (le gradient de concentration entre les phases externe et interne) engendrant une amélioration du transfert de matière [26]. Pour des concentrations supérieures à 65,75 mg/L, le rendement d'extraction diminue. Lorsque la concentration initiale du Nd (III) augmente, les gouttelettes périphériques sont rapidement saturées, obligeant le soluté initial de pénétrer profondément à l'intérieur du globule de l'émulsion, ce qui correspond à une augmentation du trajet de la diffusion. Ceci montre que la résistance au transfert de matière dans le globule d'émulsion devient importante [29].

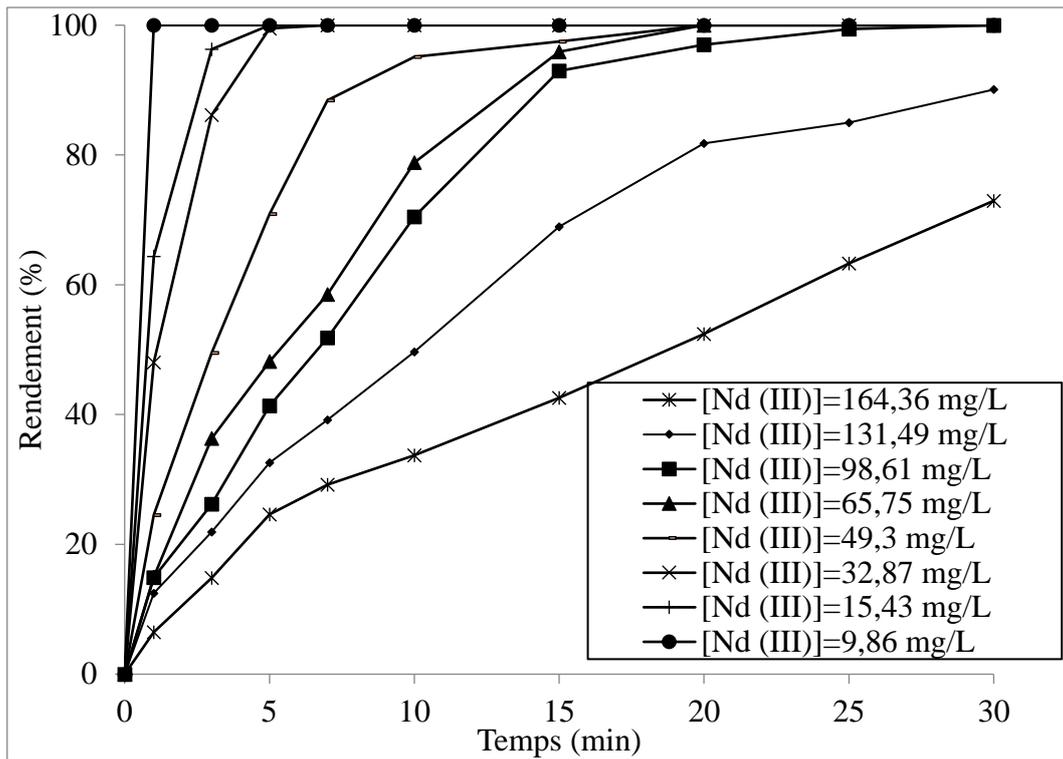


Figure IV.14 : Effet de la concentration initiale de Nd (III) sur l'efficacité d'extraction.

#### IV.4.12. Effet de la matrice réelle

Le rendement d'extraction du Nd (III) est examiné dans une eau minérale naturelle, dans l'eau de mer et dans une eau distillée. Les expériences ont été réalisées en utilisant une concentration initiale de 65,75 mg/L (figure IV.16).

A partir des résultats illustrés sur la figure IV.15, la cinétique d'élimination du Nd (III) dans l'eau distillée est plus rapide que celle obtenue dans des matrices réelles. Le rendement d'extraction obtenu après 30 minutes de temps de contact est 100 % dans l'eau distillée, 92,26% dans l'eau minérale naturelle et 80% dans l'eau de mer.

Ainsi le procédé de traitement par MLE représente une technique de séparation avancée et intéressante pour l'enlèvement du Nd (III) dans les matrices réelles.

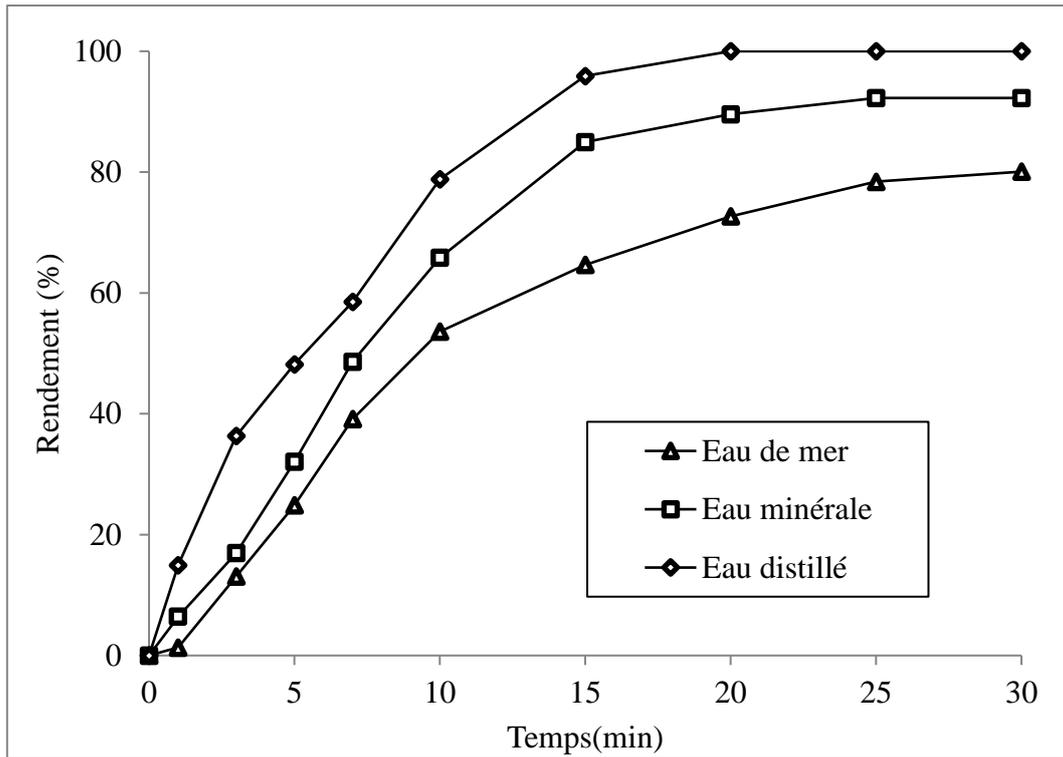


Figure IV.15 : Effet des matrices réelles sur la cinétique d'extraction du Nd (III).

#### IV.4.13. Effet de la présence de sel ( $KNO_3$ ) en phase externe

Pour étudier l'effet du sel (nitrate de potassium) sur l'extraction du Nd (III), des expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions mentionnées précédemment avec des solutions d'alimentation contenant différentes concentrations en nitrate de potassium de (0 à 40g/L). Les résultats obtenus sont montrés dans la Figure IV.16.

La Figure IV.17 illustre l'influence de la concentration du sel sur l'extraction du Nd (III). On note que la cinétique et l'efficacité d'extraction du Nd (III) par MLE sont légèrement améliorées par l'augmentation de la concentration du sel (jusqu'à 1 g/L) en phase externe. Pour des concentrations en nitrate de potassium dans la phase aqueuse externe (>5 g/L), on remarque que la cinétique et l'efficacité d'extraction diminuent graduellement.

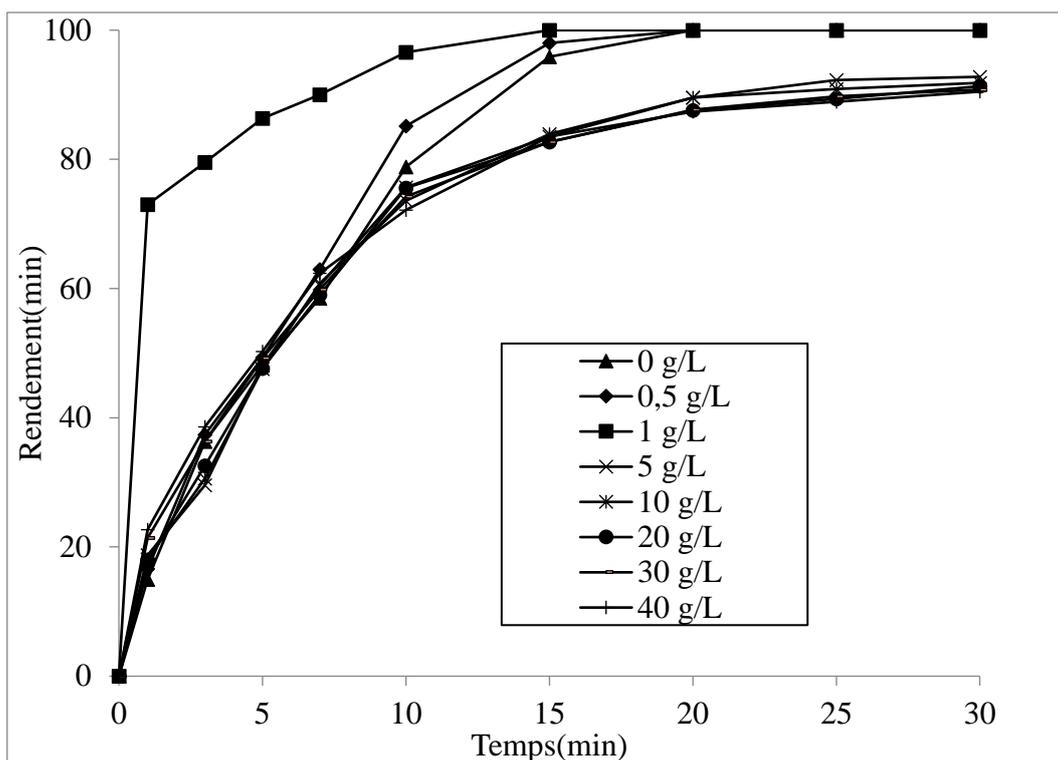


Figure IV.16 : Effet de la présence du sel (KNO<sub>3</sub>) en phase externe sur l'extraction du Nd (III).

#### IV.4.14. Étude de la désextraction

##### IV.4.14.1. Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de désextraction

Afin de concentrer le Nd (III) dans la phase interne et améliorer le recyclage de la membrane, après l'extraction, la double émulsion (E/H/E) est décantée (Figure IV.18) pour séparer l'émulsion de la phase externe par différence de densité. L'effet de la concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur l'efficacité de désextraction a été étudié et les résultats obtenus sont exposés sur la figure IV.17.

L'augmentation de la concentration en agent de piégeage (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) jusqu'à 0,5 N augmente l'efficacité d'extraction. Au-dessus de cette concentration, la rupture de la membrane dû à la forte concentration de l'acide (1N) déstabilise l'émulsion, ce qui se traduit par une diminution du rendement d'enlèvement ainsi la meilleure concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans la phase interne est de 0,5 N en raison de l'excellente efficacité de piégeage.

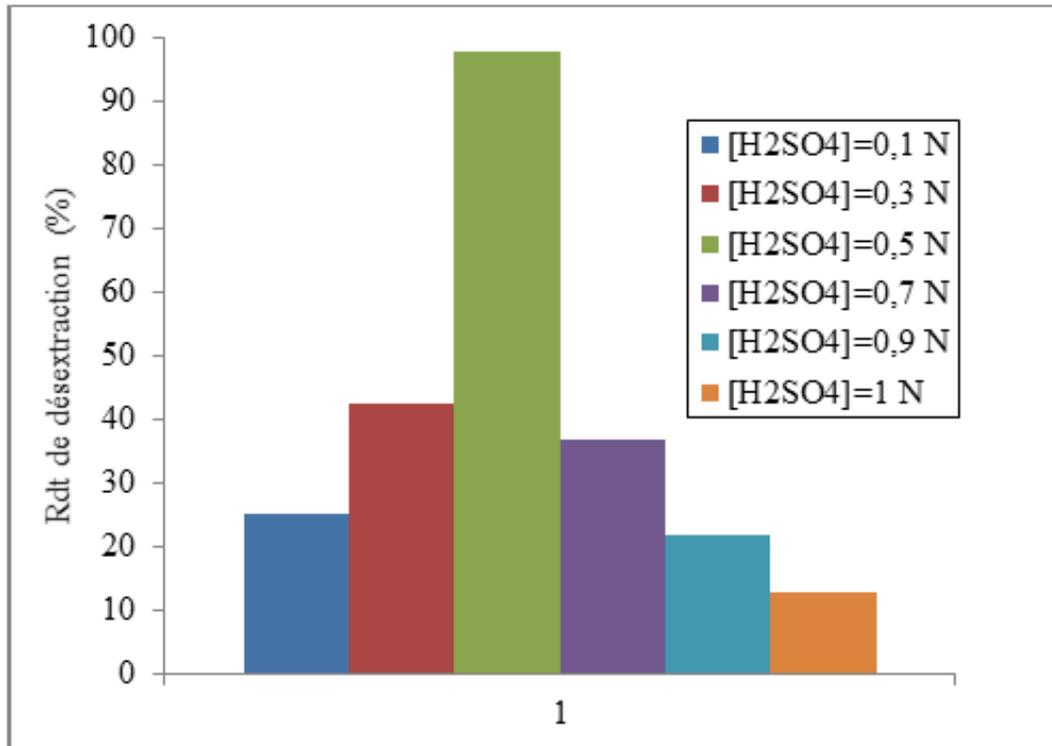


Figure IV.17 : Effet de la concentration de la phase interne sur l'efficacité de dés extraction du Nd (III).

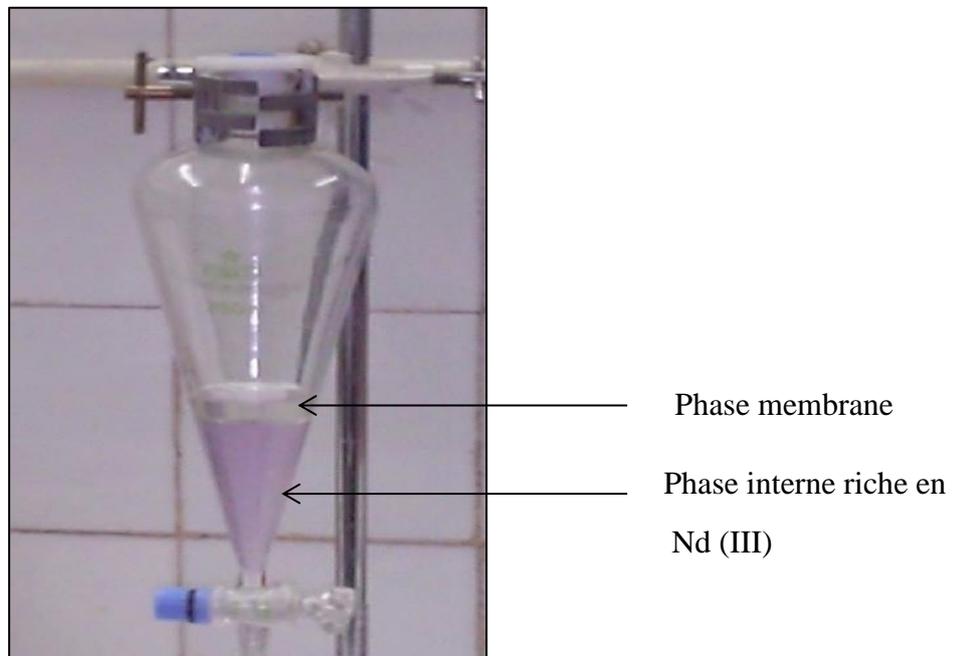


Figure IV.18 : Dés extraction de Nd (III) (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5N).

#### **IV.5.Conclusion**

L'objectif de ce chapitre était l'utilisation de l'émulsion eau-dans-l'huile (E/H) stable pour l'enlèvement d'une terre rare (le Nd (III)), ainsi que sa concentration dans une phase aqueuse de petit volume. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- La cinétique d'élimination du Nd (III) est rapide car le rendement d'extraction 78% après 10 minutes de temps de contact et une élimination totale (100%) est atteinte après 30 minutes.
- Les conditions opératoires optimales conduisant à une excellente stabilité de l'émulsion E/H et une élimination totale des ions de Nd (III) contenus dans la phase d'alimentation sont résumées comme suit : volume de l'émulsion :20 mL ;volume de la phase externe : 300 mL ; rapport volumique de la phase interne sur la phase organique :1/1 ; temp d'émulsification :5min ; vitesse d'agitation :250 tr/min ;concentration du span 80 :3% (en masse) ; concentration de D2EHPA :0,2% (en masse) ; rapport de traitement (émulsion/phase externe) :20/300 ; concentration de la phase interne :0,5N ; diluant :kérosène .
- La technologie MLE est efficace pour l'enlèvement du Nd (III) même dans les matrices complexes telles que l'eau naturelle et l'eau de mer.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Yu J, Yao S T, Chi S J, Sun Y R, Developing technology of separating rare earth. Journal of Shenyang Polytechnic University (in China), 21(1999): 83.
- [2] Pei L, Wang L M, Guo W, Zhao N, Stripping dispersion hollow fiber liquid membrane containing PC-88A as carrier and HCl for transport behavior of trivalent dysprosium, Journal of Membrane Science, 378(2011): 520.
- [3] Pei L, Yao B H, Zhang C J, Transport of Tm(III) through dispersion supported liquid membrane containing PC-88A in kerosene as the carrier, Separation and Purification Technology, 65(2009):220.
- [4] Kakoi T, Oshima T, Nishiyori T, Kubota F, Goto M, Shinka S, Nakashio F, Effect of sodium ions on the extraction of rare earth metals by liquid surfactant membranes containing a calix[4]arene carboxyl derivative. Journal of Membrane Science, 143 (1998 ): 125.
- [5] Pei L, Yao B H, Fu X L, Study on transport of Dy (III) by dispersion supported liquid membrane. Journal of Rare Earths, 27(2009): 447.
- [6] Pei L, Wang L M, Guo W, Separation of trivalent samarium through facilitated stripping dispersion hollow fiber liquid membrane using p204 as mobile carrier, Chinese Journal of Chemistry, 29(2011): 1233.
- [7] Yaftian M R, Burgard M, Dieleman C B, Rare earth metal-ion extraction using a supported liquid membrane mediated by a narrow rim phosphorylated calix(IV)arene, Journal of Membrane Science, 144(1998), 57.
- [8] Thanaporn W, Natchanun L, Ura P, Suphot P, Mass transfer and selective separation of neodymium ions via a hollow fiber supported liquid membrane using PC88A as extractant, Journal of Industrial and Engineering Chemistry,(2014).
- [9] Hsiang-Chien K, Pei-Shin Y, Ruey-Shin J , Solvent extraction of La(III) and Nd(III) from nitrate solutions with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, Journal of Chemical Engineering, 119 (2006): 167-174.
- [10] Sanchez J.M, Hidalgo M, Salvadó V, Valiente M, Extraction of neodymium(III) at trace level with di(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid in hexane, Journal of Solvent Extraction and Ion Exchange, 17(1999) :455-474.
- [11] Daas A, Elimination de perturbateur endocrinien, produits pharmaceutique et colorant en milieu aqueux par une technique d'extraction avancée, thèse de doctorat, Université Annaba (2014).
- [12] Shkinevet V. M, Extraction of Complexes of Lanthanides and Actinides with ArsenazoIII in an Ammonium Sulfate-Poly (Ethylene Glycol)-Water Two-Phase System, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 88(1985):115-120.
- [13] Marsac R, Davranche M, Gruau G, Dia A, Metal loading effect on rare earth element binding to humic acid: experimental and modelling evidence, Geochimica et Cosmochimica Acta ,74(2010): 1749-1761.

- [14]Chaouchi S, enlèvement des polluants émergent dans l'eau par membrane liquide émulsionnée, thèse de doctorat, Université Annaba (2015).
- [15]peng W, Jiao H, Shi H, Xu C, The application of emulsion liquid membrane process and heat-induced demulsification for removal of pyridine from aqueous solutions, desalination, 286( 2012): 372–378.
- [16]Dâas A, Hamdaoui O, Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane, Journal of Hazardous Materials, 178 (2010): 973–981.
- [17]A. Dâas, O. Hamdaoui: Extraction of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane, Journal of Membrane Science, 348 (2010): 360–368.
- [18]Lin S.H, Pan C.L, Leu H.G, Equilibrium and mass transfer characteristics of 2-chlorophenol removal from aqueous solution by liquid membrane, Journal of Chemical Engineering, 87 (2002):163–169.
- [19]Mortaheb H.R, Amini M.H, Sadeghian F, Mokhtarani B, Daneshyar H, Study on a new surfactant for removal of phenol from wastewater by emulsion liquid membrane, Journal of Hazardous Materials,160 (2008):582–588.
- [20]Dâas A, Hamdaoui O , Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs ibuprofen and ketoprofen from water by emulsion liquid membrane, Environmental Science and Pollution Research, 21(2014) : 2154–2164.
- [21]M.DIDI, science et technologie des agents extractants organophosphorés, office des publications universitaires, Alger.
- [22]Liang PEI, WANG L, Guoqiang YU, Study on a novel flat renewal supported liquid membrane with D2EHPA and hydrogen nitrate for neodymium extraction, Journal of rare earths,30(2012): 63.
- [23]Boukaous N, Extraction du Colorant Noir Bleu Naphtol et du médicament Ibuprofène en milieu Aqueux par Membrane Liquide Emulsionnée, mémoire de magister. Université Annaba (2014).
- [24]Chiha M, Hamdaoui O, chekkat A, Pétrier C, Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper (II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process,Ultrasonics Sonochemistry ,17 (2010) :318–325.
- [25]Zabat N, Complexation de métaux lourds par des hétéropolyanions lacunaires de type DAWSON : extraction Par membrane liquide émulsionnée, thèse de doctorat, Université Annaba (2010).
- [26]Djenouhat M, Hamdaoui O, Chiha M, Samar MH, Ultrasonication-assisted preparation of water-in-oil emulsions and application to the removal of cationic dyes from water by emulsion liquid membrane, Part 2. Permeation and stripping, Separation and Purification Technology, 63 (2008): 231–238.

[27]Chiha M, Samar M.H, Hamdaoui O, Extraction of chromium (VI) from sulphuric acid aqueous solutions by a liquid surfactant membrane (LSM), *Desalination*, 194 (2006):69–80.

[28]Ng Y.S, Jayakumar N.S, M. Hashim A, Performance Evaluation of Organic Emulsion Liquid Membrane on Phenol Removal, 184 (2010): 255–260.

[29]Yan J, Pal R, Effects of aqueous–phase acidity and salinity on isotonic swelling of W/O/W emulsion liquid membranes under agitation conditions, *Journal of Membrane Science*, 244 (2004): 193–203.

## *Conclusion Générale*

---

## Conclusion générale

Cette étude est consacrée à la dépollution des effluents aqueux industriels. Elle a pour objectif d'étudier un procédé d'extraction pour le traitement des eaux contaminées par les actinides (l'uranyle) ou par les lanthanides (l'euporium (III) et le néodymium (III)). Cette recherche nous a permis de constater que la technique d'extraction par membrane liquide émulsionnée est capable d'éliminer les polluants étudiés avec une grande efficacité et une cinétique rapide et qu'elle est préconisée et indiquée pour des solutions diluées.

Les résultats de l'étude de l'extraction de l'uranyle contenu dans la solution aqueuse par membrane liquide émulsionnée montrent que les conditions opératoires optimales pour la préparation d'une émulsion E/H très stable sont: un temps d'émulsification de 5 minutes, une concentration de span 80 de 3% (en masse), une concentration de cyanex 302 de 0,3%, un rapport volumique de la phase interne sur la phase organique de 1, une concentration de la phase interne ( $H_2SO_4$ ) de 1N, un rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe de 20/200, une vitesse d'agitation de 200 tr/min et le kérosène comme diluant.

L'extraction de l'uranyle est influencée par plusieurs facteurs, l'optimisation de ces facteurs donnant un rendement d'extraction de 100 % sont : une concentration du span 80 : 3%, la concentration du cyanex 302 : 0,3%, une vitesse d'agitation de 200 tr/min, une concentration d'acide ( $H_2SO_4$ ) dans la phase interne de réception égale à 1N, pH de la phase externe égal à 3, un rapport volumique de la phase interne sur la phase membrane égale 1, un rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe égale à 20/200. Dans les meilleures conditions expérimentales, l'efficacité d'extraction de l'uranyle est affectée légèrement par la présence de NaCl jusqu'à 10 g/L. Pour des concentrations élevées en sel (10-40 g/L), l'efficacité d'enlèvement diminue graduellement.

L'extraction par MLE est efficace pour l'élimination de l'uranyle à partir de différentes matrices telles que les eaux minérales et l'eau de mer.

La meilleure concentration d'acide sulfurique dans la phase interne conduisant à une bonne efficacité de désorption de l'uranyle (89,26%) et une excellente stabilité de l'émulsion est de 1N. Par conséquent, l'extraction par membrane liquide émulsionnée est une technique puissante pour l'élimination de l'uranyle.

Cette étude nous a permis aussi de déterminer les meilleures valeurs des paramètres influençant, pour obtenir une cinétique rapide et un rendement d'extraction d'Eu (III) de 100% pour un temps de contact de 30 minutes. Les valeurs des paramètres influençant sont : Temps d'émulsification: 5 min, Concentration du span 80:3% (en masse);Concentration du cyanex 302:

0,3% (en masse); Concentration de la phase interne ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): 0,5N; pH de la phase externe égal à 6 ; Rapport volumique de la phase interne sur la phase organique: 1; Rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe:20/200; Diluant: kérosène. Vitesse d'agitation : 200tr/min. Dans les meilleures conditions expérimentales.

L'efficacité d'extraction d'Eu (III) est affectée en présence de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . L'élimination d'Eu (III) à partir des matrices complexes comme les eaux minérales et l'eau de mer était possible par le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée. La meilleure concentration en acide sulfurique dans la phase interne, conduisant à une excellente efficacité de desextraction d'Eu (III) (90,19) est de 0,5 N.

Les résultats de l'étude de l'élimination du Nd (III) à partir des solutions aqueuses par membrane liquide émulsionnée montrent que les conditions opératoires optimales pour atteindre une meilleure cinétique et une excellente efficacité sont : temps d'émulsification: 5 min; vitesse d'agitation: 250 tr/min; concentration du span 80: 3% (en masse);concentration de l'extractant (D2EHPA) :0,2 % (en masse) rapport volumique de la phase aqueuse interne sur la phase organique: 1; concentration de la phase interne ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): 0,5N; rapport volumique de l'émulsion sur la phase externe: 20/300; diluant: kérosène.

L'émulsion E/H préparée est capable d'extraire la totalité des ions de Nd (III) (rendement 100%) présent dans la phase aqueuse externe pendant un temps de contact 30 minutes. La cinétique et l'efficacité d'extraction du Nd (III) sont améliorées en présence de  $\text{KNO}_3$  jusqu'à 1 g/L. Pour des concentrations élevées en sel (5-40 g/L), l'efficacité d'enlèvement diminue graduellement.

La meilleure concentration en acide sulfurique dans la phase interne, conduisant à une excellente efficacité de piégeage du Nd (III) (97,77%) et une meilleure stabilité de l'émulsion E/H, est de 0,5 N.

Par conséquent, l'extraction par membrane liquide émulsionnée est une technique alternative prometteuse pour l'élimination des terres rares.

Dans ce travail, nous avons montré que le procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée pourrait être appliqué pour la dépollution des effluents aqueux contenant l'uranium, l'euporium (III) ou le néodymium (III).

Afin de compléter et finaliser notre étude nous avons envisagé les perspectives suivantes :

- Utiliser d'autres extractants ainsi que leurs synergies.
- D'essayer d'autres tensioactifs.
- D'essayer d'autres polluants.

- Réaliser la désémulsification des émulsions par d'autres techniques tels que l'électro-coalescence.
- Mise au point du procédé MLE en continu (pilote).
- Etude du recyclage de la membrane.