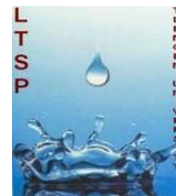




REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : **Chimie Analytique**

Par :

M^{elle} : NABI Chahinaz

M^{elle} : MEDOUAKH Ibtissam

Sur le thème

Extraction liquide-liquide à l'échelle semi-pilote d'un mélange de métaux (Zn(II), Cd(II), Ni(II)) par l'extractant D2EHPA

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

Mme REKKAB AMARA Afaf
Mr EL HABIRI Sid Ahmed
Mme MESLI Meryem
Mme DIDI Amel

MCA
MAB
MAB
MCA

EPST- Tlemcen
Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
Université de Tlemcen

Présidente
Encadrant
Examinatrice
Co-encadrante

Année Universitaire : 2023 ~ 2024

REMERCEMENTS

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

*Tout d'abord, Ce travail a été effectué au Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de L'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, sous la direction de **Mr. BELKHOUCHE Nasreddine**, professeur à l'université Abou Bakr Belkaid. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et la sollicitude constante qu'il nous a témoigné lors de l'accomplissement de ce travail.*

*L'encadrement scientifique de ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur **ELHABIRI Sid Ahmed**. Nous tenons vivement à lui exprimer notre reconnaissance pour sa disponibilité, sa patience et ses intérêts portés pour notre thème de recherche.*

*Nous tenons particulièrement à remercier notre responsable de spécialité **Mr OUKEBDANE Khalil**, professeur à l'Université de Tlemcen.*

*Nous tenons aussi à remercier **Mme REKKAB AMARA Afaf** d'avoir accepté de présider ce travail. Nous vous prions de croire à nos très respectueuses reconnaissances pour l'intérêt que vous avez bien voulu porter à ce travail, qu'ils trouvent ici notre profond respect. Nos remerciements aussi s'adressent à **Mme MESLI Meryem**, Maitres assistants classe B à l'Université de Tlemcen, pour leurs conseils et d'avoir acceptés d'examiner ce mémoire.*

*Nos remerciements s'adressent également à **Melle BANOUDA Wafaà** pour leurs aides techniques et leurs témoignages de sympathie durant toute la période de réalisation de ce travail.*

Nos remerciements d'adresse également à tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À ma chère Maman,
À mon cher Papa,
À mon cher frère Mohammed,
Ma chère sœur Douaa,
Ma chère cousine Roumaïssa.

Toutes ces personnes n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs actuels. Dans les moments difficiles, ils étaient une source de courage et d'inspiration, qui m'a sevré à continuer et à persévérer au long de mes années d'études.

Medouakh Ibtissam

À mon binôme **Nabi Chahinaze**, mes remerciements ne pourront jamais égaler ta profonde compréhension, ton grand cœur qui m'a apporté du soutien au moment où j'avais besoin d'aide et à toute sa famille.

À ma chère mère,

À mon cher père,

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

« *A* vous mes parents, je dis merci d'avoir fait de moi celui que je suis aujourd'hui. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie »

Nabi Chahinaze

À mes chers frères «**Bilal et Imad** »,

Pour leur appui et leur encouragement.

À ma chère amie «**Sara** »,

Qui m'a aidé et supporté dans les moments difficiles.

À mon cher binôme «**Ibtissam** »,

Pour son soutien moral, son entente et sa compréhension tout au long de ce projet, et à toute sa famille.

À toute ma famille

À Toute la promo Master Chimie Analytique Année 2023/2024.

Sommaire

Introduction générale	1
Section A : Revue bibliographique	
Chapitre I : Extraction liquide-liquide	
I.1.Introduction	3
I.2.Définition.....	3
I.2.1. Extraction.....	3
I.2.2. Extractant.....	3
I.2.3. Solvant.....	4
I.2.4. Diluant.....	4
I.2.5.Raffinat.....	5
I.2.6.Extrait.....	5
I.3. Principe de la séparation par extraction liquide-liquide.....	5
I.4. Diverses formes d'extraction liquide- liquide.....	6
I.4.1. Extraction simple.....	6
I.4.2. Extraction multiple.....	6
I.5.Paramètres influençant l'extraction.....	7
I.6. Critères pour sélectionner le solvant.....	7
I.7. Analyse de la capacité d'extraction.....	8
I.7.1. Coefficient de distribution.....	9
I.7.2. Coefficient de partition.....	9
I.7.3. Rendement ou efficacité d'extraction.....	10
I.8. Classification et mécanismes des systèmes d'extraction.....	10
I .8.1. Extraction par échange d'anion.....	10
I .8.2. Extraction par solvatation.....	11
I .8.3. Extraction par chélation.....	11
I .8.4. Extraction par échange cationique.....	11
I.9. Système d'extraction liquide- liquide sur semi pilote.....	12
I.10. Application industrielle de l'extraction liquide-liquide.....	13
I.11. Avantages et inconvénients d'extraction liquide-liquide.....	13
a. Avantages	13
b. Inconvénients.....	13
Chapitre II : Les extractants organophosphorés	
II.1.Notions sur la chimie des composés organophosphorés.....	15
II.1.1.Introduction.....	15
II.1.2. Dérivés organiques du phosphore.....	15
II.2. Aperçu sur les extractants organophosphorés	16
II.2.1.Introduction.....	16
II.2.2. Classification.....	16
II.3. Revue sur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA).....	17

II.3.1. Introduction.....	17
II.3.2. Propriétés physico-chimiques.....	17
II.3.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants.....	18
II.3.4.Mécanisme d'extraction.....	19
II.3.5. Applications.....	19
Chapitre III: Les métaux lourds	
III.1. Introduction.....	21
III.2.Définition.....	21
III.3.Sources des métaux lourds.....	22
III.4. Propriétés physico-chimique des métaux lourds.....	22
III.5. Contamination par les métaux lourds.....	23
III.5.1. Contamination de sol.....	23
III.5.2. Contamination de l'air.....	23
III.5.3. Contamination de l'eau.....	23
III.6. Impact toxicologique.....	24
➤ Effets sur la santé.....	24
➤ Effets sur l'environnement.....	24
III.7. Aspect théorique sur le nickel.....	24
III.7.1. Généralité.....	24
III.7.2. Propriétés physico-chimiques.....	25
III.7.3. Utilisation et intérêt du nickel.....	26
III.7.4. Toxicité du nickel.....	26
➤ Effets sur la santé.....	26
➤ Effets sur l'environnement.....	27
III.8. Aspect théorique sur le zinc.....	27
III.8.1. Généralité.....	27
III.8.2.propriétés physico-chimiques du zinc.....	28
III.8.3. Utilisations et intérêt du zinc.....	28
III.8.4. Toxicité du zinc.....	29
➤ Effet sur la santé.....	29
➤ Effet sur l'environnement.....	30
III.9.Aspect Théorique Sur le Cadmium.....	30
III.9.1. Généralité.....	30
III.9.2. propriétés physico-chimiques du cadmium.....	31
III.9.3. Utilisations et intérêt du cadmium.....	31
Section B : Etude expérimentale	
I. Introduction.....	33
II. Mesure de sécurité.....	33
III. Hygiène et sécurité.....	33
IV. Réactifs et appareils utilisés.....	34
IV.1. Réactifs utilisés.....	34
IV.2. Appareils et verreries utilisés.....	34

V. Protocoles opératoires.....	35
V.1. Préparation des solutions.....	35
A-Préparation d'une solution de mélange de métaux [Zn-Cd-Ni] à 200 ppm.....	35
B-Préparation d'une solution de D2EHPA à 10^{-3} M.....	35
C-Préparation d'une solution de l'acide sulfurique à 1M.....	35
D-Préparation d'une solution de l'acide chlorhydrique à 0.5M.....	35
VI. Etude sur le semi-pilote.....	35
VI.1. Description de l'appareil.....	35
VI.2. Mise en marche.....	37
VII. Manipulation.....	37
VII.1. Procédure d'extraction.....	38
VIII. Dosage des métaux par la spectrophotométrie d'absorption atomique.....	39
VIII.1. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA).....	39
➤ Principe.....	39
VIII.2. Domaine de linéarité.....	41
VIII.3. Étalonnage.....	41
IX. Étude paramétrique de l'extraction d'un mélange de métaux.....	41
IX.1. Effet du temps d'agitation.....	41
IX.2. Effet du pH initial de la phase aqueuse.....	42
IX.3. Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse.....	42
IX.4. Effet du rapport V_A/V_O	43
IX.5. Effet de la vitesse d'agitation.....	43
X. Etude de la re-extraction.....	43
Section C : Résultats et discussion	
I. Introduction.....	44
II. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF).....	44
III. Etude d'extraction du mélange de Zn(II), Cd(II) et Ni(II).....	45
III.1. Etude cinétique.....	45
III.1.1. Introduction.....	45
III.1.2. Détermination du temps d'équilibre.....	46
III.2. Etude paramétrique.....	47
III.2.1. Effet du pH initial de la phase aqueuse.....	47
III.2.1.1. Etude de la prédominance des espèces métalliques Zn(II), Cd(II) et Ni(II)	47
III.2.1.2. Effet du pH initial de la phase aqueuse.....	50
III.2.2. Effet de la concentration initiale du mélange (Zn(II), Cd(II), Ni(II)).....	52
III.2.3. Effet du rapport V_A/V_O	53
III.2.4. Effet de la vitesse d'agitation.....	54
III.3. Etude de la re-extraction.....	55
Conclusion générale	
	57

Références bibliographique..... 58

Résumé

Abstract

خلاصة

Abréviation

A	Absorbance
Cd(NO₃)₂.4H₂O	Nitrate de cadmium tétrahydraté
[Cd²⁺]	Concentration de cadmium dans la phase aqueuse
D	Coefficient de distribution
D2EHPA	L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique
[D2EHPA]	Concentration de L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique dans la phase organique
IRTF	Infra rouge à transformée de fourrier
K	Kelvin
min	Minute
Ni(NO₃)₂.6H₂O	Nitrate de nickel hexahydraté
[Ni²⁺]	Concentration de nickel dans la phase aqueuse
ppm	Partie par million
R	Coefficient de corrélation
SAA	Spectrophotomètre d'absorption atomique
T	Température
tpm	Tour par minute
t	Le temps
V_{aq}	Volume de solution aqueuse
V_A	Volume de la phase aqueuse
V_{org}	Volume de solution organique
V_O	Volume de la phase organique
Zn(NO₃)₂.6H₂O	Nitrate de zinc hexahydraté
[Zn²⁺]	Concentration de zinc dans la phase aqueuse

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 01</i>	Principe De l'extraction Liquide-Liquide	06
<i>Figure 02</i>	Schéma général d'une colonne d'extraction liquide-liquide à contre-courant	12
<i>Figure 03</i>	Structure du dimère de D2EHPA	18
<i>Figure 04</i>	Structure du complexe MA_2ZH_z	19
<i>Figure 05</i>	Position des métaux lourds dans le tableau périodique	21
<i>Figure 06</i>	Les principaux métaux lourds	23
<i>Figure 07</i>	Photo de l'extracteur semi-pilote	36
<i>Figure 08</i>	Présente un schéma simplifié de l'extracteur.	37
<i>Figure 09</i>	Spectromètre d'absorption atomique PinAAcle 900H –PerkinElmer	39
<i>Figure 10</i>	Représentation schématique du spectrophotomètre d'absorption atomique	40
<i>Figure 11</i>	Spectres IRTF du Diesel seul	44
<i>Figure 12</i>	Spectres IRTF du Diesel + D2EHPA	44
<i>Figure 13</i>	Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps	46
<i>Figure 14</i>	Diagramme de prédominance des espèces de Zn(II) en phase aqueuse en fonction du pH; donné par CHEAQS ; [Zn ²⁺]=100ppm ; 1 ≤ pH ≤ 14	48
<i>Figure 15</i>	Diagramme de prédominance des espèces de Cd(II) en phase aqueuse en fonction du pH; donné par CHEAQS ; [Cd ²⁺]=100ppm ; 1 ≤ pH ≤ 14	49

Figure 16	Diagramme de prédominance des espèces de Ni(II) en phase aqueuse en fonction du pH; donné par CHEAQS ; [Ni ⁺]=100ppm ; 1 ≤ pH ≤ 14	50
Figure 17	Evolution du rendement d'extraction en fonction du pH	51
Figure 18	Evolution du log D en fonction du pH initial	52
Figure 19	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale du mélange.	53
Figure 20	Evolution du rendement d'extraction en fonction de rapport V _A /V _O	54
Figure 21	Evolution du rendement d'extraction en fonction de la vitesse d'agitation	55
Figure 22	La re-extraction du zinc(II), cadmium(II) et nickel(II) de la phase organique	56

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 01	Application de l'Extraction Liquide-Liquide	13
Tableau 02	Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus	15
Tableau 03	Principales familles de composés organophosphorés	15
Tableau 04	Classification des extractants organophosphorés	17
Tableau 05	Propriétés physiques du D2EHPA	18
Tableau 06	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	22
Tableau 07	Les principales caractéristiques physico-chimiques du nickel	26
Tableau 08	Les principales caractéristiques physico-chimiques du zinc	28
Tableau 09	Les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium	31
Tableau 10	Produits chimiques utilisés	34

Introduction générale

Introduction générale

Les activités humaines ont entraîné une augmentation significative de l'émission de divers polluants dans l'environnement, parmi lesquels certains sont nocifs non seulement pour la biodiversité mais aussi pour l'espèce humaine. Les secteurs industriels tels que l'agroalimentaire, la métallurgie, l'exploitation minière, la pharmacie, la production d'électricité, le raffinage du pétrole, la teinturerie et la papeterie sont particulièrement concernés. De plus, l'expansion des moyens de transport et l'utilisation intensive de produits phytosanitaires en agriculture constituent désormais une source prédominante de pollution environnementale. Parmi les contaminants libérés, les métaux lourds occupent une place significative.

Les métaux lourds, aussi appelés métaux en traces (Cr, Zn, Cd, Cu, Pb, Cr, Se, Hg, Ni, As, ...), sont des éléments naturels présents dans différents environnements tels que l'eau, les sols, et l'air. L'activité humaine a altéré leur répartition, leur concentration et leur spéciation, avec de nouvelles méthodes de dispersion (déchets industriels, fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères ou de déchets industriels), ce qui les rend potentiellement dangereux.

A cet effet, les recherches expérimentales et numériques sur la technique d'extraction liquide-liquide sont nombreuses. L'une des raisons d'une recherche si approfondie est leurs divers usages industriels. En réalité, dans divers domaines industriels tels que les industries pharmaceutiques, alimentaires, chimiques, pétrochimiques, etc. Il présente l'avantage de s'avérer facile et surtout efficace, en termes d'efficacité et de coût relatif de l'équipement utilisé, ce qui permet d'atteindre des degrés de séparation assez élevés.

Les colonnes d'extraction liquide-liquide (CELL) représentent l'un des dispositifs de contact multi-phasique les plus répandus dans divers domaines de l'ingénierie, tels que l'hydrométallurgie, le nucléaire, la pétrochimie, la pharmacie et l'agroalimentaire.

Notre étude s'est concentrée sur la mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide à l'échelle semi-pilote pour séparer le mélange de métaux (Zn, Cd, Ni) en utilisant l'extractant organophosphoré D2EHPA.

La première section (A) traite des concepts généraux des techniques de séparation, en mettant particulièrement l'accent sur l'extraction liquide-liquide, une synthèse bibliographique succincte des composés organophosphorés, ainsi qu'une vue d'ensemble des métaux lourds examinés (zinc, cadmium et nickel). La deuxième partie (B) expose les méthodologies expérimentales, y compris une étude sur un pilote semi-industriel d'extraction liquide-liquide. La dernière section (C) est dédiée à la présentation des résultats obtenus et aux discussions pertinentes ; une conclusion générale clôt ce travail de recherche.

Section A

Revue bibliographique

Chapitre I



Extraction liquide-liquide

I.1. Introduction

Depuis un certain temps, l'extraction liquide-liquide est devenue une technique largement utilisée en chimie analytique pour séparer et concentrer les métaux en raison de sa grande sélectivité [1]. Cette approche consiste en la migration d'un soluté d'une solution aqueuse vers une phase organique immiscible, procédé connu sous le nom d'extraction, suivi d'un transfert subséquent du soluté vers une seconde solution aqueuse, nommé réextraction. Les premières utilisations à grande échelle de cette méthode ont été constatées dans les domaines de l'industrie pétrolière et pharmaceutique. Cependant, c'est surtout la question du traitement des minerais radioactifs qui a motivé l'utilisation de l'extraction liquide-liquide en tant que méthode industrielle. Cela concerne non seulement le traitement des combustibles irradiés, mais aussi la séparation, la concentration et la récupération des métaux précieux ou toxiques contenus dans les effluents [1].

La technique d'extraction liquide-liquide permet d'extraire et de séparer divers solutés (tels que des acides, des métaux, des molécules organiques comme le phénol ou des colorants) présents dans des solutions aqueuses (telles que des jus de lixiviation, des effluents industriels...) [1]. Cette méthode repose sur les variations de solubilité du soluté entre deux phases partiellement miscibles, l'une étant aqueuse et l'autre organique [2].

Cette méthode est polyvalente et elle peut être adaptée à différentes échelles, allant du laboratoire à l'industrie.

I.2. Définition**I.2.1. Extraction**

Le processus d'extraction liquide-liquide, aussi connu sous le nom d'extraction par solvant, implique le transfert d'un élément particulier (soluté) d'une phase liquide vers une autre phase liquide qui ne peut pas être miscible avec la première. Les équilibres de distribution sont responsables des réactions d'extraction où les solutés sont répartis entre ces deux phases liquides, habituellement une phase organique (composée d'une molécule extractant dissoute dans un diluant) et une phase aqueuse [3].

I.2.2. Extractant

L'agent extractant est la substance active principale qui est responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à une autre.

En général, il s'agit d'un produit très visqueux ou même solide qui doit être dissous dans un diluant afin de garantir un contact efficace entre les deux phases [4].

Les critères à prendre en compte pour la sélection d'un extractant efficace sont les suivants [5]:

- Présente une faible solubilité dans la phase aqueuse,
- Ne génère pas d'émulsions stables lors de son incorporation dans la phase aqueuse,
- Est relativement économique,
- Son processus de purification est simple suite à l'extraction,
- Démontre une stabilité significative, notamment lors d'une réutilisation continue,
- Possède une capacité élevée de complexation des métaux,
- Se distingue par sa solubilité élevée dans les solvants aliphatiques et aromatiques.

Ce produit, qui est inflammable mais non volatil et non toxique, est dissous ou dilué dans un hydrocarbure possédant une haute inertie chimique. Ses caractéristiques physiques favorisent l'écoulement des liquides et la décantation.

I.2.3. Solvant

Il s'agit d'un composé organique qui a la capacité d'interagir ou de se combiner avec le soluté métallique, facilitant ainsi le transfert d'un ou plusieurs solutés. Ce composé présente des propriétés physico-chimiques qui lui permettent de former une phase organique continue qui n'est pas miscible avec la phase aqueuse [4].

I.2.4. Diluant

Un diluant se définit comme un liquide ou une combinaison de liquides dans lesquels un agent d'extraction est dissous. Il présente le grand avantage d'être un composé n'ayant aucune affinité pour le soluté extrait et formant une phase organique non miscible à la phase aqueuse.

Il est couramment utilisé afin de solubiliser les extractants, de diluer les solvants et surtout de stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (comme la densité, la viscosité...) [4].

Le choix du diluant nécessite les caractéristiques suivantes [6]:

- Faible viscosité.
 - Insolubilité avec l'eau.
 - Stabilité chimique.
 - Absence de toxicité.
 - La masse volumique de la phase non aqueuse doit différer d'au moins 120 kg.m^{-3} de celle de la phase aqueuse.
 - Il est nécessaire que la tension interfaciale avec l'eau soit inférieure à 10 N.m^{-1} .
 - Dans le cadre d'une élimination de l'eau par distillation, la température d'ébullition doit dépasser 170°C .
- ❖ Le mélange de l'extractant et du diluant forme le solvant.

I.2.5. Raffinat

Il s'agit d'une solution d'alimentation dans laquelle une partie ou la totalité du soluté a été transférée vers une autre phase, laissant ainsi la phase résiduelle appauvrie en soluté [7].

I.2.6. Extrait

La phase distincte, souvent organique, renferme les solutés qui ont été prélevés de la phase raffinée [7].

I.3. Principe de la séparation par extraction liquide-liquide

La technique d'extraction liquide-liquide exploite la répartition inégale entre deux phases liquides pratiquement immiscibles pour séparer deux ou plusieurs composants d'un mélange [8].

La phase organique, connue sous le nom de solvant, est constituée d'une ou plusieurs molécules extractantes qui ont été dissoutes dans un diluant organique qui est inerte par rapport au métal. Toutefois, un ou plusieurs cations métalliques contenus dans la solution aqueuse seront plus ou moins fortement extraits dans la phase organique en formant des complexes organo-solubles avec l'agent extractant [4].

La méthode de séparation décrite consiste à mélanger de manière étroite des solvants organiques et des solutions aqueuses dans des équipements de mélange à deux phases tels que des ampoules, des colonnes ou des mélangeurs. Les phases sont ensuite séparées par centrifugation ou décantation gravimétrique [7].

En pratique, le procédé d'extraction liquide-liquide nécessite deux étapes distinctes :

1. Mettre en contact étroit deux phases liquides pendant une durée adéquate afin d'atteindre un état d'équilibre ou de quasi-équilibre, pendant lequel les solutés sont transférés de la phase aqueuse (solution d'alimentation) vers le solvant organique.

2. Les deux liquides (extrait et raffinat) sont séparés principalement par gravité naturelle. Dans certains cas, d'autres forces telles que la force centrifuge, les champs électriques, etc. ..., peuvent être utilisées pour faciliter la séparation [9].

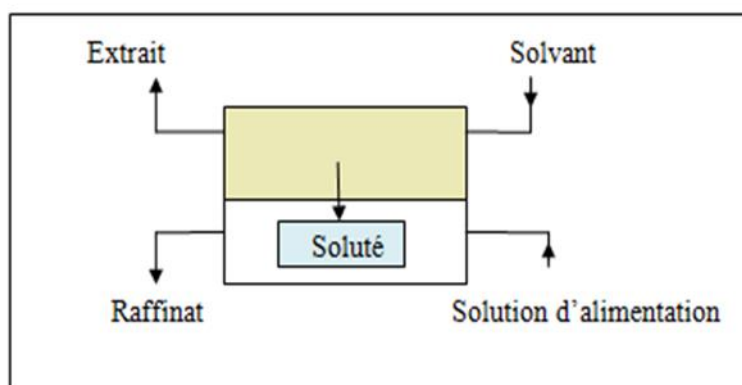


Figure 01 : Principe de l'extraction liquide-liquide.

I.4. Diverses formes d'extraction liquide-liquide

Il est possible d'implémenter un système d'extraction liquide-liquide de diverses manières [10].

I.4.1. Extraction simple

L'équilibre entre deux phases liquides non miscibles peut être établi en agitant et en séparant mécaniquement les deux liquides. Ce processus d'équilibre peut être réalisé à travers des techniques telles que l'extraction, le lavage ou la dés extraction.

I.4.2. Extraction multiple

Cette méthode d'extraction peut être effectuée de façon continue ou discontinue.

- L'extraction discontinue consiste à extraire de manière continue la phase aqueuse en utilisant systématiquement une phase organique fraîche à chaque opération.
- L'extraction continue peut être effectuée en faisant circuler de manière continue un solvant organique à travers une solution aqueuse stationnaire.

- Dans le processus d'extraction chromatographique, la phase liquide mobile utilisée est la phase aqueuse, caractérisée par sa polarité supérieure à celle de la phase stationnaire. Cette dernière est constituée d'une phase organique adsorbée sur un support poreux hydrophobe [7].

I.5. Paramètres influençant l'extraction

Différents paramètres peuvent influencer l'extraction de soluté, il est essentiel de prendre en considération ces paramètres [11]. Ces paramètres sont les suivants :

- La température ambiante.
- La concentration des différents composants impliqués dans la réaction.
- Le temps nécessaire pour le contact entre les phases.
- La nature du diluant (polaire ou non, dissociatif ou non).
- Caractéristique des ions non impliqués dans la phase aqueuse [12].

I.6. Critères pour sélectionner le solvant

Une étape essentielle dans le processus d'extraction est la sélection du solvant, qui repose sur les critères suivants. En règle générale, ces critères sont établis en tenant compte d'un compromis entre des aspects technico-économiques et les caractéristiques physico-chimiques du produit [13-14].

- Le coefficient de distribution élevé indique que le solvant a une forte affinité avec le soluté, une affinité qui permet de réduire le rapport solvant/alimentation.
- Il est essentiel d'avoir un solvant soluble ou presque insoluble dans l'eau (si l'eau est utilisée comme solution d'alimentation) afin de minimiser la perte de solvant lors de la phase raffinée et d'éviter un simple transfert de pollution.
- La différence de masse volumique entre les phases organique et aqueuse doit être d'environ 10%. Cela afin d'assurer une décantation agréable.
- L'importance de la tension interfaciale réside dans son impact sur l'efficacité de la dispersion. La présence d'une tension interfaciale faible favorise la dispersion des phases et améliore l'efficacité de leur contact. Les systèmes à faible tension interfaciale sont considérés comme des systèmes "faciles". Cependant, ils ont tendance à avoir une coalescence plus lente, ce qui peut nécessiter des temps de contact plus longs pour la séparation des phases.

- Une viscosité faible (inférieure à 3 mPa.s) est préférable, car elle détermine la quantité d'énergie nécessaire pour le système (agitation, pompage...). Les viscosités élevées entraînent des difficultés lors du pompage et de la dispersion, et réduisent la vitesse de transfert de matière.
- Il est primordial de considérer la disponibilité et le coût du solvant approprié. Il faut s'assurer que le solvant est disponible sur le marché. Son coût peut représenter une dépense significative, à la fois pour la charge initiale du procédé et pour le remplacement des pertes de solvant pendant son fonctionnement.
- Il est crucial de prendre en compte la toxicité et l'inflammabilité du solvant en matière d'hygiène et de sécurité au travail.
- Il est essentiel de considérer la stabilité physico-chimique du solvant, en particulier s'il a tendance à se décomposer, à se polymériser ou à réagir avec certains composants de l'alimentation.
- Il est important de tenir compte de la volatilité du solvant. Il n'est possible d'utiliser que des solvants peu volatils dans un système ouvert.
- La corrosivité du solvant peut entraîner des problèmes liés aux matériaux de construction. Il est important de déterminer les vitesses de corrosion si cela risque de se produire.
- L'effet corrosif du solvant peut causer des difficultés pour les matériaux utilisés dans la construction. Les vitesses de corrosion sont cruciales pour évaluer le risque de corrosion.
- Il est préférable d'utiliser un solvant ayant un point de congélation suffisamment bas pour éviter sa cristallisation ou sa précipitation pendant l'extraction.

Tout solvant efficace devrait idéalement avoir toutes les caractéristiques mentionnées précédemment. Il n'est cependant pas fréquent qu'un seul composé ait toutes ces caractéristiques en même temps. C'est la raison pour laquelle il est souvent préférable de se focaliser sur une ou deux caractéristiques les plus significatives en matière d'efficacité d'extraction.

I.7. Analyse de la capacité d'extraction :

Les grandeurs liées à l'extraction seront utilisées pour étudier l'extraction liquide-liquide :

I.7.1. Coefficient de distribution

Un paramètre expérimental est le coefficient de distribution (D). Les masses ou concentrations molaires des solutés entre deux phases sont représentées par ce rapport lorsque l'équilibre est atteint à une température donnée [7].

La relation fournit cela :

$$D = \frac{C_M(org)}{C_M(aq)} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (1)$$

Avec : $C_M = \sum n_j \times C_j$ (2)

Où :

« **j** » est l'une des formes chimiques de M, tandis que **C_j** est sa concentration, et **n_j** est le coefficient stoechiométrique,

C_M: représente la concentration du métal M,

m_i et **m_f** : représente les masses finale et initiale du métal M dans la phase aqueuse,

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

I.7.2. Coefficient de partition

La relation entre la concentration d'une substance sous une seule forme spécifique A dans un extrait et la concentration de la même forme dans d'autres phases à l'équilibre.

Le coefficient de partition pour les systèmes aqueux/organiques est défini comme suit:

$$P = \frac{a_{iaq}}{a_{iorg}} = \exp(\Delta\mu_i/RT) \quad (3)$$

Il est intéressant de connaître les différents facteurs qui influencent les performances d'extraction de tels systèmes, c'est-à-dire les variables dont dépend le système.

La relation entre l'activité **a_i** et la concentration de l'espèce (i) est la suivante :

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (4)$$

La relation (3) devient alors :

$$P = \frac{a_{iaq}}{a_{iorg}} = \frac{\gamma_i \cdot C_{iaq}}{\gamma_i \cdot C_{iorg}} \quad (5)$$

Le coefficient d'activité des solutions très diluées est proche de 1, ce qui signifie :

$$P = \frac{C_{iaq}}{C_{org}} \quad (6)$$

I.7.3. Rendement ou efficacité d'extraction

L'efficacité de l'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être mesurée en fonction de sa proportion dans la phase organique, exprimée en pourcentage (%).

Le rendement d'une extraction (R%) correspond à la proportion de la quantité totale d'un élément initialement présent dans un volume spécifique de solution aqueuse qui est transférée vers un volume spécifique de solution organique [7].

$$R = \frac{C_{M_{org}}V_{org}}{[(C_{M_{org}}V_{org}) + (C_{M_{aq}}V_{aq})]} \times 100 \quad (7)$$

Soit :

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (8)$$

D et R ont la relation suivante :

$$D = \left(\frac{R}{100 - R} \right) \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (9)$$

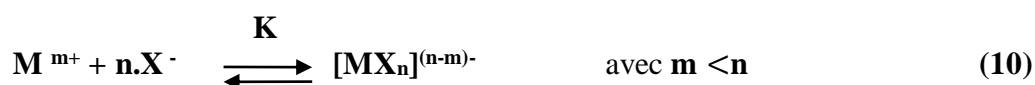
I.8. Classification et mécanismes des Systèmes d'extraction

Il existe différentes interactions lors de l'extraction liquide-liquide. La diversité résulte de diverses réactions qui contrôlent le déplacement du soluté. On distingue quatre types de phénomènes lors d'une extraction [6].

- ❖ Extraction par échange d'anion.
- ❖ Extraction par solvation.
- ❖ Extraction par chélation.
- ❖ Extraction par échange cationique.

I.8.1. Extraction par échange d'anion

Dans ce système, l'ion métallique M^{m+} crée un complexe anionique en interaction avec un ligand anionique X^- :



Où :

La variable **m** symbolise la charge de l'ion métallique tandis que **n** correspond au nombre de ligands associés au métal [15].

1.8.2. Procédé d'extraction par solvation

La solvation fait référence au processus physico-chimique observé lorsqu'un composé chimique se dissout dans un solvant. Un solvant est qualifié de solvant s'il contient d'azote ou de phosphore, un atome d'oxygène, de soufre (O, N, S, P) capable d'établir une liaison de type donneur-accepteur, également appelée liaison de coordination. Les alkylphosphates, les alkylphosphonates et les alkylphosphines appartiennent à la famille de composés possédant ces propriétés [12].

L'équilibre d'extraction est formulé de la manière suivante :



Où :

M^{m+} : représente l'ion métallique à extraire,

X^- : désigne l'anion qui lui est associé,

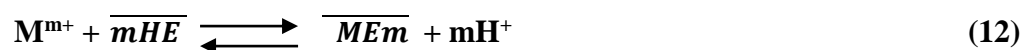
Ex : composé organique extractant,

$\overline{\quad}$: phase organique.

Une analyse expérimentale de cette réaction permet de calculer le coefficient stoechiométrique **n** de l'espèce **Ex** en traçant **logarithme de D** en fonction de **Log [Ex]** tout en maintenant la concentration en métal constante [7].

I.8.3. Extraction par chélation

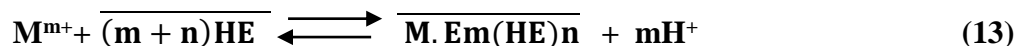
Dans cette situation, l'extractant présente une structure fonctionnelle acide similaire à celle d'un atome qui donne un doublet électronique. L'extractant remplit simultanément les fonctions d'échangeur de cations et de solvant.



I.8.4. Extraction par échange cationique

Cette opération d'extraction nécessite le transfert d'un ou plusieurs protons entre un agent extractant acide et un cation métallique se trouvant dans la phase aqueuse.

L'extraction peut être décrite en se basant sur l'équilibre général suivant.



Le coefficient de distribution est exprimé de la manière suivante :

$$\text{Log } D = \text{Log } K + (m+n) \overline{\log HE} + m \text{pHe} \quad (14)$$

Où:

K représente la constante d'équilibre associée à la réaction d'extraction [7].

I.9. Système d'extraction liquide- liquide sur semi pilote

On examine une colonne conforme au schéma illustré dans [la figure 02](#). Cette colonne peut être subdivisée en trois parties distinctes : la section active où les phases entrent en contact, ainsi que les deux zones de décantation, localisées respectivement en amont et en aval de la colonne, où les phases se séparent. En ajustant le débit de soutirage Q_s , il est envisageable de maintenir le niveau de l'interface au niveau du décanteur supérieur. Ce mode de fonctionnement est couramment observé dans de nombreuses colonnes utilisées en laboratoire et dans l'industrie. La phase légère est associée à la dispersion. Il est admis que le débit de la phase légère t Q à la sortie de l'installation est exempt de toute trace de phase lourde, bien que le débit de soutirage en pied puisse éventuellement contenir une fraction de phase légère entraînée [17].

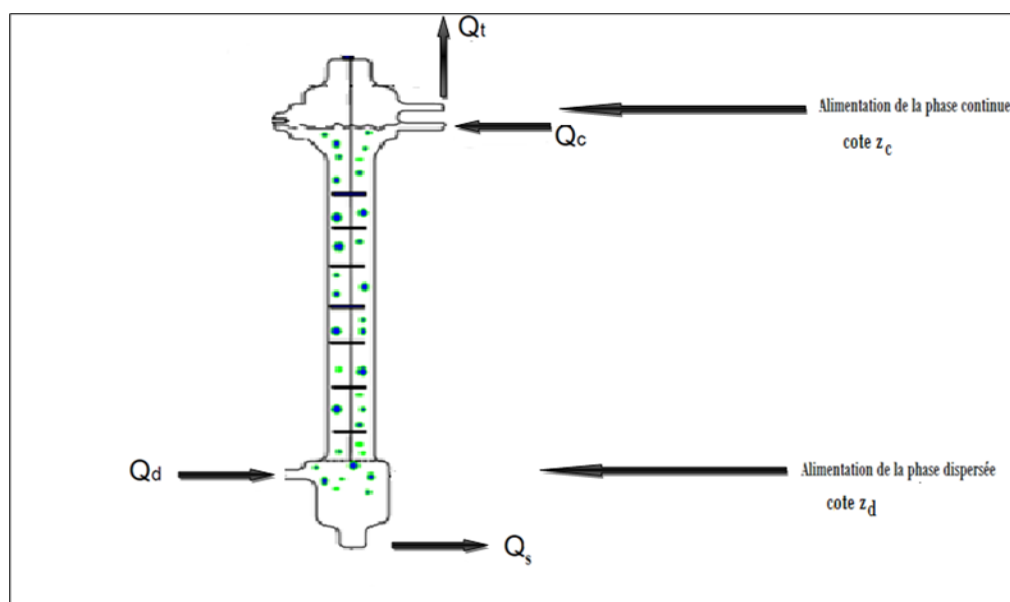


Figure 02 : Disposition globale d'une colonne d'extraction liquide-liquide en contre-courant.

I.10. Application industrielle de l'extraction liquide-liquide

Depuis Vingt-cinq ans, les utilisations industrielles de l'extraction liquide-liquide ont connu une croissance rapide. En 1907, la méthode EDLENU a été intégrée dans le secteur pétrolier afin de supprimer les composés aromatiques présents dans les huiles de pétrole par le biais d'un traitement au dioxyde de soufre liquide [18].

Tableau 01 : Utilisation de la technique d'extraction liquide-liquide [6-19].

Applications et Etat d'Activités de L'Extraction Liquide-Liquide						
Industrie	Pétrochimique	Chimique	Alimentaire & Pharmaceutique	Métallurgique	Nucléaire	Environnement
Application	* Production d'aromatiques * Purification du Pétrole * Alkylation	* Synthèse de polymères Fibres, Pesticides, Herbicides...	* Gestion des antibiotiques et des vitamines * Nettoyage des produits génétiques	*Récupération et purification des métaux	*Traitement des déchets	* Gestion des eaux contaminées * Collecte et recyclage de produits
Activité	Optimisation des Procédés	Optimisation et développement du processus	Optimisation et développement du processus	Recherche de solvants plus efficaces	Développement du processus	Optimisation et développement processus

I.11. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

a. Avantages

- ❖ La possibilité de travailler à des températures basses (séparation de produits thermosensibles).
- ❖ Faciliter la distinction entre des produits ayant des volatilités très proches, tels que les isomères.
- ❖ Les équipements peuvent être compacts tout en étant hautement performants.
- ❖ Les expériences en laboratoire se déroulent aisément.
- ❖ La récupération de produits lourds, caractérisés par un point d'ébullition élevé, requiert une consommation énergétique moindre par rapport à la distillation.

b. Inconvénients

- ❖ Prendre en compte plusieurs étapes d'extraction afin d'obtenir un rendement optimale.
- ❖ L'utilisation des quantités considérables de solvants organiques entraîne une augmentation des coûts de recyclage.

- ❖ L'émulsion pose des problèmes qui empêchent la récupération de 100% de l'extrait.
- ❖ Les impuretés de l'éluant présentes dans le produit raffiné nécessitent une étape de prétraitement de l'échantillon avant la phase d'évaporation.
- ❖ Ce sont des méthodes manuelles qui nécessitent du temps et du personnel, car elles sont peu automatisables.
- ❖ Il s'agit de méthodes manuelles qui exigent des ressources en temps et en personnel, étant donné leur faible automatisation.
- ❖ La toxicité des solvants réside dans leur nature toxique, ce qui requiert l'utilisation de mesures de protection telles que des gants en nitrile, des lunettes de protection et une manipulation sous une hotte.
- ❖ Les solvants organiques présentent des caractéristiques chimiques qui compliquent l'extraction des molécules très polaires.

Chapitre II



Les extractants organophosphorés

II.1. Notions sur la chimie des composés organophosphorés

II.1.1. Introduction

Le phosphore, qui constitue environ 0,04 % des atomes présents dans la croûte terrestre, a longtemps été symboliquement lié à la lumière et à la vie. Il joue un rôle essentiel dans la chimie du vivant, étant utilisé dans la structure des acides nucléiques, des tissus osseux et des lipides. Ils suscitent une véritable vénération et exercent donc un double attrait [20].

La chimie du phosphore est devenue une discipline à part entière. De nos jours, les organophosphorés sont utilisés dans la fabrication de médicaments, d'huiles additives, d'insecticides [21-22], d'agents plastifiants, d'agents de flottation, d'additifs pour carburants, de stabilisateurs, d'antioxydants, d'agents ignifuges, de tensioactifs, d'antiviraux, d'agents de complexation ou d'extraction, et bien d'autres encore.

Tableau 02 : Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus [7].

Composé	Formule générale	Exemple
Phosphines	PR_3	Tributylphosphine
Phosphites	$P(OR)_3$	Triéthylphosphite
phosphonites	$PR(OR)_2$	Ethyl-diméthyl-phosphonite

Tableau 03 : Principales familles de composés organophosphorés [7].

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphines	H_3P
Oxydes de phosphines	H_3PO
Phosphoranes	H_5P
Acides phosphoreux	$P(OH)_3$
Acides phosphineux	$PH_2(OH)$
Acides phosphoniques	$H(OH)_2PO$
Acides phosphiniques	$H_2(OH)PO$
Esters phosphoriques	$(OH)_3PO$
Pyrophosphates et esters pyrophosphoniques	$(H_2PO)_2(O)$

II.1.2. Dérivés organiques du phosphore

Les dérivés organiques du phosphore sont largement utilisés dans divers secteurs industriels, notamment [23]:

- L'industrie métallurgique, où ils sont utilisés pour le nettoyage, la protection et les revêtements anticorrosifs.
- Les réactifs de flottation.

- Les matières premières dans la préparation de plastiques incombustibles.
- Les anti-oxygènes.
- Les réactions entre les dérivés organiques et les minéraux.
- La biologie, où ils sont utilisés comme insecticides, herbicides et dans d'autres applications.

Enfin, les organophosphorés sont des extractants hautement sélectifs pour les métaux. À l'échelle industrielle, leur développement connaît actuellement une croissance spectaculaire.

II.2. Aperçu sur les extractants organophosphorés

II.2.1. Introduction

Les organophosphorés sont des extractants sélectifs de métaux utilisés à grande échelle dans l'industrie, et leur développement connaît actuellement une croissance remarquable. Ils peuvent agir à la fois comme échangeurs cationiques (dans le cas des extractants acides) et comme extractants neutres ou solvatants [24].

Dans ce travail, notre choix s'est porté sur l'acide di-2-éthylhexylphosphorique (D2EHPA), afin de tester leur efficacité d'extraction vis-à-vis des ions métalliques Zn(II), Cd(II) et Ni(II).

II.2.2. Classification

Les extractants organophosphorés sont une catégorie essentielle de composés organophosphorés largement utilisés dans diverses applications (enrichissement de l'uranium, extraction des métaux lourds, etc...) [25]. Ils sont regroupés en familles, comme indiqué dans [le Tableau 4](#)

Tableau 04 : Classification des extractants organophosphorés [7].

Classe	Nom chimique	Ab Abréviation	Utilisation
Extractantssolvatants			
1-Ester phosphorique	Tributylphosphate	TBP	U, Zn/Hf, Fe, Terre rare, Thallium
2-Ester phosphonique	Di-butylbutylphosphonate	DBBP	
Extractants acides			
1-Acides phosphoriques	-Acide di-(2-ethyl hexyl) phosphorique	D2EHPA	Uranium avec H ₃ PO ₄
	-Acide di-p-octylphenyl phosphorique	O.P.P.A	Uranium avec H ₃ PO ₄
2-Acides phosphoniques	-Acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique	M2EHPA	Co/Ni,Zn,Be,Cu,In,Ge,
	-Acide 2-ethyl hexylphosphonique	PC-88A	Terre rare, Co/Ni, Terre rare,
	-mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418(RD577)	
3-Acides phosphiniques	-Acide dodécylhydroxydiphosphonique	DHDPA	Zn,Ag,Ge,Mo,Nb,Ti
	-Acide diaminododecyl-tetraméthyltétra phosphonique	DADTMTPA	
	-Acide di-2,4 ,4-trimethyl penthyl phosphinique	Cyanex	Mn, Cu, Zn
	-Acide di-ethylhexylphosphinique	P-229	Co/Ni, Terre rare

II.3. Revue sur l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)

II.3.1. Introduction

Les acides phosphoriques jouent un rôle essentiel dans la récupération et la séparation de divers métaux, notamment l'uranium, les terres rares et d'autres métaux et substances chimiques. En 1955, le D2EHPA a été le premier extractant utilisé pour l'extraction de l'uranium à partir de ses minerais [26-27, 7].

II.3.2. Propriétés physico-chimiques

L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique est une substance liquide, visqueuse, transparente et incolore. Les caractéristiques physiques de cette substance sont résumées dans le Tableau 05.

Tableau 05 : Propriétés physiques du D2EHPA [7].

Caractéristiques	Unité	Valeurs
Masse molaire	(g.mole ⁻¹)	322,43
Masse volumique à 25°	(g.ml ⁻¹)	0,976-0,997
Indice de réfraction à 25°C		1,4418
pKa (K _a : constante d'acidité)		1,72
Constante de dimérisation (K _d)		5,01.10 ⁴
Température d'ébullition à 0,015 torr	(° C)	155
Point flash (méthode à capsule ouverte)	(° C)	171
Viscosité dynamique à 20°C	(poise)	0,56
Solubilité du D2EHPA dans l'eau à 20°C	(% mas)	0,01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA à 20°C	(% mas)	2,4

Le D2EHPA est considéré comme un produit dangereux en raison de sa capacité à provoquer de graves brûlures cutanées et muqueuses. Il présente une grande stabilité à des températures relativement basses ($\leq 60^\circ\text{C}$) [28].

II.3.3. Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA présente une grande solubilité dans les solvants organiques. Les molécules de D2EHPA interagissent entre elles par le biais de liaisons hydrogène, formant ainsi des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant. Le D2EHPA est généralement présent sous forme de dimères (solvant non polaires), comme le montre la **Figure 03** [29].

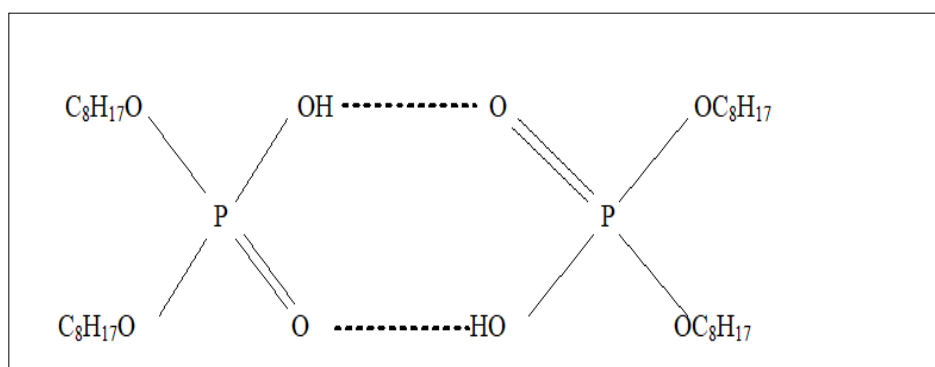


Figure 03 : La structure du dimère de D2EHPA [29].

Dans les solvants polaires tels que les alcools ou les acides organiques, les interactions entre les molécules du solvant et celles du D2EHPA empêchent l'association des molécules de D2EHPA, qui se retrouvent donc sous forme de monomères [29].

De plus, le D2EHPA présente une très faible solubilité dans les solutions aqueuses. Il agit comme un surfactant, où son groupe polaire hydrophile (OH) est immergé dans le milieu aqueux, tandis que sa chaîne hydrocarbonée hydrophobe reste à l'extérieur de la phase aqueuse [29].

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu en fonction du pH de ces solutions [29].

II.3.4. Mécanisme d'extraction

L'extraction repose principalement sur le processus d'échange ionique lors de l'utilisation du D2EHPA. Le proton contenu dans le groupement PO-H est très mobile et a tendance à être échangé avec les cations à extraire. De plus, l'atome d'oxygène du groupement phosphoryle P=O se lie également aux ions extraits en formant des complexes de chélation, comme illustré dans le schéma ci-dessous [30-31].

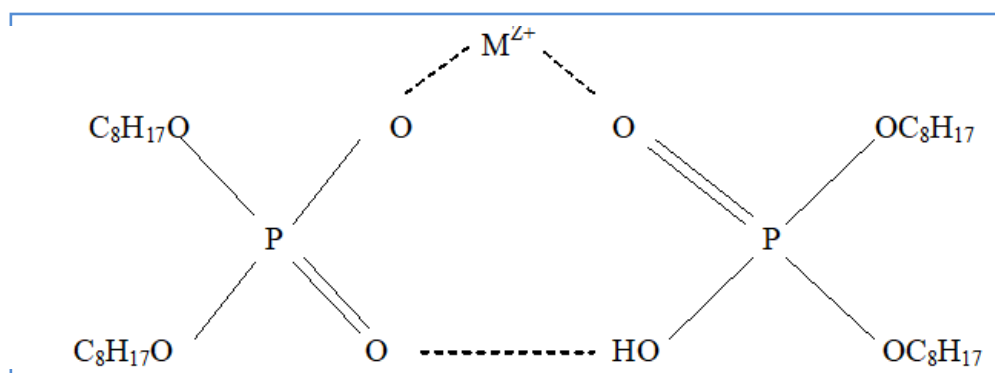


Figure 04 : La structure du complexe $MA_{2Z}H_Z$.

M : métal extrait; **Z** : charge de l'ion métallique

L'extraction par le D2EHPA et la formation des complexes métalliques dépendent de divers facteurs, notamment la concentration des cations métalliques, la nature du solvant organique, l'acidité de la phase aqueuse et le type de cations extraits.

II.3.5. Applications

Les alkylphosphates jouent un rôle crucial dans divers secteurs de l'industrie chimique. Leur utilisation comprend les domaines suivants : comme plastifiants offrant une stabilité à la lumière et des propriétés retardatrices de flamme; comme agents de contrôle d'allumage de

l'essence; comme retardateurs de feu; comme agents anti-mousses dans les peintures à base d'eau; comme plastifiants pour le plastique et le caoutchouc synthétique [32-34].

- Dans une étude menée par D. D. Pereira et al [33]. L'extraction du zinc par le D2EHPA a été examinée. Les chercheurs se sont concentrés sur la récupération du sulfate de zinc à partir d'un effluent industriel produit par Votorantim Co au Brésil.

Chapitre III



Les métaux lourds

III.1. Introduction

Les métaux lourds sont principalement présents dans la nature sous forme de minerais et sont généralement peu communs à l'état natif. Ils peuvent être répartis dans divers compartiments de l'environnement, mais en concentrations très faibles, souvent en tant qu'éléments traces métalliques. Un métal lourd désigne un élément métallique du tableau périodique ayant un poids atomique élevé et une densité supérieure à 5 (soit plus de 5000 kg/m³).

Au sein de cette catégorie de métaux lourds, on identifie des éléments essentiels à la croissance des organismes vivants ainsi que des métaux à risque de pollution ou de toxicité pour les plantes et les animaux, notamment le plomb, le mercure, le nickel, le cadmium, le cobalt, etc [35].

Un métal lourd est un élément chimique appartenant à une catégorie peu définie d'éléments de la table périodique qui démontrent des propriétés métalliques. Cette catégorie inclut principalement les métaux de transition, les lanthanides, les métalloïdes et les actinides.

Bloc s		<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5 </div>										Bloc p					
H																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure 05 : Position des métaux lourds dans le tableau périodique.

III.2. Définition

Les métaux lourds peuvent être désignés par divers termes synonymes, tels que les éléments en traces, les éléments traces, les éléments rares et les non essentiels ou éléments essentiels. En outre, le terme de "métaux lourds" est parfois étendu pour englober les métaux à partir de la quatrième période du tableau périodique, tels que l'aluminium, le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc [36].

III.3. Sources des métaux lourds

Les sources de métaux lourds peuvent être divisées en deux catégories : naturelles et anthropiques. En effet, la plupart des métaux lourds se trouvent naturellement dans la croûte terrestre, ce qui signifie qu'ils peuvent être libérés dans l'atmosphère en quantités variables soit par l'érosion éolienne, soit lors d'éruptions volcaniques [37].

Les sources anthropiques, d'autre part, sont principalement associées à diverses activités humaines, telles que la combustion de fioul lourd ou de combustibles minéraux, les industries de fonderie, l'incinération des déchets, et de métallurgie pour les métaux ferreux et non ferreux, ainsi que les déchets urbains comme les eaux usées, les boues d'épuration et les déchets ménagers. Les activités agricoles peuvent également contribuer à la présence de métaux lourds dans l'environnement [37].

Tableau 06 : Métaux présents dans l'environnement : sources industrielles et agricoles [38].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils Électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudure	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

III.4. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Un métal est une substance qui provient généralement d'un minerai ou d'un autre métal, qui se caractérise par son éclat distinctif ainsi que sa bonne conductivité thermique et électrique. Dans la littérature, on utilise parfois le terme "métal pesant". En tout, il y a quarante et un métaux qui correspondent à cette définition générale, auxquels s'ajoutent cinq

métalloïdes. La figure suivante présente les principaux métaux lourds, accompagnés de leurs températures de fusion, températures d'ébullition et densités respectives [23].

26 2750 1535 7,86 Fe Fer	27 58,933 2870 1495 8,9 Co Cobalt	28 58,71 2732 1453 8,9 Ni Nickel	29 63,54 2567 1083 8,96 Cu Cuivre	30 65,37 906 419,5 7,14 Zn Zinc
44 4900 2360 12,44 Ru Ruthénium	45 102,91 3727 1966 12,41 Rh Rhodium	46 106,4 2970 1554 12 Pd Palladium	47 107,87 2212 961,8 10,5 Ag Argent	48 112,41 765 320,9 8,65 Cd Cadmium
76 5027 3045 22,57 Os Osmium	77 192,2 4527 2410 22,42 Ir Iridium	78 195,09 3827 1772 21,45 Pt Platine	79 196,97 2807 1064,3 19,3 Au Or	80 200,59 356 -38,7 13,54 Hg Mercure

Figure 06 : Les principaux métaux lourds.

III.5. Contamination par les métaux lourds

III.5.1. Contamination de sol

On parle de contamination du sol lorsque la concentration en éléments traces métalliques dans un sol dépasse celle présente naturellement. Cependant, cette contamination n'a pas d'incidence sur la qualité du sol [39].

III.5.2. Contamination de l'air

Les métaux lourds ont la capacité de se disperser dans les couches supérieures de l'atmosphère et de retomber ailleurs, après avoir été transportés sur de très longues distances.

Dans l'air, les métaux lourds peuvent principalement se présenter de deux manières :

- Certains composés métalliques volatils se trouvent sous forme gazeuse, caractérisée par une pression de vapeur saturante élevée.
- D'autres composés métalliques solides se déposent sur de minuscules particules ou poussières générées lors de processus de combustion [40].

III.5.3. Contamination de l'eau

Les métaux présents dans l'eau peuvent se trouver sous forme de complexes ou de particules en suspension dans la solution. La répartition des métaux lourds est principalement

influencée par divers processus tels que la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption [41].

III.6. Impact toxicologique

➤ Effets sur la santé

Les métaux lourds sont dangereux, car ils ne peuvent pas être dégradés chimiquement ou biologiquement, ce qui signifie qu'ils persistent dans l'environnement. De plus, ils ont la capacité de s'accumuler et de se concentrer dans les organismes vivants, Cela conduit à des effets toxiques à court et/ou à long terme. Chez les êtres humains, ils peuvent causer des problèmes au niveau du système des reins, nerveux, du foie et des voies respiratoires. Certains métaux lourds tels que le nickel, le chrome, le cadmium et l'arsenic sont également connus pour leur potentiel cancérigène [37].

➤ Effets sur l'environnement

Actuellement, la protection de l'environnement est devenue un enjeu majeur au sein de notre société. Les écosystèmes tels que les forêts, les océans, les terres agricoles et la diversité biologique sont d'une importance cruciale, nécessitant une attention particulière, malgré les défis que cela peut représenter. L'usage inadéquat des métaux lourds peut entraîner diverses conséquences néfastes sur l'environnement [37]. Lorsque les métaux lourds se fixent sur des substrats tels que les sols et les eaux, cela conduit à une contamination de la chaîne alimentaire, avec une accumulation dans les organismes vivants perturbant les équilibres et les processus biologiques [37].

III.7. Aspect théorique sur le nickel

III.7.1. Généralité

Le nickel a été connu depuis l'Antiquité. En 1751, le chimiste suédois **Axel Fredrik Cronsterd** l'a isolé pour la première fois. Il occupe la 22ème place parmi les éléments les plus abondants dans la croûte terrestre.

Le terme "nickel" a été attribué par les mineurs saxons qui extrayaient du minerai de cuivre. Il vient en partie de l'incapacité à extraire le cuivre de ce qui était supposé être du minerai de cuivre à l'époque. Ils l'ont appelé "kipfernickel", ce qui signifie "cuivre du diable".

Le nickel est fréquemment trouvé en association avec le fer, le cuivre, le chrome et le cobalt dans les minerais [42].

III.7.2. Propriétés physico-chimiques du nickel

Le nickel est un élément chimique faisant partie de la famille des métaux de transition, qui regroupe les éléments chimiques des périodes IIIB à IIB dans le tableau périodique, il est représenté par le symbole Ni et possède le numéro atomique 28. Le nickel est un métal de couleur blanc-argenté qui présente des propriétés de dureté, de malléabilité et de ductilité. Il peut être rendu brillant par polissage [37].



Le nickel se présente sous la forme de cinq isotopes stables : ^{58}Ni (68,25 %), ^{60}Ni (26,10 %), ^{61}Ni (1,15 %), ^{62}Ni (3,60 %), ^{64}Ni (0,90 %). En plus de cela, il existe également sept isotopes radioactifs identifiés [37].

Le nickel démontre une stabilité remarquable lorsqu'il est exposé à l'eau et à l'air, son oxydation est difficile, même dans des conditions d'air humide. Sous forme de poudre métallique, le nickel présente une capacité exceptionnelle à adsorber les molécules gazeuses, telles que l'hydrogène, ce qui en fait un super-adsorbant. Il est couramment utilisé en tant que catalyseur dans des réactions d'hydrogénation, notamment avec le Nickel de Raney [37].

En raison de sa résistance à la corrosion et de sa facilité à former des alliages avec d'autres métaux, le nickel est largement utilisé dans la fabrication d'aciers inoxydables et de divers autres alliages [37].

L'acide chlorhydrique, nitrique et sulfurique peut facilement dissoudre le nickel, produisant du gaz d'hydrogène. L'espèce ionique principalement observée est l'ion Ni^{2+} , qui se caractérise par une teinte verte [42]. Le [tableau 07](#) présente les caractéristiques physico-chimiques du nickel :

Tableau 07 : Les caractéristiques physico-chimiques fondamentales du nickel [37]

Paramètres	Valeur
Numéro atomique	28
Masse atomique	58,6934 g/mol
Masse volumique	8,9 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de fusion	1453 °C
Température d'ébullition	2732 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,124 nm
Rayon ionique	0,069 nm (+II) ; 0,06 nm (+III)

III.7.3. Utilisation et intérêt du nickel

Le nickel joue un rôle essentiel dans notre vie quotidienne en tant que l'un des principaux métaux de base de notre époque. Il est largement utilisé dans de nombreux alliages avec d'autres métaux, notamment dans les aciers inoxydables, qui représentent la principale utilisation du nickel aujourd'hui. Ainsi, le nickel est présent dans les aciers utilisés dans la construction ainsi que dans les superalliages. Ces derniers sont des matériaux privilégiés dans des industries telles que l'aéronautique, la chimie, l'électronique, etc [37].

Le nickel est employé dans diverses applications, notamment dans la fabrication de batteries rechargeables pour téléphones, ordinateurs et voitures électriques. Il est également utilisé dans l'industrie du verre pour produire une coloration verte, dans la bijouterie pour créer de l'or blanc, comme revêtement protecteur sur d'autres métaux. Ce procédé, connu sous le nom de nickelage, est utilisé pour prévenir l'oxydation ou la corrosion des surfaces métalliques susceptibles de s'oxyder [43].

III.7.4. Toxicité du nickel

➤ Effets sur la santé

Le nickel est largement utilisé par l'homme dans diverses applications, notamment en tant que composant essentiel de l'acier et d'autres produits métalliques. Une exposition aux composés de nickel est connue pour augmenter le risque de cancer du poumon et des voies nasales, ainsi que pour causer des fibroses pulmonaires. Le nickel et ses dérivés sont classés comme agents cancérigènes avec un seuil d'action défini [44].

L'exposition de l'homme au nickel par inhalation de particules de poussière, par ingestion alimentaire et hydrique, par le tabagisme, ainsi que par contact avec divers objets tels que des pièces de monnaie et des bijoux. Une absorption excessive de nickel peut déclencher des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées, et conduire au développement d'une dermatite des mains [44].

➤ Effets sur l'environnement

Le nickel est présent dans l'atmosphère sous forme de particules en suspension, provenant des activités anthropiques comme les installations électriques et les incinérateurs de déchets, ainsi que des phénomènes naturels tels que les éruptions volcaniques et les incendies de forêt. Après s'être déposé sur les sols, il est entraîné vers le bas par les précipitations suite à sa réaction avec l'eau de pluie. La majeure partie du nickel relâché dans l'environnement est captée par les sédiments et les particules du sol, ce qui le rend mobile et lui permet de migrer vers les eaux souterraines [37].

Des concentrations élevées de nickel dans les sols sableux peuvent causer des dommages aux plantes. Ainsi, la présence de nickel dans les eaux de surface peut entraîner une diminution du taux de croissance des algues [37].

III.8. Aspect théorique sur le zinc

III.8.1. Généralité

Le zinc, de symbole "Zn" et de numéro atomique 30, est classé parmi les éléments de transition du tableau périodique. Il est constitué de cinq isotopes distincts : ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn et ^{70}Zn .

Les sources naturelles du zinc proviennent de processus tels que l'altération des roches, le volcanisme et la végétation. Cependant, d'après les données statistiques, ces origines naturelles ne contribuent qu'à 7% du total des émissions de zinc dans l'écosystème. En contraste, l'extraction et le traitement des minerais, ainsi que les opérations industrielles, sont responsables de près de 75% et 18% des émissions de zinc dans l'environnement, respectivement [45].

Le zinc est largement utilisé pour la galvanisation et les revêtements anti-corrosion, que ce soit dans le secteur pharmaceutique, cosmétique ou encore agricole. Effectivement, le

zinc joue un rôle crucial dans certains alliages, tels que le laiton, qui est un mélange de cuivre et de zinc [45-46].

III.8.2. Propriétés physico-chimiques du zinc

Le zinc est un élément appartenant au groupe des éléments de transition IIB, avec une masse atomique de 65. Il se présente sous la forme d'un métal blanc, légèrement bleuâtre et brillant, ayant une texture hexagonale et une cassure cristalline lamellaire [47].



Le zinc possède une activité moyennement réactive et peut se combiner avec l'oxygène et d'autres non-métaux. Il interagit aussi avec des acides dilués en générant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus courant du zinc est +II [47].

Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques physico-chimiques du zinc.

Tableau 08 : Les caractéristiques physico-chimiques fondamentales du zinc [47].

Paramètres	Valeur
Numéro atomique	30
Masse atomique	65,38 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,13g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	420°C
Température d'ébullition	907°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,138 nm
Rayon ionique	0,074 nm (+II)
Isotopes	5

III.8.3. Utilisations et intérêt du zinc

Le zinc est un cation très réactif qui a une grande affinité pour l'oxygène et le soufre. Grâce à ces caractéristiques, les atomes de zinc sont des composants structurels essentiels de plus de 300 métallo-enzymes différentes présentes dans les organismes vivants. Ils jouent un rôle dans la stabilisation de la structure tertiaire et/ou favorisent les modifications conformationnelles au sein des sites enzymatiques actifs [48].

Il est maintenant connu comme les métallo-enzymes dépendantes du zinc sont impliquées dans divers processus biochimiques telles que le métabolisme lipidique et glucidique, la réplication de l'ADN, la transcription de l'ARN et les mécanismes de défense anti-oxydante [48]. Dans diverses industries, le zinc est couramment utilisé pour protéger les aciers. Aujourd'hui, le secteur qui connaît le plus de croissance est celui de la protection des tôles, en particulier dans le secteur de l'automobile. Le dépôt de zinc à la surface de l'acier se fait généralement de deux manières : par immersion dans du zinc fondu (galvanisation) ou par électrolyse. Dans les milieux marins, l'acier est protégé par des anodes sacrificielles en zinc qui respectent certaines normes. Un alliage appelé Zamak, composé de 4 % d'aluminium et de zinc, est utilisé pour fabriquer directement des pièces de formes complexes dans diverses industries telles que l'automobile, la quincaillerie et les articles ménagers. Le zinc est également présent dans la composition des piles alcalines et des alliages. Les différents sels de zinc, comme les sulfates et les oxydes de zinc, sont utilisés de manière très diversifiée dans de nombreux domaines technico-économiques majeurs :

- Le zinc oxyde joue un rôle dans l'amélioration de la conductivité thermique du caoutchouc et de la résistance aux rayons ultraviolets des matériaux plastiques.
- L'oxyde de zinc est utilisé comme pigment dans le domaine de la peinture.
- Les engrais et l'alimentation animale contiennent des oxydes ou des sulfates, qui sont des composés de zinc [47].

III.8.4. Toxicité du zinc

➤ Effet sur la santé

Le zinc joue un rôle crucial dans le développement et la survie du corps humain. Cependant, des concentrations élevées de zinc peuvent être néfastes pour la santé [45]. Lorsqu'il est absorbé de faibles doses, le zinc peut entraîner une perte d'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur. Cependant, une consommation excessive de zinc peut engendrer des problèmes de santé majeurs, tels que des crampes d'estomac, des irritations de la peau, des vomissements, des nausées et de l'anémie. Le zinc peut causer des dommages au pancréas et altérer le métabolisme des protéines à des niveaux très élevés. Une forte exposition au chlorure de zinc peut aussi engendrer des problèmes respiratoires [46].

➤ **Effet sur l'environnement**

L'environnement est constamment contaminé par le zinc issu des activités humaines. Le zinc présent dans les eaux usées industrielles pollue les sources d'eau propres, Cela affecte négativement la vie de la faune et de la flore aquatique [45].

III.9. Aspect théorique sur le cadmium

III.9.1. Généralité

Le terme "Cadmium" provient du mot latin médiéval "cadmia", qui était autrefois utilisé pour désigner le carbonate de zinc, ainsi que du mot gréco-latin "kadmeia", une appellation obsolète utilisée en Europe pour désigner les divers types de minerai de zinc oxydé [49].

Le cadmium est un élément chimique symbolisé par Cd et ayant un numéro atomique de 48. Il se trouve naturellement à différentes concentrations. Il se trouve en sulfure dans la greenockite, un minerai très peu commun. C'est principalement un sous-produit des minerais de zinc, de plomb ou de cuivre qui est extrait [47].

En plus du cadmium provenant de sources naturelles, il y a également celui qui est rejeté par les activités humaines, en particulier : les rejets industriels, les émissions des véhicules automobiles, l'élimination ou l'incinération des batteries et accumulateurs usagés, l'utilisation des peintures et pigments contenant du cadmium, la combustion des combustibles fossiles. Les accumulateurs de cadmium et les batteries, les pigments (encres, peintures, etc.), les matières plastiques, les revêtements anticorrosion, les alliages (roulements à billes, câbles électriques, etc.), les baguettes de soudure et les fusibles, les cellules photoélectriques et les semi-conducteurs sont les principales sources de cadmium pour l'environnement humain [50].

Le cadmium se retrouve en grande quantité dans la nourriture, la fumée de cigarette, l'eau et la pollution de l'air, et il est réputé pour avoir de nombreux effets secondaires chez les humains et les animaux. Le cadmium a différentes propriétés toxiques, telles que la néphrotoxicité et la cancérogénicité. À l'intérieur des cellules, le cadmium a un impact sur la multiplication cellulaire, la différenciation et d'autres fonctions cellulaires [47].

III.9.2. Propriétés physico-chimiques du cadmium

La masse atomique du cadmium est de 112,40 et il fait partie du groupe II de la classification périodique des éléments. Il s'agit d'un métal blanc argenté qui se décolore peu à peu en atmosphère sèche. Il laisse une trace plus ou moins noire quand on le frotte entre les mains. Sa vapeur a une couleur jaune-orange [47].



Dans l'environnement, le cadmium se trouve principalement sous forme d'oxydation +II et non sous forme métallique. Les composés principaux du cadmium comprennent l'oxyde de cadmium, le sulfure de cadmium et le chlorure de cadmium [47].

Les principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 09 : Les caractéristiques physico-chimiques fondamentales du cadmium [47]

Paramètres	Valeur
Numéro atomique	48
Masse atomique	112,411 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique	8,7g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	321 °C
Température d'ébullition	767°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0.097 nm (+II)

III.9.3. Utilisation et intérêt du cadmium

Le cadmium est utilisé dans divers domaines, tels que le processus de cadmiage électrolytique et la production d'alliages antifriction [47].

- Les alliages contenant environ 10 % Cd, 27 % Pb, 13 % Sn et 50 % Bi ont un point de fusion bas d'environ 55-60 °C, ce qui les rend adaptés aux soudures délicates dans l'eau chaude.

- De faibles ajouts de cadmium (environ 12 % en masse) au cuivre améliorent les propriétés de frottement du cuivre, ce qui les rend utiles dans les câbles utilisés pour les tramways et les trolleybus.
- Le cadmium est également utilisé dans la fabrication d'accumulateurs et de batteries.
- Les sulfures et séléniures de cadmium sont utilisés dans la fabrication de peintures de couleur jaune, orange et rouge, ainsi que dans l'industrie du verre et de la porcelaine.
- Les chlorures, bromures et iodures de cadmium sont utilisés dans l'industrie des pellicules photographiques.
- L'oxyde de cadmium est utilisé comme agent de dépôt électrolytique, matière première pour les stabilisants thermiques du PVC, et composant d'alliages d'argent, composés de phosphore, de semi-conducteurs, de vernis pour verre et céramique [47].

Section B

Etude expérimentale

I. Introduction

Ce chapitre traite de la présentation exhaustive des expériences menées et de la méthodologie d'analyse employée. L'objet d'étude porte sur l'extraction liquide-liquide à l'échelle semi-pilote d'un mélange de métaux [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] par l'agent extractant D2EHPA, avec l'utilisation du diesel en tant que solvant.

Cette étude examine les divers paramètres suivants :

- Effet du temps d'agitation;
- Effet du pH initial de la phase aqueuse;
- Effet de la concentration initiale de mélange de métaux;
- Effet de la vitesse d'agitation;
- Effet de rapport V_A/V_O ;
- Etude de la re-extraction.

II. Dispositifs de sécurité

Pour garantir la sécurité lors des expériences en laboratoire, il est impératif de mettre en place des mesures de précaution appropriées :

- Le port d'une blouse en coton est obligatoire;
- Ladite blouse doit être boutonnée et les cheveux attachés;
- La blouse doit être boutonné, les cheveux attachés;
- Il est nécessaire d'utiliser des gants appropriés et des lunettes de protection si la manipulation le requiert.

III. Hygiène et sécurité

- ✓ Interdiction de boire ou de manger;
- ✓ Interdiction de fumer ou de téléphoner;
- ✓ Interdiction de pipeter à la bouche des substances dangereuse;
- ✓ Obligation de se laver les mains à la fin de chaque manipulation.

IV. Réactifs et appareils utilisés

IV.1. Réactifs utilisés

Les solutions aqueuses des ions métalliques $\{Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}\}$ sont préparées à partir des sels de nitrates. Dans le **Tableau 10** ci-dessus sont consignées quelques caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Tableau 10: Produits chimiques utilisés.

Produits	Etat physique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
Nitrate de zinc hexahydraté Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Cristaux	297.47	CARLO ERBA
Nitrate de cadmium tétrahydraté Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Cristaux	308.42	WINDSOR LABORATORIES LIMITED
Nitrate de nickel hexahydraté Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Cristaux	290.81	CARLO ERBA
L'acide sulfurique H ₂ SO ₄	Liquide	98.079	CHEMICALS
L'acide nitrique HNO ₃	Liquide	63.01	Sigma-Aldrich
L'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique D2EHPA	Liquide visqueux	322.43	Fluka
L'acide chlorhydrique HCl	Liquide	36.46	Sigma-Aldrich

IV.2. Appareils et verreries utilisés

- Balance analytique (Pioneer TM).
- Agitateur magnétique.
- pH mètre de marque (ADWA).
- Micropipettes, de volumes variables 100 et 1000 µL (Accumax).
- Spectrophotomètre d'absorption atomique {SAA} (marque PinAAcle 900H – PerkinElmer).
- Extracteur Semi-pilote (ELettronicaVeneta).
- Les verreries courantes, telles que les béchers et les erlenmeyers, ainsi que les verreries de mesure, telles que les pipettes, les éprouvettes et les fioles jaugées, sont utilisées en laboratoire.

V. Protocoles opératoires

V.1. Préparation des solutions

A- Préparation d'une solution de mélange de métaux [(Zn-Cd-Ni)] à 200ppm

Dans un fiole jaugé d'une capacité de 2,5 litres, On ajoute 2,2742 g de nitrate de zinc (M: 297,47 g.mol⁻¹) et 1,3718 g de nitrate de cadmium (M: 308,42 g.mol⁻¹) et 2,4775 g de nitrate de nickel (M : 290,81 g.mol⁻¹), les sels sont mis dans un bécher et agités pour avoir une dissolution complète des sels, Ensuite, le volume est ajusté en ajoutant de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Les concentrations plus faibles des solutions sont obtenues par dilution.

B- Préparation d'une solution de D2EHPA à une concentration de 10⁻³M

Dans une fiole jaugée d'une capacité de 2,5 litres, une masse de 0,8060 g de D2EHPA (M: 322,43 g.mol⁻¹) est introduite. Un volume minimal de solvant diesel est ajouté pour permettre sa dissolution, suivi d'un complément jusqu'au trait de jauge.

C- Préparation d'une solution d'acide sulfurique de concentration 1M

Dans une fiole jaugée d'une capacité de 2,5 litres, 138,80 mL d'acide sulfurique (M: 98,097 g.mol⁻¹) sont ajoutés, puis le volume est ajusté avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Les concentrations plus faibles sont obtenues par dilution de cette solution mère.

D- Préparation d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,5M

Un volume de 103,66 mL d'acide chlorhydrique (M: 36,46 g.mol⁻¹) est ajouté à une fiole jaugée de 2,5 L, puis complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Les concentrations plus faibles sont obtenues par dilution de cette solution.

VI. Etude sur le semi-pilote

VI.1. Description de l'appareil semi-pilote

L'équipement se compose des éléments ci-après :

- Une colonne d'extraction en verre borosilicate de diamètre nominal 50mm et de hauteur 600mm, désignée par le symbole (C1).
- Un agitateur équipé de 14 disques en acier inoxydable de qualité AISI 316.

- Un moteur électrique alimenté en courant continu est utilisé pour actionner l'agitateur, représenté par M1, La plage de variation de la vitesse d'agitation s'étend de 0 à 1000 tours par minute (tpm).
- Un décanteur de diamètre nominal 100 en verre borosilicate, représenté par S1.
- Un décanteur supérieur en verre borosilicate de diamètre nominal 100, représenté par S2.
- Deux pompes en acier inoxydable AISI 316, désignées par les symboles G1 et G2, sont utilisées.
- Deux réservoirs d'alimentation en plastique, chacun ayant une capacité de 30 litres, sont désignés par les symboles D1 et D2.
- Un réservoir en plastique pour la récupération de la phase extraite (capacité de 30 L), symbolisé par D3.
- Un réservoir en plastique pour la récupération de la phase raffinée (capacité de 30L), symbolisé par D4.

Une armoire électrique de contrôle comprenant :

- Ajustement des débits d'entrée dans une plage allant de 4 à 40 litres par heure.
- Ajustement de la vitesse de l'agitation (exprimée en tours par minute).
- Interrupteurs de mise en marche et d'arrêt.
- Dispositif d'urgence.



Figure 07: Photo de l'extracteur semi-pilote.

VI.2. Mise en marche

La procédure de démarrage est effectuée de la manière suivante (**Figure 08**) :

- Il est nécessaire de fermer les vannes V2, V3, V4, V5, V6, V7, V9 et V10.
- Activer les vannes V1 et V8.
- Les réservoirs d'alimentation doivent être remplis avec le mélange à extraire (eau + mélange de métaux) dans le réservoir D1, et le solvant (diesel) enrichi en D2EHPA dans le réservoir D2, de manière à ce que la phase lourde (eau + mélange de métaux) soit introduite par le haut de la colonne et le solvant par le bas de la colonne, conformément au principe de l'extraction à contre-courant.

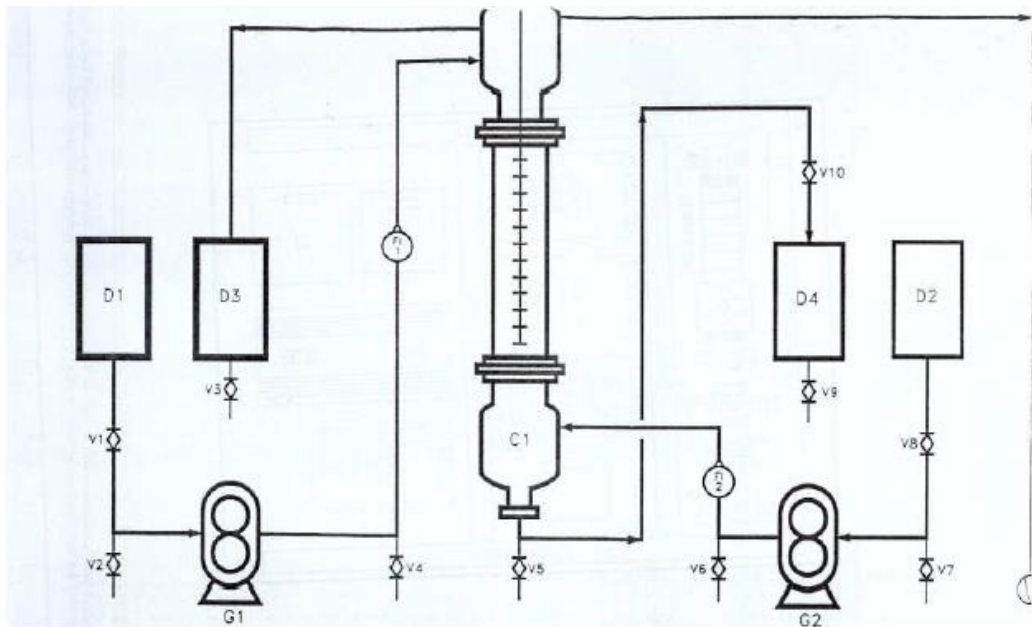


Figure 08: Présente un schéma simplifié de l'extracteur.

VII. Manipulation

Dans le cadre de notre étude, nous mettons en œuvre une méthode d'extraction en circuit ouvert, où les réservoirs de collecte ne sont sollicités qu'à la phase finale du procédé. Nous initialisons l'appareil en réglant le débit d'entrée à 7 L/h pour les phases lourde et légère. De plus, nous ajustons la vitesse de l'agitation en manipulant les potentiomètres des pompes G1 et G2, ainsi que du moteur M1. La récupération de la phase aqueuse s'effectue depuis le décanteur (séparateur) inférieur en réglant partiellement l'ouverture de la vanne V10, de manière à maintenir un équilibre à l'interface des deux phases. De manière similaire, la phase

organique contenant du diesel enrichi en D2EHPA est extraite par débordement du solvant au niveau du décanteur situé en partie supérieure.

- Lorsque vous souhaitez arrêter l'appareil, veuillez suivre la procédure suivante :

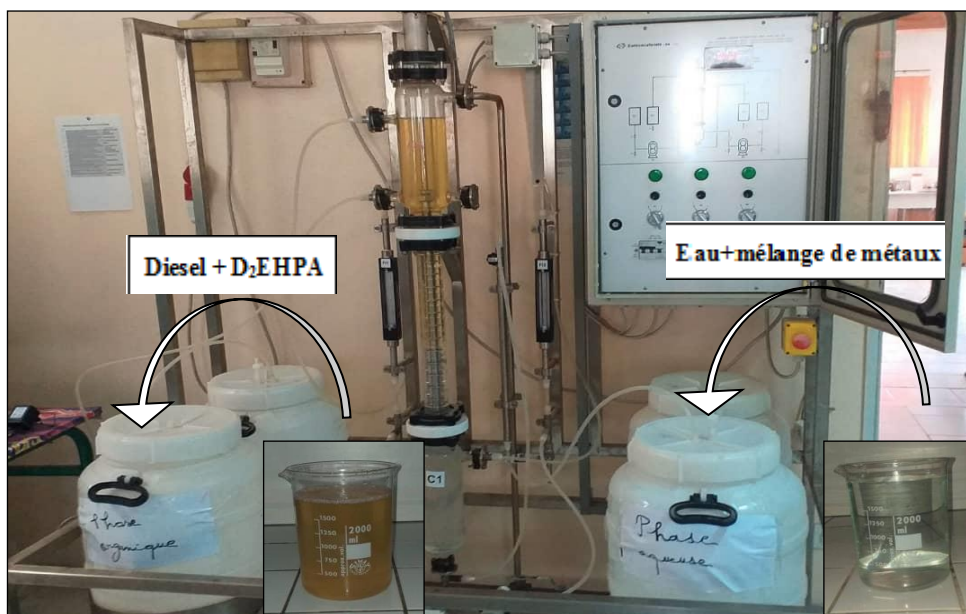
Pour commencer, veuillez fermer la vanne V10 et ramener tous les potentiomètres à la position "0". Ensuite, appuyez sur le bouton d'arrêt pour mettre fin au fonctionnement. Il est possible d'actionner le dispositif de secours en appuyant sur le bouton dédié.

Afin de procéder à l'extraction, il est nécessaire de fixer la vitesse de l'agitation à 700 tours par minute (tpm), de maintenir une concentration de charge (C) et de garantir que le rapport des débits d'entrée des phases aqueuse et organique soit de 1.

VII.1.Procédure d'extraction

Une solution initiale est préparée en solubilisant respectivement 1,1371 g de Zn(II), 0,6859 g de Cd(II) et 1,2387 g de Ni(II) dans un volume d'eau de 2,5 litres. Cette solution est ensuite acheminée dans le bac d'alimentation et circule à travers un débitmètre en pénétrant par la partie inférieure de la colonne. Simultanément, dans un second bac d'alimentation, 2,5 litres de diesel contenant 0,8060 g de D2EHPA sont introduits. Cette seconde solution est introduite par la partie supérieure de la colonne, également en passant par un débitmètre. Les paramètres tels que la vitesse d'agitation et les débits d'entrée des deux phases aqueuse et organique sont ajustées au démarrage de l'extraction.

Durant l'intégralité de ces opérations, des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps variés et un échantillon de test (1 mL) de la phase aqueuse est analysé à l'aide de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).



VIII. Dosage des métaux par la spectrophotométrie d'absorption atomique

VIII.1. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)

La spectrophotométrie d'absorption atomique consiste à étudier l'absorption de lumière par des atomes libres. Cette technique est largement utilisée en spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible pour l'analyse chimique. Elle permet de quantifier environ soixante éléments chimiques, qu'ils soient métalliques ou non. Cette méthode trouve de nombreuses applications, notamment dans les cas où l'on doit mesurer des concentrations inférieures au mg/L (ppm).



Figure9: Spectromètre d'absorption atomique {PinAAcle 900H –PerkinElmer}.

➤ Principe

Dans cette méthode d'analyse, l'élément à quantifier, se trouvant sous forme de composés chimiques en solution, est placé au contact d'une flamme. La flamme est produite par la combustion d'un combustible (tel que l'acétylène) en présence d'un comburant (tel que l'air). Les gouttelettes contenant l'élément atteignent le point le plus chaud de la flamme, où la chaleur de la combustion les vaporise et les décompose en atomes.

Le concept clé de la méthode d'analyse par absorption atomique réside dans l'absorption de rayonnement par les atomes contenus dans la flamme. Cette radiation

correspond à une ligne d'émission caractéristique de l'élément à doser. La quantité de rayonnement absorbée augmente proportionnellement au nombre d'atomes de l'élément examiné traversés par le faisceau.

La flamme absorbe partiellement l'énergie d'un faisceau électromagnétique lorsqu'il la traverse. Cette absorption conduit à une diminution de l'amplitude du champ électromagnétique transmis. La quantité d'énergie absorbée, mesurée sous forme d'absorbance, est influencée par la concentration de l'élément contenu dans la solution, ce qui peut être exprimé par une relation mathématique [1].

$$\log(I_0/I) = KIC \quad (15)$$

Où:

I_0 : intensité de la radiation incidente;

I : intensité de la radiation transmise;

l : longueur du chemin optique;

C : concentration de l'élément considéré.

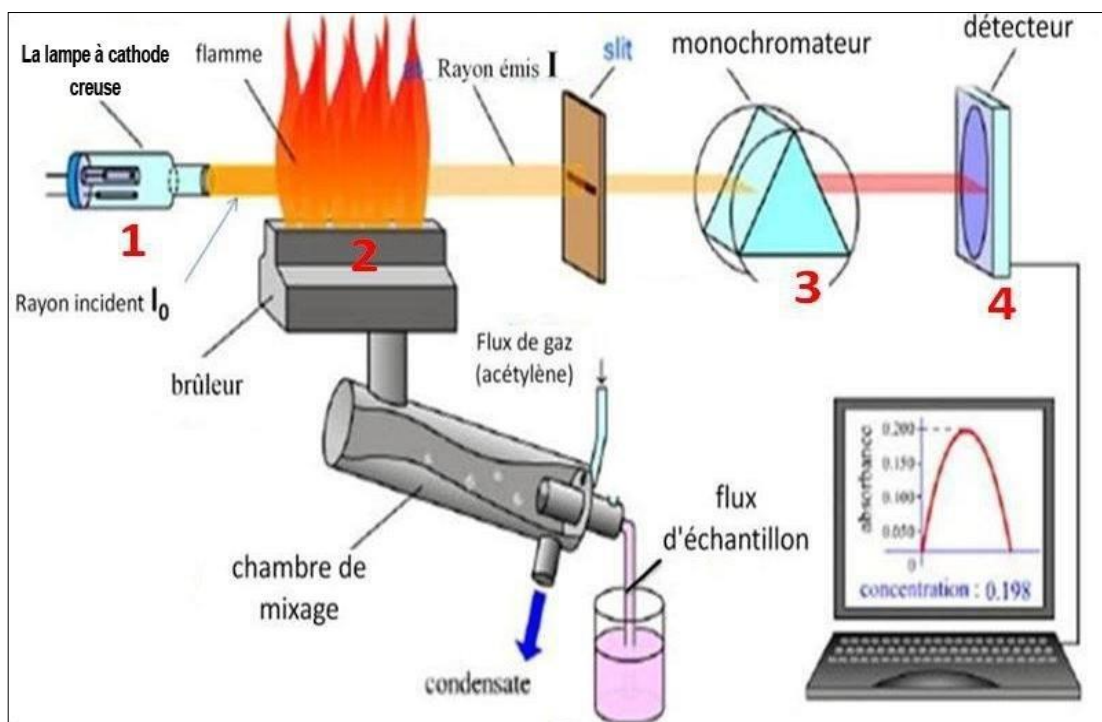


Figure 10: Représentation schématique du spectrophotomètre d'absorption atomique.

Une lampe à spectre à cathode creuse est utilisée pour irradier cette vapeur. Le rayonnement stimulant n'est absorbé que par les atomes recherchés (le zinc, le cadmium et le

nickel dans notre cas), Cela nous permet de corréler l'absorption de la lumière avec la concentration des atomes étudiés.

VIII.2. Domaine de linéarité

Afin de déterminer la concentration d'un paramètre, il est nécessaire de procéder à une dilution adéquate de l'échantillon en utilisant une solution de dilution appropriée, jusqu'à ce que la valeur mesurée se situe dans la plage de linéarité.

Le concept de linéarité se réfère à la plage de mesure dans laquelle le signal détecté par l'instrument est proportionnel à la quantité ou à la concentration de la substance analysée.

- Il est essentiel de prendre en compte le facteur de dilution appliqué lors de l'analyse de l'échantillon afin de multiplier correctement le résultat obtenu.

VIII.3. Étalonnage

Afin de réaliser le dosage du zinc, une série d'étalons à diverses concentrations a été préparée en diluant une solution mère de 10ppm dans des fioles de 20 mL, puis en complétant le volume avec de l'eau distillée.

Afin de quantifier le cadmium, une série d'échantillons à diverses concentrations a été préparée en diluant une solution mère de 10ppm dans des fioles de 20 mL et en complétant le volume avec de l'eau distillée.

Afin de quantifier le nickel, une série d'étalons à diverses concentrations a été préparée en diluant une solution mère de 30ppm dans des fioles de 20 mL, en complétant le volume avec de l'eau distillée.

IX. Étude paramétrique de l'extraction d'un mélange de métaux

Divers paramètres physico-chimiques ont été examinés pour déterminer les conditions opératoires optimales pour l'extraction du zinc (II), du cadmium (II) et du nickel (II) par le D2EHPA.

IX.1. Effet du temps d'agitation

La détermination expérimentale du temps requis pour parvenir à l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase organique est effectuée. Un mélange contenant de la phase organique (D2EHPA + Diesel) et de la phase aqueuse (eau + Zn (II) + Cd(II) + Ni (II)) est agité sur un pilote semi-industriel pendant des intervalles de temps variant de 2 à 180 minutes.

Des prélèvements sont effectués à différents temps, puis une prise d'essai de la phase aqueuse est dosée à l'aide de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

Cette expérience a été réalisée par une solution de mélange de métaux (zinc (II), cadmium (II) et nickel (II)) à concentration de 100ppm et vitesse d'agitation de 700rpm, avec un rapport $V_A/V_O=1$.

IX.2. Effet du pH initial de la phase aqueuse

L'efficacité de l'extraction est influencée par le pH initial de la phase aqueuse. Il peut influencer la spéciation des composés, la solubilité des composés, la sélectivité de l'extraction et la stabilité des complexes dans le cas de l'extraction de métaux. Ces effets dépendent des propriétés spécifiques du système d'extraction et nécessitent souvent des études expérimentales pour être évalués avec précision.

L'extraction est effectuée à partir de diverses solutions de métaux de concentration identique, soit 100ppm, mais à des valeurs de pH initiales différentes. L'ajustement du pH est réalisé en ajoutant une solution d'acide nitrique (HNO_3), ou l'hydroxyde de sodium (NaOH), on introduit un volume de 2,5 L de (Diesel +D2EHPA (10^{-3} M)) et 2,5 L de solutions des métaux dont le pH a été ajusté. Les deux phases sont agitées sur le semi pilote pendant un temps déterminé.

On fait des prélèvements pour les faire passer en spectromètre d'absorption atomique (SAA) afin de quantifier la quantité des métaux restante dans la phase aqueuse.

IX.3. Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration de mélange des métaux (Zn^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+}) nous avons considéré les valeurs de concentrations suivantes: 20, 50, 80, 100, et 200ppm. Les essais sont réalisés à température ambiante dans les conditions fixées initialement.

Des solutions de mélange des métaux ($\text{Zn (II) + Cd(II) + Ni (II)}$) de différentes concentrations ont été préparées et soumises à une agitation sur le semi pilote pendant de temps déterminé.

On fait des prélèvements pour les faire passer en spectromètre d'absorption atomique (SAA) afin de quantifier la quantité des métaux restante dans la phase aqueuse.

IX.4. Effet du rapport V_A/V_O

Des expériences d'extraction des métaux [Zn (II), Cd(II) et Ni (II)] par le D2EHPA ont été réalisées en variant les rapports (V_A/V_O). Les concentrations de la phase aqueuse et organique ont été maintenues à 100ppm et 10^{-3} M respectivement.

IX.5. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation a un impact sur l'extraction liquide-liquide. L'augmentation de la vitesse d'agitation favorise une amélioration du contact entre les phases liquides, ce qui facilite le transfert des composés d'intérêt. Cela peut conduire à une extraction plus complète et à une réduction du temps d'extraction. Cependant, une agitation excessive peut favoriser la formation d'émulsions indésirables.

Les vitesses d'agitations ont été variées de 200 à 1000tpm durant un temps. Les essais sont réalisés à température ambiante dans les conditions fixées initialement.

X. Etude de la re-extraction

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à ne travailler qu'avec un acide fréquemment utilisé dans l'industrie : H_2SO_4 , HCl, CH_3COOH à des concentrations de 0,5M. Ces solutions acides (2.5 L) sont introduites dans la colonne du semi-pilote qui contient la phase organique riche en métaux [Zn (II) + Cd(II) + Ni (II)] et en agite durant 60 min. Les autres paramètres ont été fixés en tenant compte des optimisations précédentes.

Section C

Résultats et discussion

I. Introduction

Notre travail porte sur l'extraction liquide-liquide sur un semi-pilote d'un mélange de métaux {Zn (II) + Cd (II) + Ni (II)}; en milieu nitré et en utilisant un extractant organophosphoré D2EHPA dans le diesel comme solvant. Différents paramètres ont été étudiés tels que l'effet du temps d'agitation, le pH, la concentration initiale du mélange de métaux, la vitesse d'agitation, effet du rapport V_A/V_O , en plus, l'étude de la re-extraction.

On a adopté une analyse spectrophotométrique par absorption atomique pour doser les cations Zn^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} .

II. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF)

Les analyses spectroscopiques effectuées à l'aide de l'IRTF révèlent des diverses bandes d'absorption distinctes associées à divers groupements atomiques. Cette méthode permet d'acquérir des données concernant la nature des interactions et la configuration des groupes fonctionnels. L'analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée pour caractériser le solvant diesel avant et après l'ajout de l'extractant organophosphoré (D2EHPA).

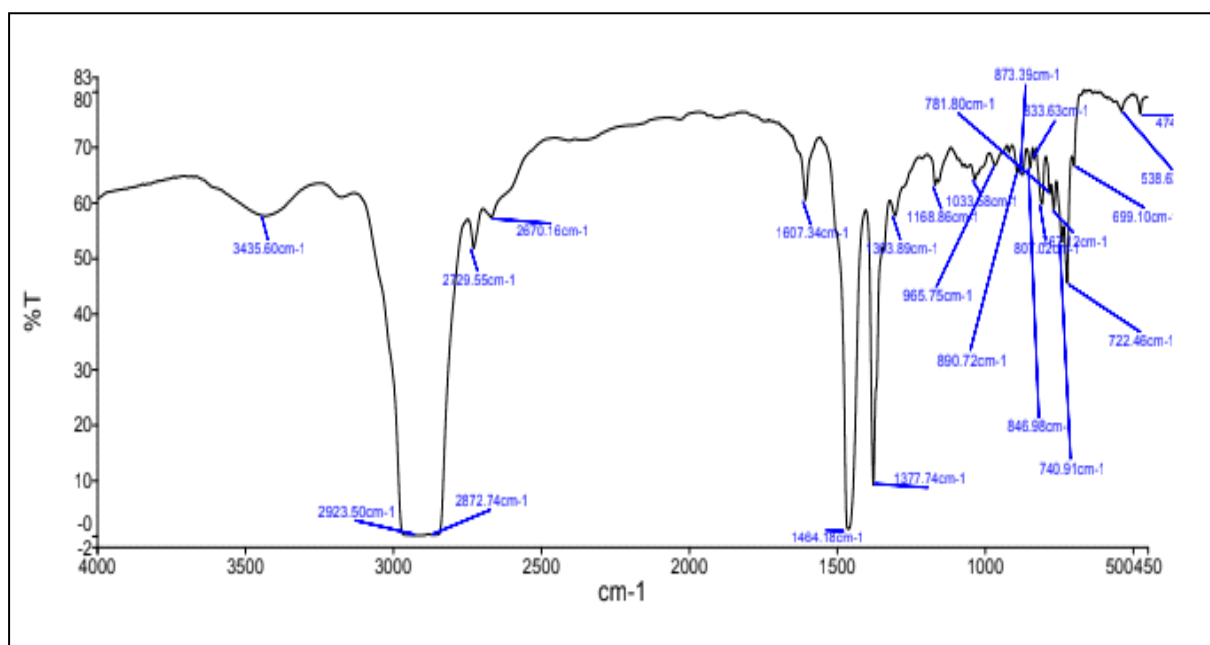


Figure 11 : Spectres IRTF du diesel seul.

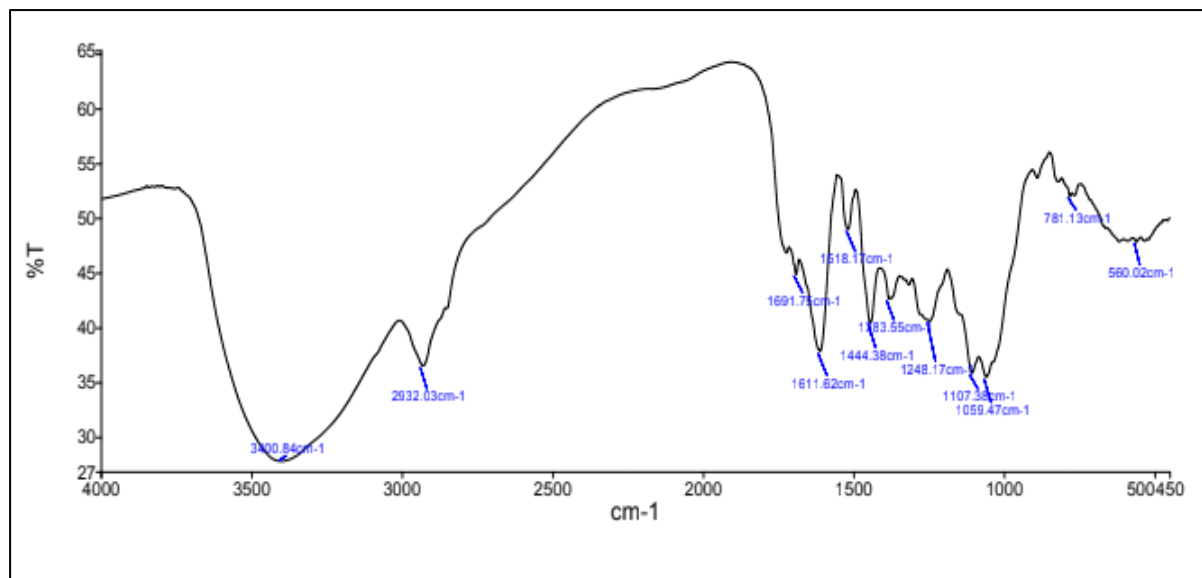


Figure 12 : Spectres IRTF du diesel + D2EHPA.

Les spectres IRTF (figure 11 et 12) du diesel avant et après mélanger avec D2EHPA présentent les pics d'absorption intense autour de 2932 et 2923 cm^{-1} , qui est dû aux vibrations d'étirement des groupes $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2$. Les pics d'absorption du D2EHPA à 1059 cm^{-1} et 1248 cm^{-1} sont des pics caractéristiques de PO-C et P=O respectivement (figure 12), ce qui est confirme à la littérature [51]. Les spectres infrarouges du D2EHPA + diesel montrent aussi que le pic large autour de 1691 cm^{-1} est le pic de vibration de flexion dans le plan de l'OH du dimère (D2EHPA) (figure 03). Ce qui confirme que notre extractant a été ajouté sur le diesel.

III. Etude d'extraction du mélange de Zn (II), Cd (II) et Ni (II)

III.1. Etude cinétique

III.1.1. Introduction

L'extraction du mélange de métaux en milieu nitré, est réalisée sous une agitation de 700 tpm sur le semi-pilote. On mélange 2,5 L de la solution organique (D2EHPA + diesel) avec 2,5 L de mélange de métaux ($\{\text{Zn}^{2+} + \text{Cd}^{2+} + \text{Ni}^{2+}\} + \text{Eau}$), à un pH initial égale à 5,38. La compréhension de la cinétique est essentielle pour toute analyse d'extraction, en raison de sa capacité à permettre de déterminer la durée minimale nécessaire, que ce soit pendant un temps d'équilibre ou avant le relargage, cela se produit lors de l'étape d'extraction.

III.1.2. Détermination du temps d'équilibre

L'effet du temps de contact entre les deux phases (aqueuse et organique) est l'un des paramètres les plus importants dans le processus d'extraction. Afin de déterminer le temps de contact optimal pour obtenir un rendement maximal, une étude cinétique du transfert de soluté de la phase aqueuse à la phase organique a été réalisée sur le semi-pilote pendant différents temps allant de 2 jusqu'à 180 min. Après la séparation et la décantation des deux phases, la quantité de Zn (II), Cd (II) et Ni (II) restante en phase aqueuse est déterminée par la SAA. Après calculs, la courbe qui donne la variation du rendement d'extraction en fonction du temps est tracé (Figure 13).

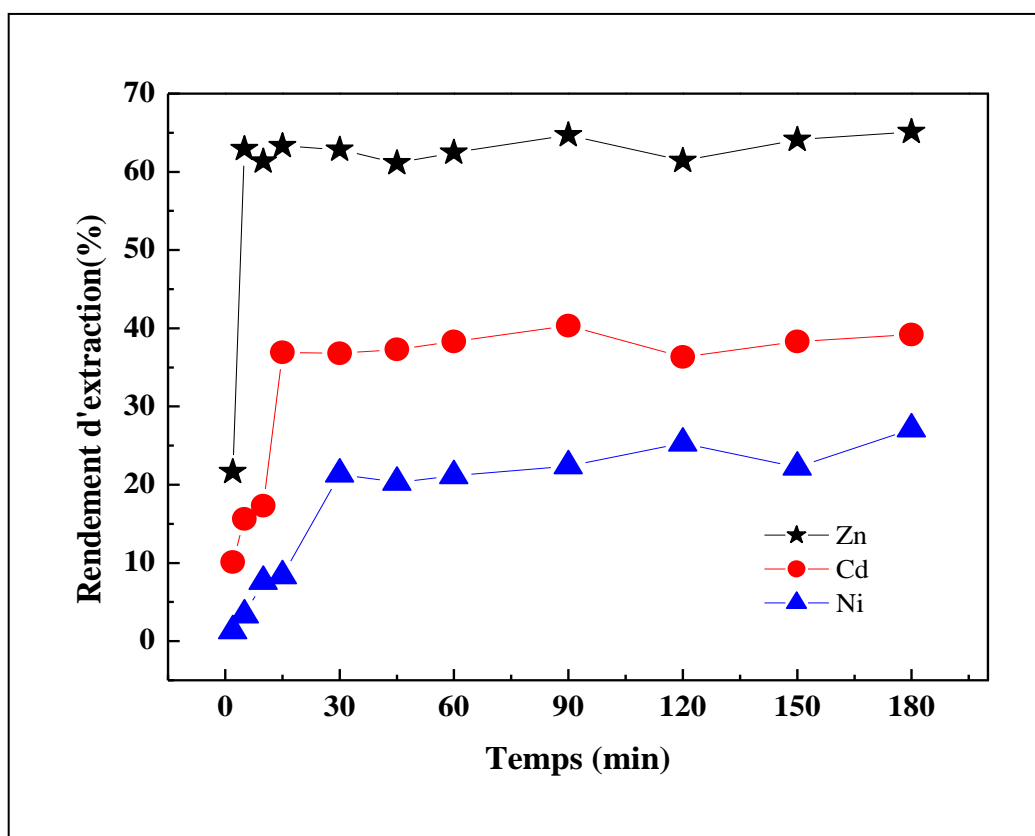


Figure 13 : Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps;
[Zn²⁺]_i=[Cd²⁺]_i=[Ni²⁺]_i = 100 ppm; [D2EHPA]= 10⁻³M; V_{org} = 2,5 L; V_{aq} = 2,5 L ;
pH_i = 5,38; vitesse d'agitation = 700 tpm; T=294,15 K.

Les résultats de la figure 13 montrent que l'équilibre est atteint au bout de 5, 15 et 30 min d'agitation avec des rendements d'extractions (62,94%), (36,9%) et (21,36%) pour le Zinc (II), le Cadmium (II) et le Nickel (II) respectivement.

La cinétique d'extraction du Zinc (II) est très rapide dans le premier palier de $t=0$ à $t=5$ min et en deuxième palier une légère augmentation du rendement d'extraction (65,12%) dans un intervalle de temps varie entre $t=5$ et $t=180$ min, des résultats similaires sont obtenu par Daniel Dayrell Pereira et al [33].

Ces résultats expérimentaux ont montré aussi que la vitesse d'extraction des ions de Cd (II) et Ni (II) est moins rapide que celle de Zn (II). Par ailleurs, la rétention des ions Zn (II) sur le diesel est plus élevée que celle des ions Cd (II) et Ni (II). Pour optimiser les conditions expérimentales, un temps d'agitation de 30 min a été maintenu constant pour toutes les expériences d'extraction du mélange étudié.

III.2. Etude paramétrique

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'extraction du mélange de métaux ($\{Zn^{2+} + Cd^{2+} + Ni^{2+}\} + Eau$), par l'extractant D2EHPA, une étude paramétrique a été réalisé afin de déterminer les conditions optimales pour cette extraction.

III.2.1. Effet du pH initial de la phase aqueuse

III.2.1.1. Eude de la prédominance des espèces métalliques Zn (II), Cd (II) et Ni (II)

Selon le logiciel CHEAQS v. L20.1 (Un programme de calcul des équilibres chimiques dans les systèmes aquatiques (2004), RIVM, Bilthoven, Pays-Bas), les espèces prédominantes de Zn (II), Cd (II) et Ni (II) ont été identifiées en relation avec le pH.

a) Le zinc

Le zinc se présente sous sa forme libre Zn^{2+} dans les milieux aqueux faiblement acide au-delà de $pH=7,0$ d'autres espèces commencent à apparaitre (Voir [figure 14](#))

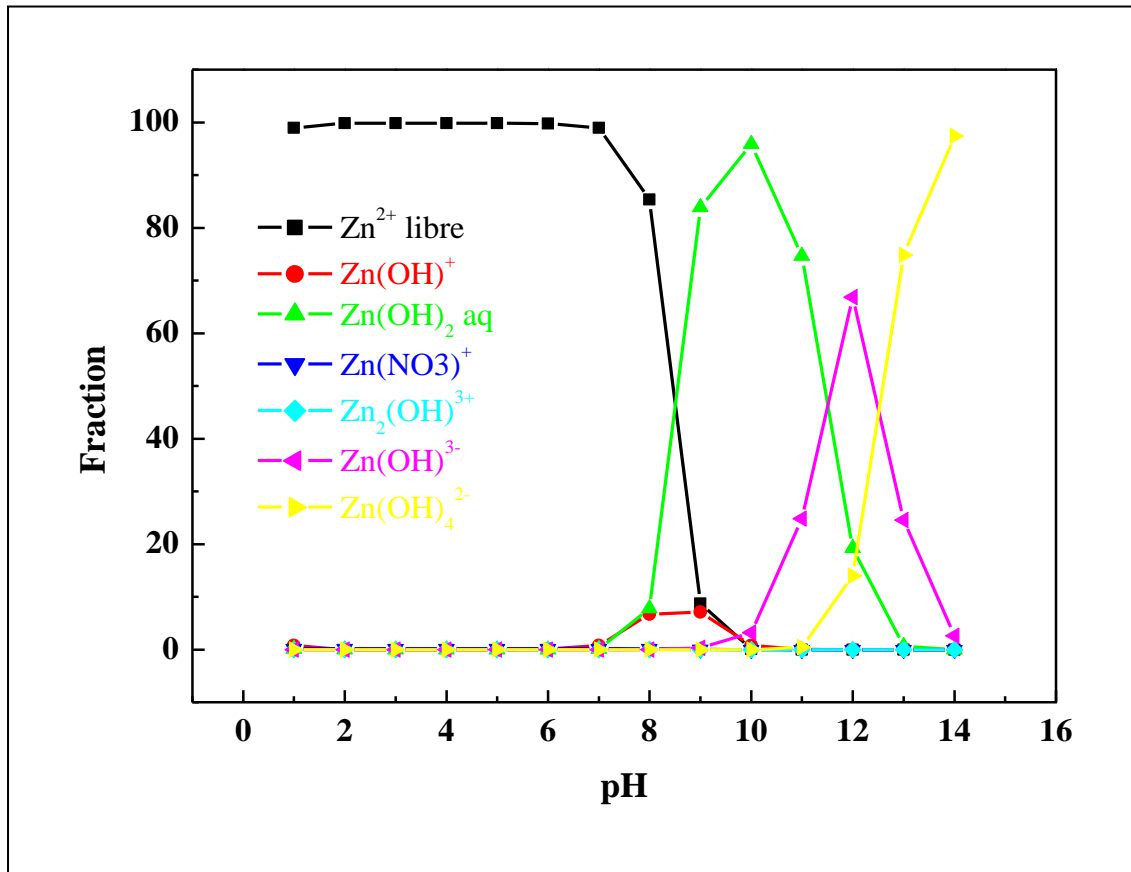


Figure 14 : Diagramme de prédominance des espèces de Zn (II) en phase aqueuse en fonction du pH; donné par CHEAQS ; [Zn²⁺]=100 ppm ; 1 ≤ pH ≤ 14

b) Le cadmium

L'analyse du diagramme de prédominance des espèces généré par le logiciel CHEAQS V.L20.1 (**figure 15**) révèle que pour des valeurs de pH supérieures ou égales à 6,0 le cadmium se présente principalement sous forme d'hydroxyde, une espèce neutre, stable et non sujette à une extraction par échange cationique.

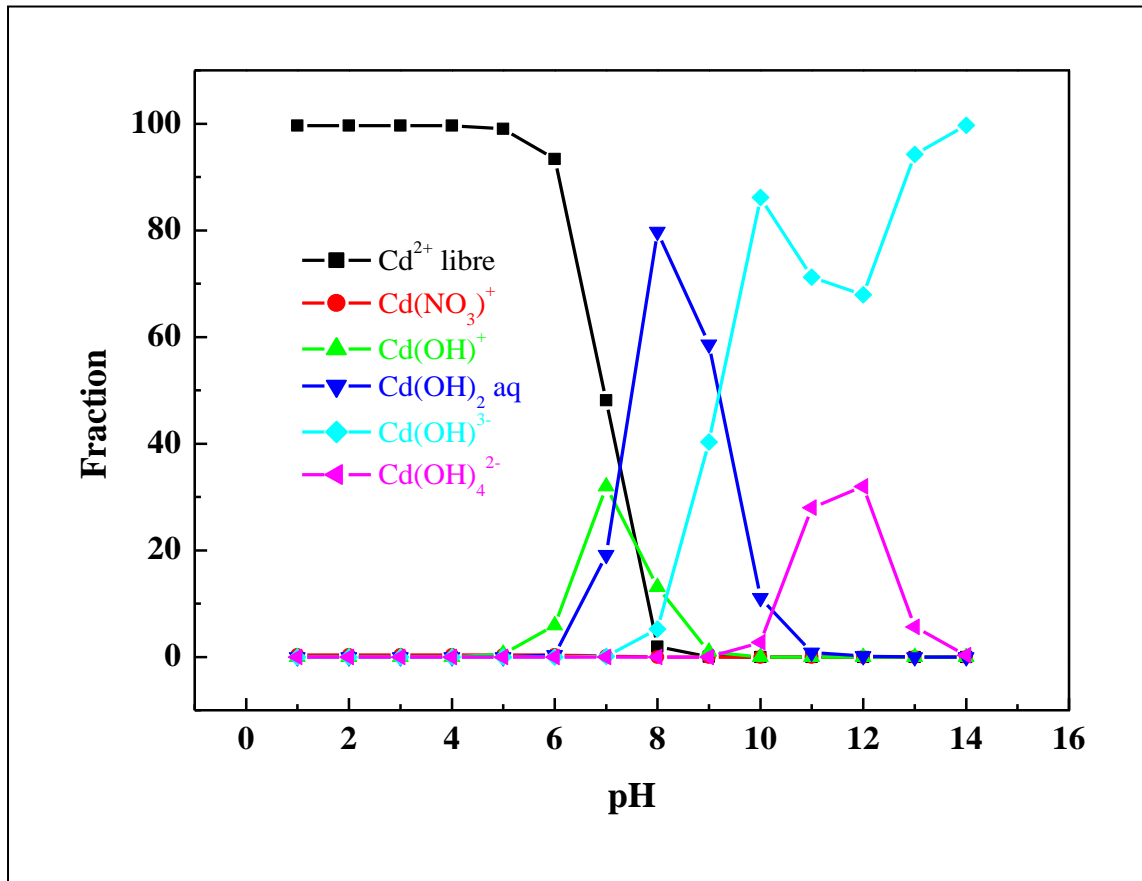


Figure 15 : Diagramme de prédominance des espèces de Cd (II) en phase aqueuse en fonction du pH; donné par CHEAQS ; $[\text{Cd}^{2+}] = 100 \text{ ppm}$; $1 \leq \text{pH} \leq 14$

c) Le nickel

L'analyse de prédominance des espèces générée par le logiciel CHEAQS V.L20.1 (**figure 16**) révèle que le nickel est principalement présent sous forme de Ni^{2+} à un pH inférieur à 6,0. Au-delà de ce pH, d'autres espèces commencent à se former.

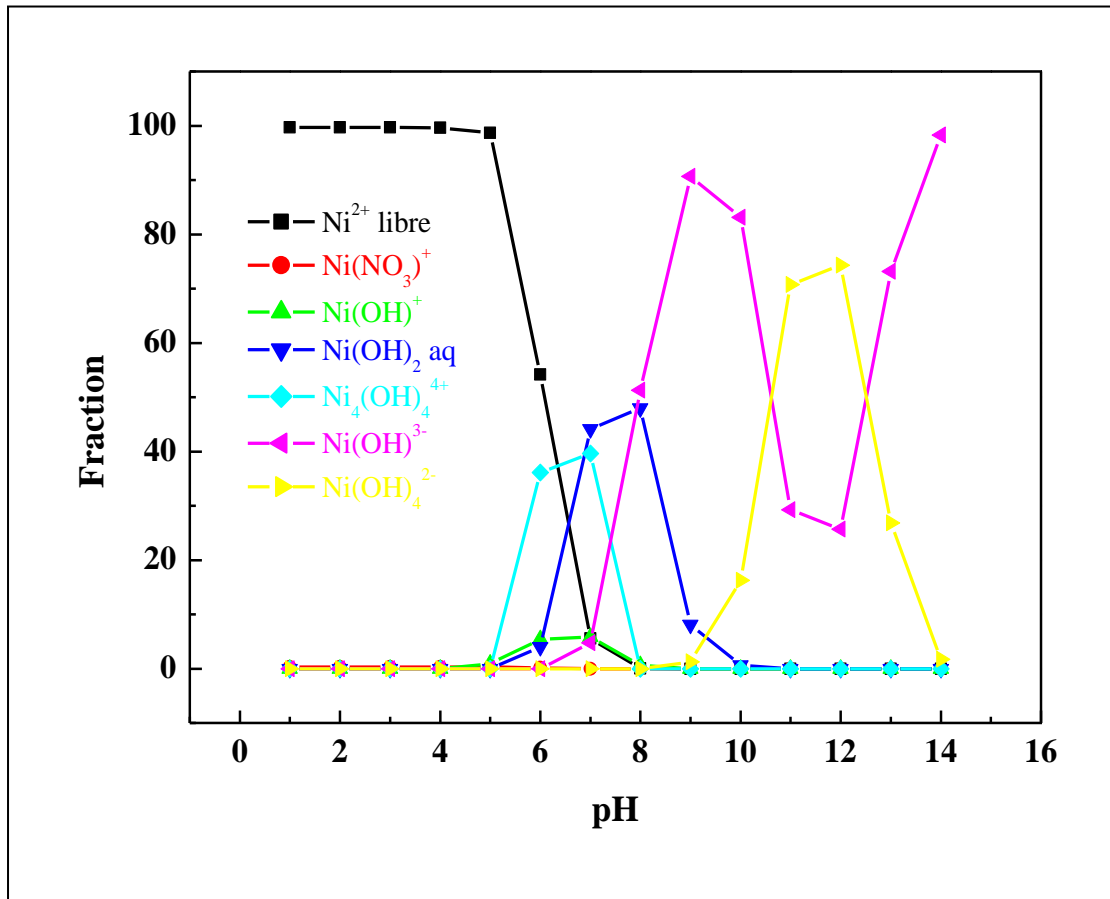


Figure 16 : Diagramme de prédominance des espèces de Ni (II) en phase aqueuse en fonction du pH; donné par CHEAQS ; [Ni²⁺]=100 ppm ; 1 ≤ pH ≤ 14

III.2.1.2. Effet du pH initial de la phase aqueuse

Pour toute sorte d'extraction d'espèces ionique ou neutres, le pH de la phase aqueuse joue un rôle important. Le pH agit simultanément sur la forme protonée ou ionisée de notre extractant (D2EHPA dans le diesel) et la prédominance des espèces de Zn (II), Cd (II) et Ni (II) présentes dans la solution aqueuse. L'influence du pH sur le rendement d'extraction du mélange {Zn (II), Cd (II) et Ni (II)} a été étudiée dans un intervalle de pH du 1 à 5,38. La solution a été ajustée avec des solutions de HNO₃ ou de NaOH. Les résultats obtenus sont représentés dans [la figure 17](#)

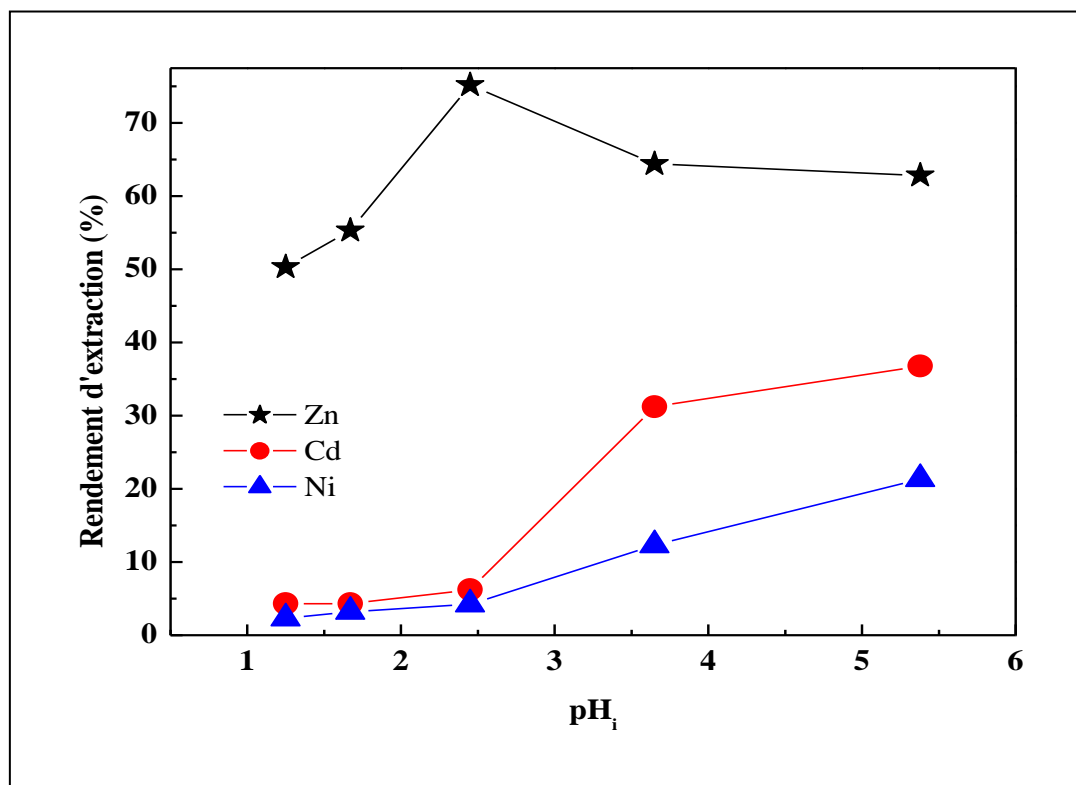


Figure 17 : Evolution du rendement d'extraction en fonction du pH_i ;
 $[Zn^{2+}]_i=[Cd^{2+}]_i=[Ni^{2+}]_i=100$ ppm; $[D2EHPA]=10^{-3}M$; $V_{org}=2,5$ L; $V_{aq}=2,5$ L;
 Vitesse d'agitation = 700 tpm; $T=294,15$ K; $t=30$ min

De la figure 17 on remarque que le rendement d'extraction du Cadmium et Nickel augmente avec la diminution de l'acidité de milieu; ces résultats sont attribués à une compétition entre les ions métalliques (Cd^{2+} , Ni^{2+}) et les protons du milieu acide. Les meilleurs rendements par rapport au pH sont obtenus à $pH=5,38$ où il atteint un rendement maximal de 36,8%, 21,36% pour Cadmium et Nickel respectivement. Ainsi, Le rendement d'extraction du Zinc augmente de 50,32% à 75,21% lorsque le pH initial augmente de 1,25 à 2,45 en phase aqueuse ; à un $pH > 2,45$, le rendement diminue légèrement. Le faible taux d'extraction du zinc lorsque le $pH < 2,45$ est dû à la protonation de l'agent extractant D2EHPA; Tahereh Asadi et al [52], ont trouvé que le pH optimum dans l'extraction du zinc par le D2EHPA est de 2,5. Ce pH est proche à celui trouvé dans notre étude. Les diagrammes de prédominance du Zinc, du Cadmium et du Nickel (figure 14, 15 et 16) illustrent les proportions des métaux étudiés en relation avec les variations de pH, indiquant que pour des valeurs de $pH \geq 6,0$, le Cadmium et le Nickel commencent à se présenter sous forme d'hydroxyde, tandis que le Zinc le fait à partir d'un $pH \geq 7,0$. Ainsi, une valeur de pH initiale de 5,38 a été choisie pour l'étude de tous les paramètres subséquents.

Pour déterminer l'équation d'extraction à l'équilibre, il est nécessaire de représenter graphiquement la variation du logarithme du coefficient de distribution (Log D) en fonction du pH initial pour chaque métal, comme illustré dans la **figure 18**.

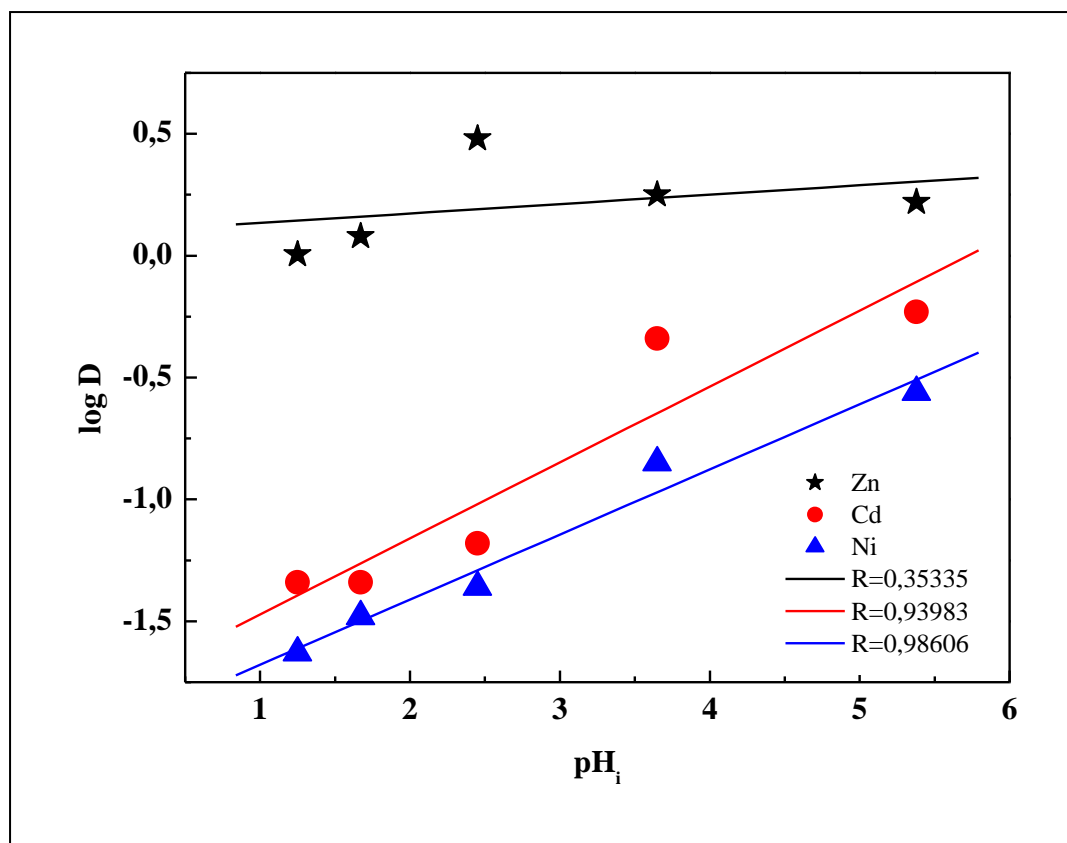


Figure 18 : Evolution du log D en fonction du pH_i;
 $[Zn^{2+}]_i=[Cd^{2+}]_i=[Ni^{2+}]_i=100$ ppm; $[D2EHPA]=10^{-3}M$; $V_{org} = 2,5$ L; $V_{aq} = 2,5$ L;
 Vitesse d'agitation =700 tpm ; $T=294,15$ K ; $t = 30$ min

La **figure 18** montre trois régression linéaire, chacune représentant un métal différent : le Zn (II), le Cd (II) et le Ni (II). Les courbes sont des lignes droites, avec des valeurs de pente positive: 0,03 pour le Zn (II), 0,31 pour le Cd (II) et 0,26 pour le Ni (II); Un tel comportement est la caractéristique de la plupart des extractants acides cationiques tels que D2EHPA.

III.2.2. Effet de la concentration initiale du mélange (Zn (II), Cd (II), Ni (II))

La concentration initiale en métal est parmi les plus importants facteurs qu'on peut étudier pour optimiser le processus d'extraction. L'effet de la concentration initiale du mélange a été étudié en variant les concentrations initiales du mélange de métaux {Zn (II),

Cd (II) et Ni (II)} entre 20 et 200 ppm tandis que la concentration de l'agent d'extraction D2EHPA reste constante. La figure ci-joint montre les résultats obtenus :

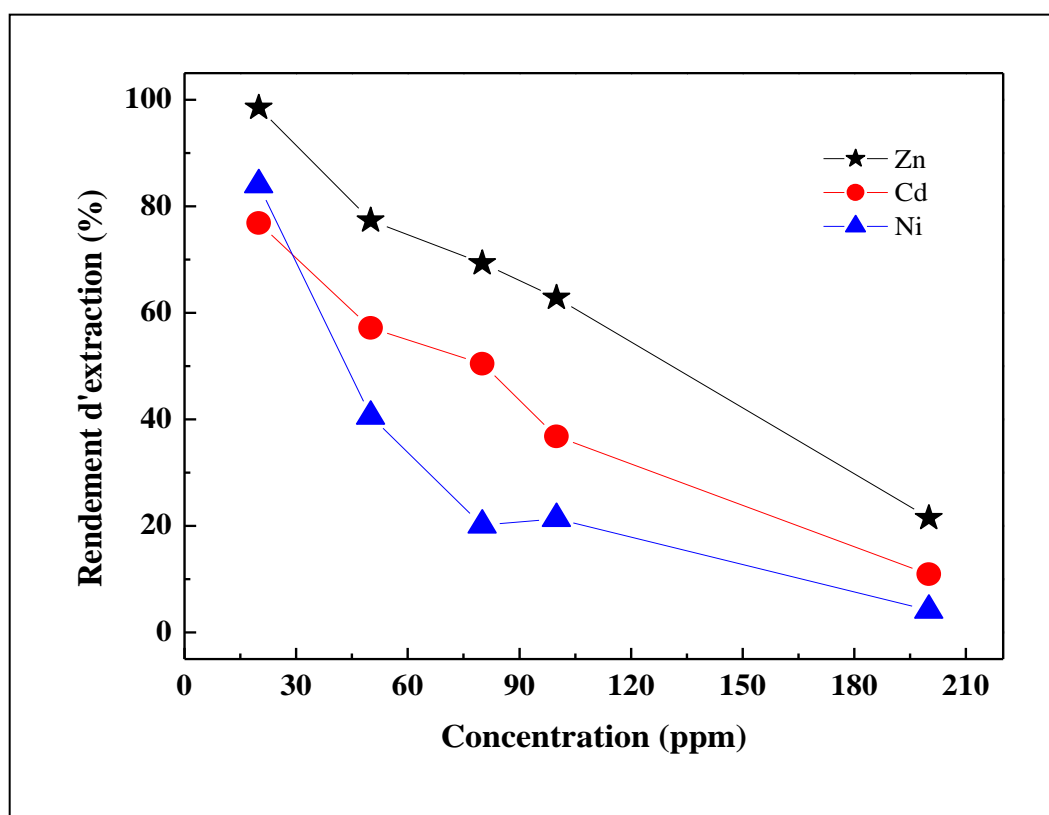


Figure 19 : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration initiale du mélange; $[D2EHPA]=10^{-3}M$; $V_{org} = 2,5 L$; $V_{aq} = 2,5 L$; $pH_i = 5,38$; vitesse d'agitation=700 tpm; $T=294,15 K$; $t = 30 min$.

La figure 19 montre que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du mélange; où elle atteint sa valeur maximale 98,52%, 76,86% et 84,04% pour le Zinc, Cadmium et Nickel respectivement à une concentration égale à 20 ppm; au-delà de cette concentration le rendement diminue. Cette chute est due à la saturation de l'extractant (D2EHPA) qui est fixée à la concentration de $10^{-3}M$. On remarque également que la séparation du mélange entre Zinc (II), Cadmium (II) et Nickel (II) est totale à 20 ppm. Ce résultat est très important en hydrométallurgie, à échelle semi-pilote et à l'industrielle.

III.2.3. Effet du rapport V_A/V_O

L'influence de la variation du rapport (V_A/V_O) (eau/Diesel) a été étudiée dans un intervalle entre 1,5/3,5 et 3,5/1,5. Cette étude nous permet de minimiser les volumes mis en contact et surtout la consommation des solvants organiques, l'inconvénient de la technique d'extraction liquide – liquide. Ce choix judicieux de l'étude du rapport entre la phase aqueuse

et organique nous permet également d'éviter la formation d'émulsion lorsque la phase organique et la phase aqueuse sont mises en contact pour conduire à un meilleur rendement d'extraction [12]. Toutes les expériences ont été menées à une concentration constante de mélange des ions métalliques égale à 100 ppm. Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure 20** :

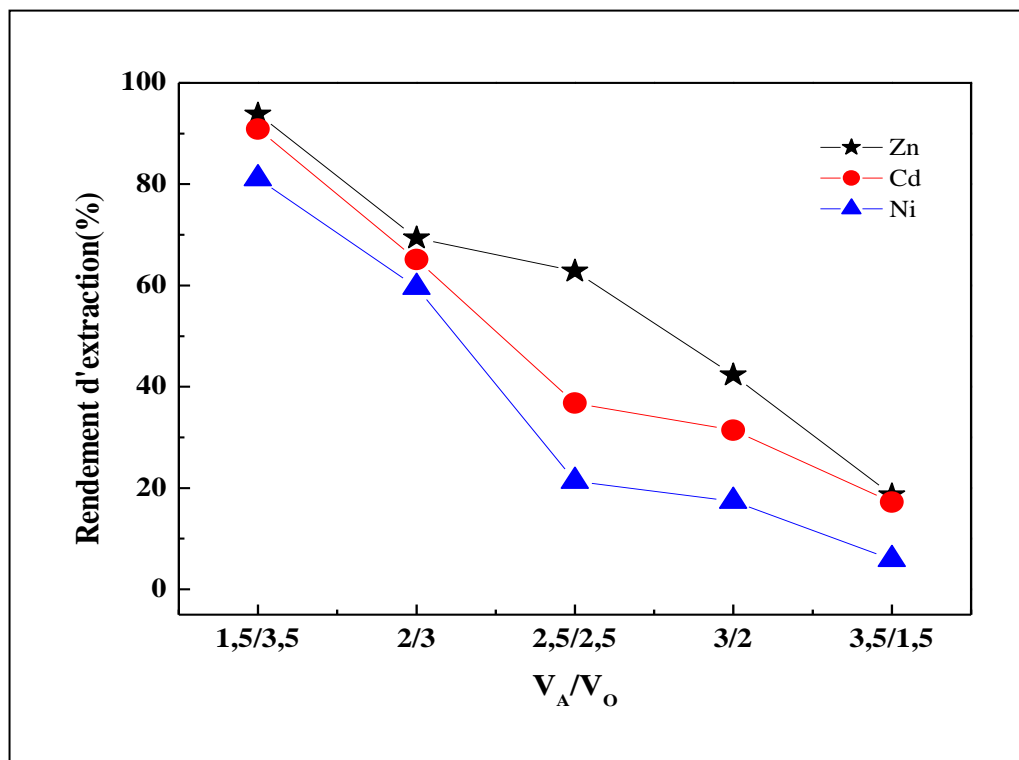


Figure 20 : Evolution du rendement d'extraction en fonction du rapport V_A/V_O ;
[Zn^{2+}]_i=[Cd^{2+}]_i=[Ni^{2+}]_i=100 ppm; [D2EHPA]= 10^{-3} M ; $pH_i=5,38$; $t=30$ min;
vitesse d'agitation =700 tpm; $T=294,15$ K

La **figure 20** nous montre que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation du volume de la phase aqueuse.

Un rapport de 1,5/3,5 correspond aux meilleurs rendements d'extraction à savoir : 93,79% pour le Zn, 90,86% pour Cd, et 81,08% pour le Ni. L'augmentation du rapport V_A/V_O ne fait que diminuer le rendement de l'extraction principalement dans le domaine de 3/2 à 3,5/1,5.

III.2.4. Effet de la vitesse d'agitation

Afin de vérifier l'influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction, nous avons fait varier la vitesse d'agitation de 200, 450, 700 et 1000 tpm. Les résultats obtenus sont exposés dans la **figure 21**.

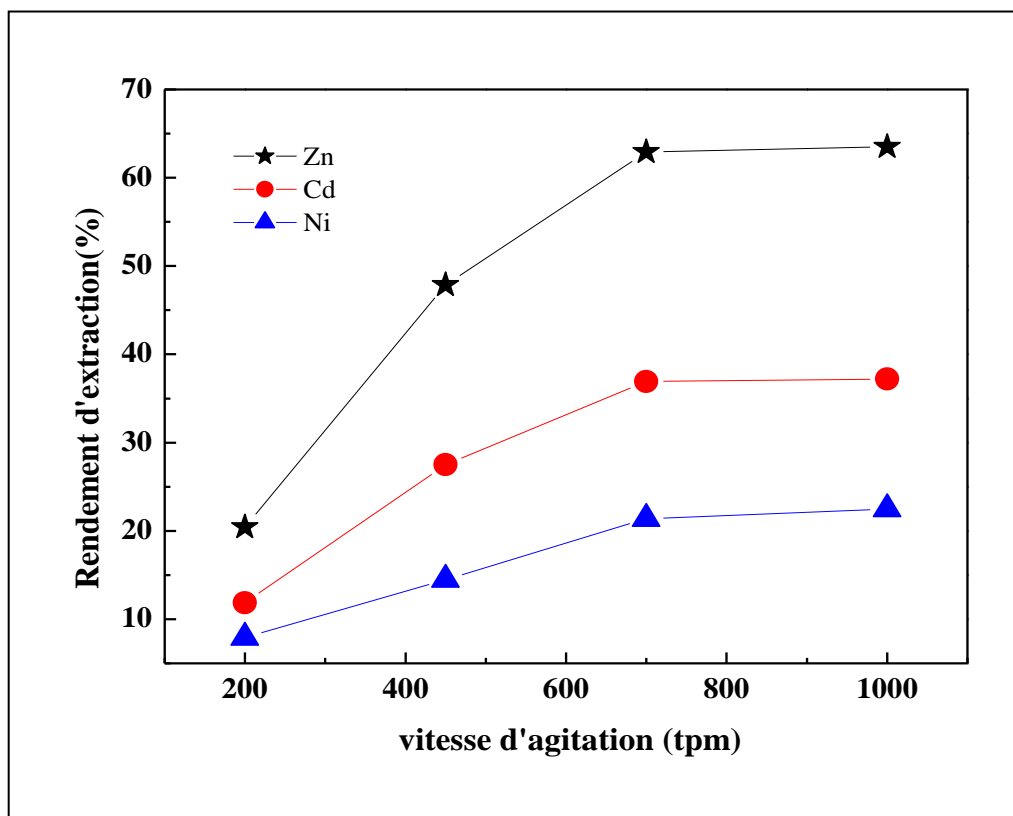


Figure 21 : Evolution du rendement d'extraction en fonction de la vitesse d'agitation; $[Zn^{2+}]_i=[Cd^{2+}]_i=[Ni^{2+}]_i=100$ ppm; $[D2EHPA]=10^{-3}M$; $V_{org}=2,5$ L; $V_{aq}=2,5$ L; $pH_i=5,38$; $T=294,15$ K; $t=30$ min.

On observe d'après la figure 21 que pour une agitation de 1000 tpm le maximum d'extraction 63,5% est atteint à 30 min pour le zinc (II), 37,21% pour le Cadmium (II) et 22,46 % pour le Nickel (II). En revanche, à une vitesse d'agitation de 200 tpm, les rendements sont peu élevés. Il n'est pas nécessaire d'augmenter la vitesse au-delà de 1000 tpm car cela occasionnerait une consommation électrique supplémentaire inutile, d'autant plus que les rendements d'extraction sont similaires entre 700 et 1000 tpm. Pour cela il est nécessaire d'arrêter à une vitesse d'agitation de 700 tpm.

III.3. Etude de la re-extraction

Une fois la phase organique (diesel + D2EHPA) saturée en ions de Zinc (II), Cadmium (II) et Nickel (II), elle peut être réutilisée après la re-extraction. La re-extraction de Zn (II), Cd (II) et Ni (II) de notre solution organique, a été réalisée en mélangeant 2,5 L de la phase organique chargée avec 2,5 L de solutions acides (HCl, H₂SO₄ et CH₃COOH) à une concentration égale à 0,5M, et agité à 700 tpm pendant 60 min à température ambiante (294,15 K). La figure 22 illustre les divers rendements de la re-extraction.

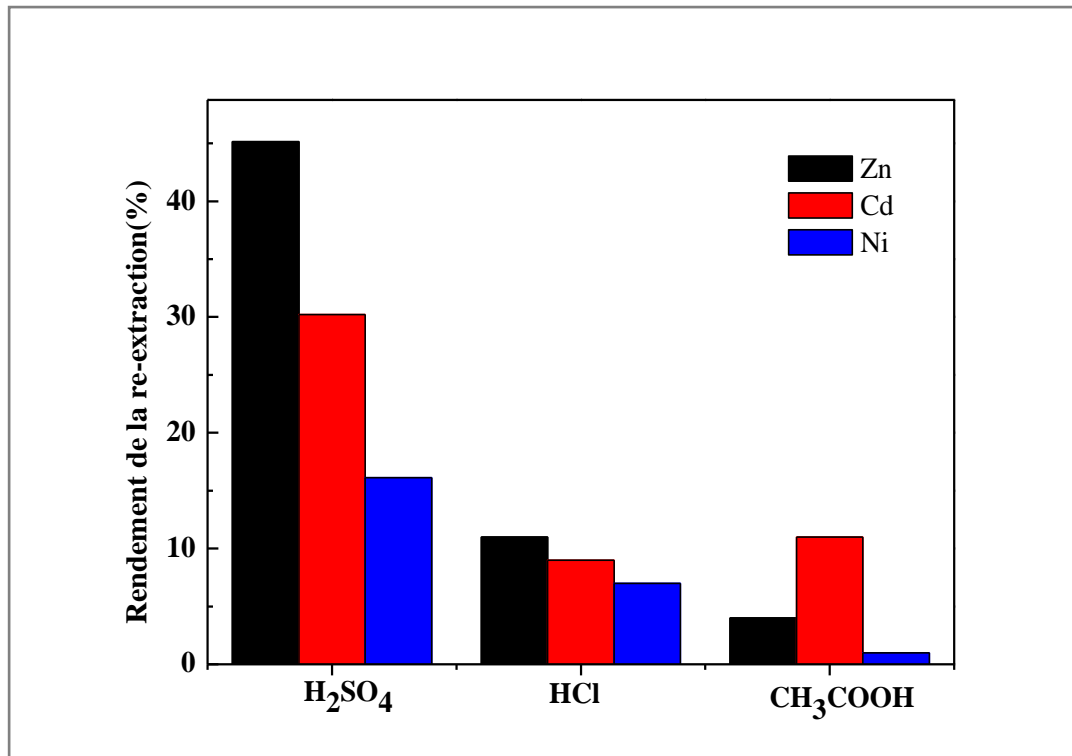


Figure 22 : La re-extraction du Zinc (II), Cadmium (II) et Nickel (II) de la phase organique; [H₂SO₄]=[HCl]=[CH₃COOH]= 0,5M; t= 60 min; Vitesse d'agitation= 700 tpm.

À partir de cette figure, nous pouvons noter que :

- Le pourcentage d'élimination du mélange de métaux en utilisant l'acide sulfurique, à 0,5M, était bon (45,14%, 30,21% et 16,12% pour le Zinc, Cadmium et Nickel respectivement)
- La séquence des augmentations du pourcentage d'élimination du mélange de métaux est exposée comme suit :

L'acide sulfurique est plus fort que l'acide chlorhydrique, qui est lui-même plus fort que l'acide acétique. Cependant, il est recommandé de procéder à la re-extraction en utilisant une solution d'acide sulfurique à une concentration de 0,5M.

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous rappelons que l'objectif visé par ce travail est l'extraction liquide-liquide de mélange de métaux (Zinc (II), Cadmium (II) et Nickel (II)) à l'échelle semi-pilote.

Les résultats expérimentaux obtenus nous ont permis d'établir les points et les conclusions suivantes :

- L'étude de l'influence de temps de contact entre les phases aqueuse et organique sur le rendement d'extraction du Zinc (II), Cadmium (II) et Nickel (II) a révélé que la cinétique d'extraction du zinc (II) en 5 min est plus rapide que celle du cadmium (II) en 15 min et du nickel (II) en 30 min. Tous les essais d'extraction du mélange ont été soumis à une agitation pendant 30 min.
- Un milieu basique défavorise l'extraction du zinc; la valeur du pH initial qui donne un meilleur rendement d'extraction du zinc est de 2,45.
- Un milieu plus acide défavorise l'extraction du cadmium et de nickel.
- Le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du mélange.
- Le meilleur rendement est atteint à partir d'un rapport V_A/V_O égal à 1,5/3,5 pour les trois ions métalliques.
- La meilleure vitesse d'agitation retenue est de 700 tpm pour l'extraction du mélange de métaux.
- La re-extraction de phase organique en Zinc (II), Cadmium (II) et Nickel (II) est meilleure par l'action de H_2SO_4 à une concentration de 0,5M. Le pourcentage de la re-extraction est estimé à 45,14 %, 30,21 % et 16,12% pour le Zinc, Cadmium et Nickel respectivement.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Mitiche.M, Extraction et transport des ions Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par membrane liquide supportée (MLS) et par membrane polymère plastifiée (MPP) contenant la 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI), 2010, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU.
- [2] Arnaud Buch.M. , Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du Nickel(II) par la 2-Ethylhexanal Oxime et un mélange de 2-Ethylhexanal Oxime et d'acide Di-2-(Ethylhexyl) phosphorique, 2001, Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie – Paris.
- [3] Muller. Julie, Spéciation dans les phases organiques des systèmes d'extraction liquide-liquide contenant un malonamide et un acide dialkylphosphorique, (2012), Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie –Paris.
- [4] Boulenouar.I, Synthèse des acides phosphoniques et leurs applications à l'extraction liquide-liquide des actinides et des lanthanides, 2016, Université Djillali Liabes, Sidi bel Abbes.
- [5] Hamdi.A, 1985, Milieu phosphorique et Extraction de l'Uranium, 1985, Thèse de magister. Université Houari Boumediene, Alger.
- [6] Bouraqadi Idrissi .M. Azeddine, Extraction par solvant : étude et modélisation du système tributylphosphate - acides monocarboxyliques , 2006 , thèse de doctorat. École doctorale : Transferts, Dynamique Des Fluides, Énergétique et Procédés .Toulouse .
- [7] Guezzen. B, Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II), 2014, Thèse de doctorat, Université Abou-bekr Belkaid, Tlemcen.
- [8] Michael Cox and Hans Reinhardt, The Use Of Solvent Extraction In The Recovery Of Waste. In: Jan Rydberg., Michael Cox, Claude Musikas, Gregory R. Choppin (eds)., Solvent Extraction Principles and Practice. Marcel Dekker pub. New York .U.S.A, 2004, pp.1-39
- [9] McCabe. WL, Smith. JC, Harriott. P, 1993, Unit Operations of Chemical Engineering, (5eme éd), McGraw- Hill.
- [10] Poitrenand. C, 1987, Technique de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide, P. 1425-1-1426-13,10.
- [11] Cordier. P.Y, Séparation par extraction liquide- liquide des actinides (III) des lanthanides (III) par de nouvelles molécules : les picolinamides, 1966, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, France.
- [12] Ouazene. M, Etude de l'extraction liquide-liquide des lanthanides (Sm(III), Eu(III), Nd(III) et Ce(IV)) par les acides diaminododecylphosphonique et diaminoctylphosphonique, 2016, Thèse de doctorat, Université de Mohamed Boudiaf à Oran.
- [13] Aidaoui .A, Etude Expérimentale et Modélisation de l'effet du sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (Eau + Acide Acétique + Solvant), 2018, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra.
- [14] Ahuja. S, Alsante. K.M, 2003, Handbook of isolation and characterization of impurities in pharmaceuticals, volume 5, 174-177, Academic Press.
- [15] Boufatit. M, 2006, Thèse de doctorat, Université Des Sciences et de Technologie Houari Boumediene USTHB – Alger.
- [16] Nouioua. A, Lixiviation et extraction du fer à partir de la roche ferrugineuse de la mine de l'ouenza, 2018, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra.
- [17] Bechka. I, Etude de la population des gouttes dans les colonnes d'extraction liquide-liquide, 2017, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra.

- [18] TREYBAL RE, (1963), *Liquide Extraction*. 2nd Ed, New York: Mc Graw-Hill.
- [19] Cusack. R.W, Glatz, D.J. (1996), *Apply liquid-liquid extraction to todays, problems* Chemical Engineering, 103(7), 94-103.
- [20] Didi. M.A, *Chimie du Phosphore. Applications environnementales*. ISBN : 978.9961.0.1985.6. EDITION OPU: 01.03.5731. Dépôt légal : 1er semestre 2017.
- [21] Amrouche. L, *Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes*, 2011, Mémoire de magister.
- [22] Villemin, D, Moreau, B, Kaid, M. H, et Didi, M. A. (2010). Rapid one-pot synthesis of alkane- α , ω -diylbisphosphonic acids from dihalogenoalkanes under microwave irradiation. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 185(8), 1583-1586.
- [23] Kadari .M, *Etude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants*, 2016, Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes - Sidi bel Abbès.
- [24] Adjel. F, *Association de divers agents de synergie à l'acide caprique dans l'extraction des métaux de transition*, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra.
- [25] Mimi .W, *Elimination du cuivre(II) en milieu perchlorate par D2EHPA dans MIBK*, 2019, Mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra.
- [26] Rodrigues. L. E. O. C, Mansur M. B, 2010, Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries, *Journal of power sources*, 195(11), 3735-3741.
- [27] Devi. N. B, Nathsarma. K. C, Chakravortty. V, 2000, Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, 54(2-3), 117-131.
- [28] Rao. Y. R, Acharya. S, 1993. A rapid titrimetric determination of D2EHPA and M2EHPA, *Hydrometallurgy*, 32(1), 129-135.
- [29] El habiri. S, *Rétention du Terbium et du Fer sur membrane liquide supportée. Etude de la sélectivité*, 2018, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen.
- [30] Baes Jr, C. F, 1962. The extraction of metallic species by dialkylphosphoric acids, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 24(6), 707-720.
- [31] L. E, Whateley. T. L, Werner. R. L, 1968, The infra-red spectra of complexes of beryllium with tri-n-octylphosphine oxide and di (2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 30(6), 1553-1561.
- [32] Didi, M. A., Elias, A., Meddour, L., Attou, M., Azzouz, A. (2004). *Scienceet technologie des agents extractants organophosphorés*. Office des Publication Universités, Alger, 35-55.
- [33] Pereira. D. D, Rocha. S. D. F, Mansur. M. B, 2007, Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid), *Separation and purification technology*, 53(1), 89-96.
- [34] Yao. B. H, Nagaosa. Y, Satake, M, Horita, K, Nomura, A, 1996, Solvent extraction of metal ions and separation of nickel (II) from other metal ions by organophosphorus acids, *Solvent Extr, Ion Exch*, 14(5), 849-870.
- [35] Mesli. M, *Séparation des ions de Pb(II) et Cu(II) par les techniques d'émulsion et au point trouble. Etude comparative et modélisation par les plans de Box-Benheken*, Thèse de Doctorat, 2017, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.
- [36] Sirven, J. B. (2006). *Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS)* (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I).
- [37] Sefrou. Z, *Séparation des ions de lanthane(III) par la technique de point de trouble. Optimisation expérimentale et statistique*, 2020, Thèse de Doctorat, Université Abou

- Bekr Belkaid-Tlemcen.
- [38] Alloway. B. J, Ayres, D.C, 1997, Chemical Principles of Environmental Pollution. (2eme éd), p 394, Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London.
- [39] Fourest. E, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, 1993, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier-Grenoble, France.
- [40] Klinghardt. D, Patricia, K. (1998, May). Les métaux lourds et leurs effets sur la santé. In Conférence à l'école Polytechnique de Zurich (Vol. 14).
- [41] Duverneuil. P, Fenouillet. B, Chaffot, C. (1997). Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents: état de l'art; étude réalisée sous la direction et pour le compte de l'association RE. CO. RD. Technique & Documentation.
- [42] Eramet, L.s., Métallurgie du nickel. Techniques de l'ingénieur, traité Métériaux métalliques, 1996.
- [43] Baudchon. G, Mazzeo, F, Le nickel en Noubelle-Calédonie. Institut de la statiqtique et des études économiques Nouvelle-Calédonie, 2002, ND N° 87, ISEE, IEOM.
- [44] Benhaddou. H, Séparation et pré-concentration du Ni(II) et du Co(II) par la technique de membrane liquide Volumique(MLV), Mémoire de Master, 2014, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.
- [45] Kadouche. S, Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, 2013, Thèse de doctorat, Université de Tizi-Ouzou.
- [46] Arris. S, Etude Expérimentale de l'élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales, 2008, Thèse de doctorat, Université Constantine.
- [47] Bouchelkia. N, Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, 2015, thèse de Magister, Université Amira-Bejaia.
- [48] Boreiko. C. J, 2010, Overview of health risk assessments for zinc. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 73(2-3), 166-174.
- [49] Casarett. L. J, (2008), Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons, (7eme éd), (Vol. 71470514). New York: McGraw-Hill. Chapter 23: toxic effects of metals.
- [50] Amiard, J-C, 2011, Les risques chimiques environnementaux: Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes, édition Lavoisier, p: 96-.
- [51] Song. Y, Zhao. Z, He, L, 2020, Lithium recovery from Li₃PO₄ leaching liquor: Solvent extraction mechanism of saponified D2EHPA system. Separation and Purification Technology, 249, 117161.
- [52] Asadi. T, Azizi. A, Lee. J. C, Jahani. M, 2018, Solvent extraction of zinc from sulphate leaching solution of a sulphide-oxide sample using D2EHPA and Cyanex 272, Journal of Dispersion Science and Technology, 39(9), 1328-1334.

Résumé

La pollution par les métaux lourds constitue un problème de santé publique qui doit interpellier les autorités de la protection de l'environnement pour apporter des solutions appropriées. L'objectif de ce travail porte sur l'extraction liquide-liquide à l'échelle semi-pilote du mélange Zinc (II), Cadmium (II) et le Nickel (II) par l'extractant organophosphoré : (D2EHPA) dans le Diesel. Des paramètres sont étudiés tels que : le temps d'extraction, effet de pH initial, effet de la concentration initiale de mélange de métaux, effet du rapport V_A/V_0 , effet de la vitesse d'agitation, étude de la reextraction.

La cinétique d'extraction de zinc est très rapide, l'équilibre est atteint au bout de 5 minutes avec un rendement d'extraction de (62,94%). Les rendements maximaux d'extraction (36,9%) et (21,36%) sont obtenus après 15 et 30 minutes d'agitation pour le cadmium et le nickel respectivement.

Mots clés: Extraction liquide-liquide sur le semi-pilote ; Zinc ; Cadmium ; Nickel ; D2EHPA ; le Diesel ; reextraction.

Abstract

Heavy metal pollution constitutes a public health problem that must call on environmental protection authorities to provide appropriate solutions. The objective of this work concerns the liquid-liquid extraction on a semi-pilot scale of the mixture Zinc (II), Cadmium (II) and Nickel (II) by the organophosphorus extractant: (D2EHPA) in Diesel. Parameters are studied such as: extraction time, effect of initial pH, effect of initial concentration of metal mixture, effect of V_A/V_0 ratio, effect of stirring speed, study of re-extraction. The kinetics of zinc extraction is very rapid, equilibrium is reached after 5 minutes with an extraction yield of (62.94%). The maximum extraction yields (36.9%) and (21.36%) are obtained after 15 and 30 minutes of stirring for cadmium and nickel respectively.

Keywords: Liquid-liquid extraction on the semi-pilot; Zinc; Cadmium; Nickel; D2EHPA; Diesel; re-extraction.

خلاصة

يشكل التلوث بالمعادن الثقيلة مشكلة صحية عامة لا بد من مطالبة سلطات حماية البيئة بتقديم الحلول المناسب. الهدف من هذا العمل هو استخلاص سائل سائل على مقياس شبه تجريبي لخليط الزنك (II) والكاديوم (II) والنيكل (II) بواسطة المستخلص الفوسفوري العضوي (D2EHPA) في (Diesel). تمت دراسة العوامل مثل زمن الاستخلاص، تأثير الرقم الهيدروجيني الأولي، تأثير التركيز الأولي للخليط المعدني، تأثير نسبة V_A/V_0 ، تأثير سرعة التحريك، دراسة إعادة الاستخلاص. إن حركية استخلاص الزنك سريعة جداً، ويتم الوصول إلى التوازن بعد 5 دقائق مع حاصل استخلاص (62.94%). تم الحصول على أقصى ناتج استخلاص (36.9%) و (21.36%) بعد 15 و 30 دقيقة من التحريك للكاديوم والنيكل على التوالي.

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل سائل على مقياس شبه تجريبي؛ الزنك؛ الكاديوم؛ النيكل؛ D2EHPA؛ Diesel؛ إعادة الاستخراج.