

N° d'ordre : 26/012-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (USTHB) - ALGER
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : CHIMIE

Option : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par : Mr. BOUDAA Amrane

Thème

**RECUPERATION ET SEPARATION DU SYSTEME
Co(II)/Ni(II) A PARTIR DES SOLUTIONS
CHLORHYDRIQUES**

Soutenu publiquement, le 17/05/ 2012, devant le jury composé de :

M^{me} KERKOUCHE-HANK Zakia	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Présidente
M^{me} SADI Fatma	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Directeur de mémoire
M^r ABDESSEMED Djamal	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Examineur
M^r YASSAA Nouredine	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Examineur

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale (LECMCM) de la Faculté de chimie à l'U.S.T.H.B.

Je tiens, tout d'abord, à adresser toute ma gratitude à Madame Fatma SADI Professeur à l'U.S.T.H.B pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et accepté la direction de ce travail, pour ses conseils, ses orientations et pour la confiance qu'elle m'a témoigné.

J'adresse l'expression de ma vive gratitude à Madame Zakia KERKOUCHE-HANK, Professeur à l'U.S.T.H.B, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur Djamal ABDESSEMED, Professeur à l'U.S.T.H.B et à Monsieur Noureddine YASSAA, Professeur à l'U.S.T.H.B, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer à ce jury et d'examiner ce travail.

Mes remerciements sont adressés à ceux qui m'ont permis d'effectuer les analyses par absorption atomique, en particulier, Mr A. Sahmoune, professeur à l'U.M.M.T.O et B. Ait-Khelfoune pour sa disponibilité.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire, en particulier: Mr A. Khouider, Mr M. Boufatit, Mme H. Ghoualem, Mme M. Bouchena, Mme H. Bouchabou, Mme N. Iddir, Mme R. Maachou pour leurs encouragements.

J'exprime aussi toute mon amitié à tous les membres du laboratoire qui ont contribué à créer une ambiance sympathique et à faire avancer ce travail.

Je remercie également tous mes amis, pour les moments passés ensemble, pour l'ambiance chaleureuse. Merci Larbi, Mohamed, Noureddine, Amar, Sofiane, Brahim.

Enfin, je remercie infiniment toute ma famille de m'avoir soutenu et encouragé pendant toutes ces années d'étude.

*RECUPERATION ET SEPARATION DU
SYSTEME Co(II)/Ni(II) A PARTIR DES
SOLUTIONS CHLORHYDRIQUES*

SOMMAIRE

	Page
INRODUCTION GENERALE.....	1
 PARTIE I: ETUDE THEORIQUE 	
CHAPITRE I : LE NICKEL ET LE COBALT	
I. Généralités sur les métaux.....	4
I.1 LE NICKEL.....	5
I.1.1. Les minerais du Nickel.....	6
I.1.2. Utilisations du Nickel.....	6
I.1.1.3. Effets du Nickel sur la santé humaine et sur l'environnement.....	8
I.2 LE COBALT	9
I.2.1. Les minerais du Cobalt.....	9
I.2.2. Utilisations du Cobalt.....	10
I.2.3. Effets du Cobalt sur la santé humaine et sur l'environnement.....	10
 CHAPITRE II : EXTRACTION PAR SOLVANT ET TRANSPORT PAR MEMBRANNE LIQUIDE. APPLICATIONS 	
II.1. PRINCIPES GENERAUX DE L'EXTRACTION PAR SOLVANT	12
II.1.1. Principe de base.....	12
II.1.2. Paramètres d'extraction.....	13
➤ Les paramètres physiques.....	13
➤ Les paramètres chimiques.....	13
II.1.2.1. Choix de l'agent extractant.....	13
II.1.2.2. Choix du diluant.....	14
II.1.3. Loi de distribution - Constante de distribution.....	14
II.1.4. Coefficient de distribution D_M.....	15
II.1.5. Rendement ou Efficacité de l'extraction (E_M).....	16
II.1.6. Facteur de séparation.....	16
II.1.7. Processus d'extraction.....	16

II.1.7.1.	Extraction de cations métalliques par solvatation.....	17
II.1.7.2.	Extraction de cations métalliques par échange de cation.....	19
II.1.7.3.	Extraction de cations métalliques par échange d'anions.....	20
II.1.7.4.	Extraction de cations métalliques par chélation.....	21
II.1.8.	Phénomène de synergie.....	22
II.1.8.1.	Différents systèmes synergiques.....	23
II.1.8.2.	Extraction synergique par mélange d'extractant échangeur de cation- extractant neutre.....	24
II.1.9.	Applications de l'extraction par solvant.....	25
II.1.10.	Application à l'extraction du nickel et du cobalt.....	25
II.2.	PRINCIPES GENERAUX DU TRANSPORT PAR MEMBRANE LIQUIDE.....	28
II.2.1.	Définition d'une membrane.....	28
II.2.2.	Les procédés membranaires.....	29
II.2.3.	Les membranes liquides.....	30
II.2.3.1.	Définition.....	30
II.2.3.1.	Les différents types de membranes liquides.....	30
a.	Membranes liquides épaisses.....	31
b.	Membranes liquides émulsionnées.....	31
c.	Les membranes liquides supportées.....	32
II.2.4.	Processus membranaire	33
II.2.4.1.	Transport simple.....	33
II.2.4.1.	Transport facilité.....	34
II.2.4.3.	Transport couplé.....	35
a.	Co-transport.....	35
b.	Contre-transport.....	35
II.2.5.	Applications des membranes liquides	36
PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE		
CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES		
III.1.	PROCEDURE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU NICKEL ET DU COBALT	37
III.1.1.	Réactifs utilisés.....	37
❖	Phases aqueuses.....	37
❖	Phases organiques.....	38
III.1.2.	Matériels.....	38

III.2. PROCÉDE EXPERIMENTAL DE TRANSPORT DU NICKEL (II) ET DU COBALT (II) À TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE.....	38
III.2.1. Schéma expérimental.....	38
III.2.2. Réactifs utilisés.....	39
III.3. METHODE D'ANALYSE.....	40
III.3.1. Spectroscopie d'absorption atomique.....	40
III.3.2. Principe.....	41
III.3.3. Loi d'absorption atomique.....	42
III.3.4. Conditions de dosage.....	42
III.3.5. Procédure d'étalonnage.....	43
a. Courbe d'étalonnage du Cobalt.....	43
b. Courbe d'étalonnage du Nickel.....	44
III.4. PARAMETRES D'EXTRACTION ET DE REEXTRACTION.....	45
III.4.1. Paramètres physico-chimiques.....	45
III.4.2. Calcul des rendements d'extraction et du coefficient de distribution.....	46
 CHAPITRE IV : EXTRACTION PAR SOLVANT DU NICKEL (II) ET DU COBALT (II) EN MILIEU CHLORHYDRIQUE. SEPARATION Co-Ni	
IV.1. EXTRACTION DU NICKEL (II) EN MILIEU CHLORHYDRIQUE.....	47
IV.1.1. Extraction du Nickel par la tri-n-octylamine (TOA).....	47
IV.1.1.1. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	47
IV.1.1.2. Influence du PH.....	48
IV.1.1.3. Influence de la concentration en TOA.....	49
IV.1.2. Extraction du Ni(II) par l'acide di (2-ethylhexyl) Phosphorique (HDEHP).....	50
IV.1.2.1. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique	50
IV.1.2.2. Effet du pH.....	51
IV.1.2.3. Mécanisme d'extraction.....	51

IV.1.3. Extraction du Ni(II) par le tri-n-butyl phosphate (TBP).....	52
IV.1.3.1. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	53
IV.1.3.2. Influence du pH.....	53
IV.1.3.3. Influence de la concentration de TBP.....	54
IV.1.4. Extraction par synergisme du Nickel(II) : HDEHP-TBP.....	55
IV.1.4.1. Effet du rapport HDEHP/ TBP.....	55
IV.1.4.2. Influence de la concentration de HCl.....	56
IV.1.5. Conclusion.....	57
IV.2. EXTRACTION DU COBALT (II) EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE.....	58
IV.2.1. Extraction du Cobalt par la tri-n-octylamine (TOA).....	58
IV.2.1.1. Influence de la concentration de HCl.....	58
IV.2.1.2. Influence du pH.....	59
IV.2.1.3. Influence de la concentration de la TOA.....	59
IV.2.2. Extraction du Co(II) par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP).....	61
IV.2.2.1. Effet de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	61
IV.2.2.2. Effet du pH.....	62
IV.2.2.3. Effet de la concentration de HDEHP.....	62
IV.2.3. Extraction du Cobalt(II) par TBP.....	63
IV.2.3.1. Influence de la concentration de HCl.....	64
IV.2.3.2. Influence du pH.....	64
IV.2.3.3. Mécanisme d'extraction.....	65
IV.2.4. Extraction du Cobalt(II) par synergisme. HDEHP-TBP.....	66
IV.2.4.1. Effet du rapport HDEHP/ TBP.....	66
IV.2.4.2. Influence de la concentration de HCl.....	67
IV.3. SEPARATION COBALT-NICKEL EN MILIEU CHLORHYDRIQUE PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA).....	68
IV.3.1. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	68
IV.3.2. Facteur de séparation.....	69
IV.4. CONCLUSION.....	70

CHAPITRE V : TRANSPORT DU NICKEL (II) ET DU COBALT (II) PAR UNE MEMBRANE LIQUIDE. APPLICATION A UNE SOLUTION REELLE	
V. TRANSPORT DU NICKEL (II) ET DU COBALT (II) PAR UNE MEMBRANE LIQUIDE.....	71
V.1. TRANSPORT DU NICKEL(II) PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA).....	72
V.1.1. Milieu acide chlorhydrique.....	72
V.1.2. Mécanismes de transport membranaire.....	73
V.2. TRANSPORT DU COBALT (II) PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA).....	74
V.2.1. Milieu acide chlorhydrique.....	74
V.2.2. Mécanismes de transport membranaire.....	75
V.3. APPLICATION DU PROCEDE MEMBRANAIRE A UNE SOLUTION REELLE.....	76
V.3.1. Présentation de l'Office National de l'Assainissement.....	76
V.3.2. La station d'épuration de Baraki.....	77
V.3.3. Récupération et Caractérisation des échantillons.....	77
V.3.4. Résultats expérimentaux.....	78
V.3.4.1. Transport du Nickel (II) par la tri-n-octylamine (TOA).....	78
V.3.4.2. Transport du Cobalt (II) par la tri-n-octylamine (TOA).....	79
V.4. CONCLUSION.....	80
CONCLUSION GENERALE.....	81
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	83
ANNEXE.....	89

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'environnement et la pollution, ces deux termes qui ont longtemps évoqué dans les esprits des concepts contradictoires, semblent dépendants pour toujours. De nombreuses industries de transformation physico-chimique de la matière et plus spécialement, la galvanoplastie, sidérurgie...etc ; sont génératrices de quantités importantes d'effluents aqueux contenant diverses espèces chimiques : substances organiques, métaux lourds (**Co**, **Ni**, Zn, Cu, Pb, Cd... etc), qu'il est nécessaire de traiter avant rejet afin de limiter leurs effets polluants pour l'environnement.

Le Cobalt et le Nickel sont des métaux lourds hautement toxiques, une autre source des flux de déchets de ces deux métaux provient de l'exploitation minière qui ne cesse d'augmenter ce qui entraîne alors leur présence de plus en plus significative dans les eaux usées et avoir un impact sur l'environnement.

Actuellement, l'exigence de la protection de l'environnement peut être résolue via différents procédés physico-chimiques, cependant, le problème de la valorisation reste entier. En effet, il existe plusieurs procédés qui permettent de récupérer les métaux lourds contenus dans les effluents aqueux parmi lesquels on peut citer la précipitation [1], l'adsorption sur charbon actif [2,3] les échangeurs d'ions [4-7], l'électrolyse [8], la séparation par membrane [9,10], et l'extraction par solvant [11,12].

L'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc. C'est une technique efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules [13-15].

Avec des efforts étendus de recherche sur le développement des procédés membranaires, il apparaît une nouvelle technologie de traitement, basée sur la technologie de la membrane qui est devenue une option prometteuse pour le traitement des eaux [16,17] et les eaux résiduaires [18].

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à l'extraction par solvant et au transport par membrane liquide du cobalt (II) et du nickel (II) en milieu acide chlorhydrique.

Le contenu du mémoire est présenté en cinq chapitres, suivant cette démarche.

Le premier chapitre présente une bibliographie sur les métaux et plus particulièrement le nickel et le cobalt.

Le chapitre (II) décrit les principes généraux de l'extraction par solvant et des procédés membranaires et leurs applications.

Le troisième chapitre intitulé « techniques expérimentales » décrit le principe et les protocoles d'extraction et d'extraction-réextraction ainsi que la méthode d'analyse utilisée pour le dosage du Ni (II) et du Co (II) présents en solution aqueuse.

Dans le chapitre (IV) nous avons entrepris une étude des systèmes d'extraction du Ni (II) et du Co (II) en milieu acide chlorhydrique par la tri-n-octyl amine (TOA), l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP), le tri-n-butyl phosphate (TBP) et par synergisme avec le mélange HDEHP-TBP. La séparation Cobalt (II)-Nickel (II) par la TOA a été également étudiée.

L'examen des variables conventionnelles d'extraction par solvant (milieu, pH, concentration de l'extractant) a été effectué.

Dans le dernier chapitre (V), nous avons appliqué le procédé caractérisé par l'association extraction-réextraction liquide-liquide aux systèmes suivants :

- Ni (II), HCl / TOA / HCl
- Co (II), HCl / TOA / HCl

et une application de ce procédé à une solution réelle, soit un rejet du laboratoire de l'office national de l'assainissement (ONA), contenant le nickel et le cobalt a été examinée.

Enfin nous terminons notre étude par une conclusion générale.

PARTIE I
ETUDE THEORIQUE

CHAPITRE I

LE NICKEL ET LE COBALT

Dans le présent chapitre, nous rappellerons les notions générales sur le nickel et le cobalt, leurs utilisations et leur impact sur l'environnement.

I. Généralités sur les métaux

Les métaux comme le nickel et le cobalt sont rejetés dans le milieu naturel, soit directement en solution, soit véhiculés en poussières. Ces éléments vont participer à des réactions complexes en milieu hétérogène (solide-liquide), homogène ou hétérogène (liquide-liquide) pour former différentes espèces dissoutes. La représentation de ces phénomènes [19] est schématisée sur la figure I-1.

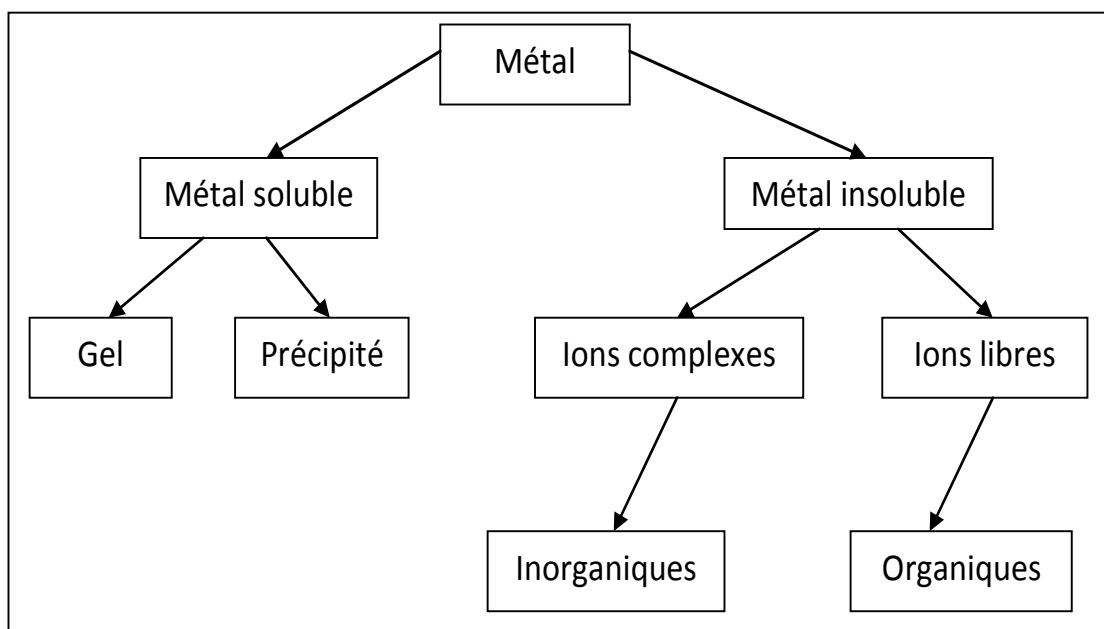


Figure I-1: Spéciation des ions métalliques dans le milieu naturel.

D'autre part, la pollution par les rejets de métaux lourds dans l'eau est un exemple important car pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de procédé, de transport) y ont rejeté leurs effluents. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de stations d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques.

L'eau transporte les métaux lourds et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poissons, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de trace, ils n'en restent pas moins très dangereux puisque leur toxicité se développe par bio-accumulation dans les organismes. A titre d'indication, nous avons donné les normes françaises pour la qualité de l'eau potable [20], dans le tableau suivant :

Tableau I-1: Normes françaises pour la qualité de l'eau potable, (Décret N° 89-3 du 3 janvier 1989).

Composés toxiques	Concentration Maximum µg/L	Rejets industriels
Mercure	1	-
Argent	10	-
Plomb	50	0.5 mg/L si rejet > 5 g/j
Zinc	5	2 mg/L si rejet > 20 g/j
Nickel	50	0.5 mg/L si rejet > 5 g/j
Cobalt	-	-
Cuivre	50	0.5 mg/L si rejet > 5 g/j
Chrome total	50	0.5 mg/L si rejet > 5 g/j 0.1 mg/L si rejet > 1 g/j (Cr VI)

I.1. LE NICKEL

Le nickel est le 22^{ème} élément le plus courant dans la croûte terrestre, de symbole Ni, il est un élément métallique de numéro atomique 28. Le nickel occupe le huitième groupe de transition avec le fer et le cobalt. Sa masse atomique est de 58,71g. Il est représenté sur notre planète par 5 isotopes stables [21]. On le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfurés.

C'est un métal blanc argenté, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel et au chrome.

I. 1. 1. Les minerais du Nickel

Les plus importants minerais du nickel [22] sont énumérés dans le tableau I-2, ainsi que leurs compositions chimiques.

Certains sont relativement rares, seulement la pentlandite et la garniérite sont de signification économique.

Tableau I-2: Principaux minerais du Nickel.

Minerais	formule	Ni (%)
Sulfurés		
Pentlandite	$(\text{Ni, Fe})_9 \text{S}_8$	34.22
Millerite	Ni S	64.67
Polydymite	Ni_3S_4	57.86
Siegenite	$(\text{Co, Ni})_3 \text{S}_4$	28.89
Violarite	Ni_2FeS_4	38.94
Arséniés		
Niccolite	Ni As	43.92
Gersdorffite	Ni As S	35.42
Silicatés et oxydés		
Garniérite	$(\text{Ni, Mg})_6 \text{Si}_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_8$	≤ 47

I. 1. 2. Utilisations du Nickel

Aujourd'hui, au moins 3000 alliages de nickel ont été identifiés et plus de 80 % de la production mondiale du nickel est employée en alliages.

Environ 61 % de la production mondiale du nickel sont employés dans la fabrication des aciers inoxydables [23]. Quand le nickel est ajouté aux aciers inoxydables leur résistance à la corrosion augmente considérablement. Des aciers alliés contenant le nickel donc sont largement répandus dans l'industrie chimique, canalisation de l'eau de mer...etc.

Le nickel est également utilisé dans : la fabrication des pièces de monnaie, les batteries nickel-cadmium, les piles rechargeables et comme catalyseur en chimie organique

Citons également l'utilisation de composés [24] de Ni :

- **Tétra-carbonyle de nickel ($\text{Ni}(\text{CO})_4$)**: C'est un liquide incolore hautement toxique dont les mélanges avec l'air sont explosifs et qui sert de matériau de base pour la fabrication de nickel pur;
- **Monoxyde de nickel (NiO)**: Il est utilisé pour la coloration des verres et pour la fabrication de catalyseurs au Ni (hydrogénation des huiles et de graisses, désulfuration de produits pétroliers, polymérisation ou décomposition d'hydrocarbures).
- **Dichlorure de nickel (NiCl_2)** : Il est utilisé pour la coloration des céramiques, pour la fabrication de catalyseurs au Ni et pour le revêtement électrolytique des métaux (nickelage).

Selon les utilisations du nickel, le marché mondial se répartit comme suit, le tableau I-3 regroupe les principales utilisations [23].

Tableau I-3: Principales utilisations du nickel.

Production d'aciers inoxydables	61%
Alliages contenant du nickel	12%
Electrodéposition	9%
Aciers de moulage et aciers alliés	9%
Batteries rechargeables	4%
Pièces de monnaies	2%
autres	3%

I.1. 3. Effets du Nickel sur la santé humaine et sur l'environnement

La part la plus importante du nickel relâché dans l'environnement est adsorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent immobile. Cependant, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines et donc avoir un impact sur l'environnement.

Quand l'absorption, par l'homme, du nickel est trop importante il peut présenter un risque pour la santé. Les différents effets [25] sont indiqués dans le tableau suivant :

Tableau I-4: Effets du Nickel sur la santé humaine et sur l'environnement.

Effets sur la santé humaine		
Effets aigus	Effets chroniques	
dermatoses, différentes allergies.	Cancérogènes tératogènes et mutagènes, troubles digestifs, céphalées et asthénie.	
Effets sur l'environnement		
Sur les plantes	Sur les poissons	Sur les invertébrés
Toxique sur la majorité des plantes. Provoque des changements de la composition des algues à partir de 0.002 mg Ni/L.	La réduction de la calcification de squelette, l'augmentation d'hématocrite et d'hémoglobine et la diminution de la capacité de diffusion des ouïes qui donne l'asphyxie. Concentration létale est >1mg/L	La concentration létale typique est de l'ordre de 0.5 à 20mg/L. De plus, il peut causer une incapacité de régulation osmotique.

I. 2. LE COBALT

Le cobalt est le trente-troisième élément le plus abondant, représentant approximativement 0.002% du poids de la croûte terrestre [26]. On le trouve en association avec le nickel, l'argent, le plomb, le cuivre et les minerais du fer et se retrouve souvent sous forme minérale comme arséniures, sulfures et oxydes.

Le cobalt est un métal de couleur gris argenté que l'on trouve à l'état naturel et dont les propriétés sont semblables à celles du fer et du nickel, son numéro atomique est 27, il a beaucoup d'isotopes, dont deux sont commercialement importants, cobalt-60 (^{60}Co) et cobalt-57 (^{57}Co), instables ou radioactifs [27]. Il entre dans la composition de la vitamine B12 qui est un nutriment essentiel [27], 2.4 $\mu\text{g}/\text{jour}$, qui contient 0.1 μg de cobalt. Le cobalt a été identifié dans la plupart des tissus du corps avec les concentrations les plus élevées trouvées dans le foie.

I. 2. 1. Les minerais du Cobalt

Les plus importants minerais du cobalt [28] sont regroupés dans le tableau I-5.

Tableau I-5: Principaux minerais du Cobalt.

Minerais	Formule chimique
Linnaeite	Co_3S_4
Carrolite	CuCo_2S_4
Safflorite	CoAs_2
Skutterudite	CoAs_3
Erythrite	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Glaucodot	CoAsS

I. 2. 2. Utilisations du Cobalt

Le cobalt est habituellement mélangé à d'autres métaux pour former des alliages qui sont plus durs ou plus résistants à l'usage et à la corrosion. Ces alliages sont employés dans un certain nombre d'applications militaires et industrielles tels que les moteurs d'avions, les aimants et les outils de coupe. Ils sont également employés dans les joints artificiels de la hanche et du genou. Les composés de cobalt sont utilisés [27] comme colorants pour le verre, céramique, comme catalyseurs, dessiccateurs de peinture et additifs d'oligo-éléments dans l'agriculture et la médecine.

Citons également l'utilisation de composés [26] du Co :

- **Le chlorure de cobalt (CoCl_2):** Il est employé comme indicateur d'humidité, comme additif alimentaire et comme fertilisant agricole.
- **L'oxyde de cobalt ($\text{CoO}, \text{Co}_2\text{O}_3$):** Il est utilisé pour la fabrication de pigments pour le verre et la porcelaine et pour la fabrication de semi-conducteurs.
- **Le sulfate de cobalt (CoSO_4):** Il est utilisé dans les bains d'électrodéposition du cobalt. Il est également employé dans la décoration des porcelaines et comme dessiccateur pour les encres lithographiques et les vernis.
- **Le sulfure de cobalt (CoS) :** Il est employé comme catalyseur d'hydrogénation et de désulfuration.

I.2. 3. Effets du Cobalt sur la santé humaine et sur l'environnement

Le cobalt n'est pas détruit une fois qu'il a pénétré dans l'environnement. Il peut réagir avec d'autres particules ou s'adsorber sur les particules du sol ou sur les sédiments dans l'eau où la plupart du cobalt finit.

Le tableau I-6 regroupe les différents effets du cobalt sur la santé humaine et sur l'environnement [25,28].

Tableau I-6 : Effets du Cobalt sur la santé humaine et sur l'environnement.

Effets sur la santé humaine		
Effets aigus	Effets chroniques	
dépressions, anorexie, nausée, vomissement, diarrhée, symptômes neurotoxiques: maux de tête, dépression du système nerveux périphérique et changement des réflexes	La perte partielle ou complète du sens de l'odorat, les troubles digestifs du type gastroentérites, la dilatation du cœur, les thrombopénies, l'augmentation d'érythrocytes dans le sang et les maladies de la glande thyroïdienne	
Effets sur l'environnement		
Sur les plantes	Sur les poissons	Sur les invertébrés
Toxicité moyenne sur plusieurs plantes	Augmentation du glycogène du muscle, hyper-lactacidémie et nécrose des cellules d'épithéliums des ouïes suivi par un manque d'oxygène.	La concentration létale typique est de l'ordre de 3 > 100 mg/L.

CHAPITRE II

***EXTRACTION PAR SOLVANT ET
TRANSPORT PAR MEMBRANE
LIQUIDE. APPLICATIONS***

Dans ce chapitre, nous rappellerons tout d'abord les principes généraux de l'extraction par solvant et ensuite ceux du transport par membrane liquide. Nous citerons quelques unes de leurs applications.

II.1. PRINCIPES GENERAUX DE L'EXTRACTION PAR SOLVANT

II.1.1. Principe de base

L'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides non totalement miscibles [29, 30].

Le procédé requiert deux opérations successives :

- La première consiste à mettre en contact la phase aqueuse et la phase organique par agitation en réalisant des mélanges aussi intimes que possible.
- la deuxième étape sert à la séparation des deux phases par décantation.

La figure II-1 illustre le principe de l'extraction liquide-liquide [31].

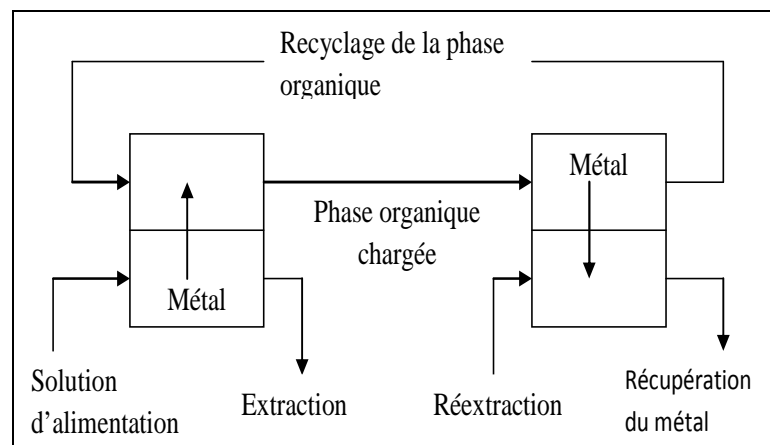


Figure II-1 : Principe de l'extraction liquide-liquide d'un métal.

II.1.2. Paramètres d'extraction

L'extraction liquide-liquide dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques [32].

➤ **Les paramètres physiques**

L'extraction liquide-liquide dépend d'un certain nombre de paramètres physiques tels que la vitesse, le temps d'agitation et la température du milieu réactionnel.

➤ **Les paramètres chimiques**

On a d'une part, les paramètres liés à la phase aqueuse, le milieu et la concentration des ions métalliques.

D'autre part, les paramètres liés à la phase organique à savoir la nature du diluant et la nature et la concentration de l'extractant qui conditionnent le mécanisme d'extraction.

II.1.2.1. Choix de l'agent extractant

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement, il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques [33], parmi lesquelles on peut citer:

- Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire.
- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau, ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.
- Une stabilité physico-chimique, l'extraction ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation ou d'une augmentation de la température.
- Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne se cristallise pas et ne précipite pas au cours de l'extraction.
- Une solubilité élevée du complexe extractant-métal dans la phase organique.
- Un faible coût et une faible toxicité.
- Des vitesses d'extraction et de réextraction rapides.

II.1.2.2. Choix du diluant

Les extractants sont généralement des composés organiques à poids moléculaires élevés ou des liquides visqueux ou même solides. Ils doivent être dissous dans un diluant organique qui devrait avoir les propriétés suivantes :

- La plupart des diluants organiques utilisés en extraction liquide- liquide sont exempts d'atomes fortement donneurs ainsi, ils ne forment pas de liaisons de coordination avec le métal.
- Ce diluant doit avoir une grande inertie chimique, une faible volatilité et une densité suffisamment différente de celle de l'eau pour permettre une bonne séparation des phases. Les solvants les plus utilisés sont les alcools volumineux, les composés substitués chlorés et les solvants polaires de grande constante diélectrique [34].

Dans notre travail, nous avons utilisé le kérosène qui est le diluant industriel courant le peu coûteux.

II.1.3. Loi de distribution - Constante de distribution

L'extraction liquide-liquide implique un phénomène de partage d'une espèce métallique M entre deux phases non miscibles telles que la phase aqueuse et la phase organique. Ce phénomène de partage est illustré par l'équilibre :



Cet équilibre implique l'égalité des potentiels chimiques μ de M entre les deux phases :

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)} \quad (II.2)$$

$\mu_{M(aq)}$: Potentiel chimique de M dans la phase aqueuse.

$\mu_{M(org)}$: Potentiel chimique de M dans la phase organique.

Avec :

$$\mu_{M(aq)} = \mu^{\circ}_{M(aq)} + RT \log a_{M(aq)} \quad (II.3)$$

$$\mu_{M(\text{org})} = \mu^\circ_{M(\text{org})} + RT \log a_{M(\text{org})} \quad (\text{II.4})$$

a : Activité thermodynamique de M dans la phase aqueuse et organique.

μ°_M : Potentiel chimique standard de M dans la phase aqueuse et organique.

A l'équilibre d'extraction, on a :

$$\mu_{M(\text{aq})} = \mu_{M(\text{org})} \iff \frac{a_{M(\text{org})}}{a_{M(\text{aq})}} = e^{\frac{+\Delta U^\circ}{RT}} = P_M \quad (\text{II.5})$$

A la température et à la pression constante, le coefficient de partage P_M est constant. D'après la loi de Bertholet-Nernst, l'activité thermodynamique "a" est liée à la concentration " C_M " de l'espèce métallique M selon:

$$a_M = f_M \cdot C_M \quad (\text{II.6})$$

f_M : Facteur d'activité

On a

$$P_M = f_{M(\text{org})} \cdot C_{M(\text{org})} / f_{M(\text{aq})} \cdot C_{M(\text{aq})} = e^{+\Delta U^\circ / RT} \quad (\text{II.7})$$

P_M : Coefficient thermodynamique de partage.

R : Constante des gaz parfaits (Joule.K⁻¹).

T : Température (°K).

Δu : Energie interne (Joule).

Dans le cas où on travaille avec des solutions infiniment diluées, ($f_M \rightarrow 1$) et à la force ionique constante dans la phase aqueuse, on a:

$$P'_M = C_{M(\text{org})} / C_{M(\text{aq})} \quad (\text{II.8})$$

P'_M : Constante de distribution de l'espèce M entre les deux phases.

II.1.4. Coefficient de distribution D_M

Si l'espèce n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre est alors utilisé ; le coefficient de distribution D_M

$$D_M = \Sigma C_{M(\text{org})} / \Sigma C_{M(\text{aq})} \quad (\text{II.9})$$

ΣC_M : concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse ou organique.

II.1.5. Rendement ou Efficacité de l'extraction (E_M)

On évalue l'efficacité de l'extraction d'une espèce M extractible par le taux d'extraction de cette espèce en phase organique et s'exprime en pourcentage (%) :

$$E_M = 100 C_{M(\text{org})} \cdot V_{M(\text{org})} / (C_{M(\text{org})} \cdot V_{M(\text{org})} + C_{M(\text{aq})} \cdot V_{M(\text{aq})}) \quad (\text{II.10})$$

$V_{M(\text{org})}$: volume de la phase organique

$V_{M(\text{aq})}$: volume de la phase aqueuse

$$E_M = 100 D_M / (D_M + (V_{M(\text{aq})} / V_{M(\text{org})})) \quad (\text{II.11})$$

Lorsque les volumes des deux phases sont égaux ($V_{M(\text{aq})} / V_{M(\text{org})} = 1$) :

$$E_M = 100 D_M / (D_M + 1) \quad (\text{II.12})$$

II.1.6. Facteur de séparation

Lorsque deux éléments M et N sont extraits avec des rendements différents dans les mêmes conditions expérimentales, on définit un facteur de séparation comme étant le rapport de leurs coefficients de distribution :

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N \quad (\text{II.13})$$

Plus la valeur de α_{MN} est différente de l'unité plus la séparation est meilleure. Cela n'est valable que si les valeurs D_M et D_N ne sont pas très élevées.

II.1.7. Processus d'extraction

Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse, les phénomènes d'extraction peuvent être classés en quatre catégories essentielles [35, 36] :

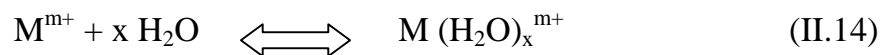
- Extraction par solvation (extractants neutres)
- Extraction par échange de cations (extractants acides)
- Extraction par échange d'anions (extractants basiques)
- Extraction par chélation (agents chélatants)

II.1.7.1. Extraction de cations métalliques par solvation

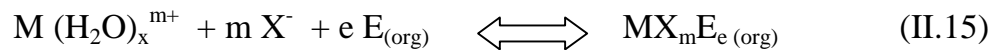
La molécule extractante possède des groupements donneurs tels que : O, S, P. Ce sont des bases de Lewis donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les cations métalliques de la phase aqueuse.

L'extractant solvate l'espèce à extraire. Celle-ci est alors coextraite avec un anion minéral sous la forme d'un complexe neutre soluble dans la phase organique.

Dans le cas d'un extractant E, d'un cation métallique M^{m+} et d'anions X^- , l'extraction [35, 36] est décrite par l'équilibre suivant :



(cation M^{m+} hydraté en phase aqueuse)



$X^- = (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, \text{etc.})$

La constante d'extraction est:

$$K_{ex} = [MX_m E_{e (org)}] / [M^{m+}] [X^-]^m [E_{(org)}]^e \quad (II.16)$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit :

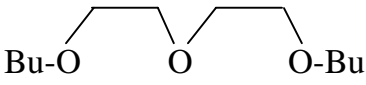
$$D_M = [MX_m E_{e (org)}] / [M^{m+}] = K_{ex} [X^-]^m [E_{(org)}]^e \quad (II.17)$$

$$\text{Log } D_M = \text{Log } K_{ex} + m \text{Log } [X^-] + e \text{Log } [E_{(org)}] \quad (II.18)$$

D'après l'expression du coefficient de distribution du métal, il est clair qu'en augmentant la concentration de l'extractant E ou bien l'ajout d'un sel NX, où N est non extractible (effet d'ion commun), le rendement de l'extraction va augmenter.

Parmi ces extractants, on peut citer le tri-n-butylphosphate (TBP) et le tri-n-octylphosphine oxyde (TOPO)

Le tableau II-1 regroupe les composés solvatants [37] les plus utilisés.

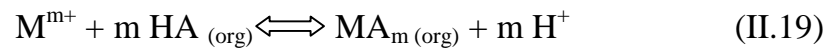
Nom	Structure	Principales utilisations commerciales
Tributylphosphate (TBP)	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \text{ --- } \text{P} = \text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \diagup \end{array}$	U, Zr, Hf, Fe, Terres rares
Oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO)	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \diagdown \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \text{ --- } \text{P} = \text{O} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \diagup \end{array}$	U _{H3} PO ₄ , l'uranium de différentes variétés.
Dibutyloxyéthylène glycol (Butex)		Mo, Zn, Cd.
Triphénylphosphine (TPP)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- } \text{P} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagup \end{array}$	Cd, Mo, Cr, Pb, Zn.

II.1.7.2. Extraction de cations métalliques par échange de cations

Dans ce système, l'extractant est un acide faible susceptible de libérer un proton, les plus courants sont les acides organophosphoriques et carboxyliques.

L'extraction [35, 36] se fait par un simple échange de protons entre l'extractant et le cation minéral, formant ainsi un complexe organosoluble.

L'équilibre est le suivant :



Constant d'équilibre K_{ex} :

$$K_{ex} = [MA_{m(org)}] [H^+_{(aq)}]^m / [M^{m+}_{(aq)}] [HA_{(org)}]^m \quad (II.20)$$

et de coefficient de distribution D_M :

$$D_M = [MA_{m(org)}] / [M^{m+}_{(aq)}] \quad (II.21)$$

D'où la relation :

$$\text{Log } D_M = \text{Log } K_{ex} + m \text{ pH} + m \text{ Log } [HA_{m(org)}] \quad (II.22)$$

L'extraction sera d'autant meilleure qu'on travaillera à pH élevé.

Ce type d'extraction est très utilisé pour la séparation de métaux de valences différentes. Le facteur de séparation α_{MN} de deux cations métalliques M^{m+} et N^{n+} s'écrit :

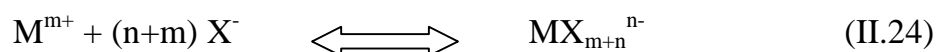
$$\text{Log } \alpha_{MN} = \text{Log } \frac{D_M}{D_N} = \text{Log } \frac{K_{ex}^M}{K_{ex}^N} + (m-n) \text{ pH} + (m-n) \text{ Log } [HA_{(org)}] \quad (II.23)$$

Nous regroupons dans le tableau II-2 les extractants cationiques [37] les plus utilisés.

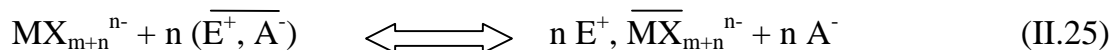
Nom	Structure	Principales utilisations Commerciales
Acide carboxylique	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_1 + \text{R}_2 = \text{C}_{16} \end{array}$	Cu , Co , Ni , Fe , Zn
Acide versalic 10	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ [\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O}]_2 - \text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	Zn , U , Cu , Fe , Cd
Acide di (éthyl-2-hexyl)Phosphorique (HDEHP)	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} \\ \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{P} \\ \text{OH} \end{array}$	U, Zn, Mo, Fe
Acide di (éthyl-2-hexyl) Phosphorique (PC-88A)	$\text{R} - \text{PO} - (\text{OR})_2$	
Acide alcane phosphorique Hostarex (Px321)	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \text{CH} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ [\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2]_2 - \text{P} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	En synergie avec HDEHP pour l'uranium

II.1.7.3. Extraction de cations métalliques par échange d'anions

Les espèces chimiques à extraire sont des entités qui s'engagent à former des complexes anioniques [35, 36] selon l'équilibre suivant :



L'anion se complexe avec un cation à caractère organique sous l'effet des forces électrostatiques, formant ainsi une paire d'ions soluble dans la phase organique.



Les principaux extractants anioniques [37] sont regroupés dans le tableau II-3:

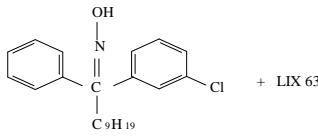
Nom	Structure	Principales utilisations Commerciales
-Amines primaires : Primène JMT Arimène 81K	-RNH₂ R radical en C ₁₈ à 24 R radical en C ₁₂ à 14	Th, U, Terres rares
-Amines secondaires : Amberlite LA1 et LA2	-R₂NH R radical en C ₁₂ à 14	Th, U, Hg, Fe, Zn, Cu, Cd, Pd, Mo,
-Amines tertiaires : Alamine 336 Adogen 363 Adogen 368 Tri-n-octylamine (TOA)	-R₃N R radical en C ₈ à 10 Trilaurylamine R radical en C ₈ , C ₁₀ ou C ₁₈ (oct) ₃ -N	U, V, W, Cu, Co, Fe(Cl), Hg, Fe, Zn, Cu, Pb, Ag
-Ammonium quaternaires : Aliquat 336	(R₃NCH₃)⁺ Cl⁻ avec R radical en C ₈ à 10	Hg, Zn, Pb,

II.1.7.4. Extraction de cations métalliques par chélation

Ce sont des molécules qui possèdent à la fois, un groupement fonctionnel acide et un atome donneur de doublets électroniques. Elles fonctionnent à la fois comme échangeuses de cations et comme agents solvatants [35, 36]. Les métaux qui sont extraits par ce type d'extractants, sont ceux qui présentent une grande aptitude à l'hydrolyse.

Les extractants les plus utilisés dans cette catégorie d'extraction sont les hydroxyoximes et les acides β -dicarbonylés connus sous le nom de LIX.

Les principaux extractants chélatants [37] sont regroupés dans le tableau II-4 :

Nom	Structure	Principales utilisations commerciales
Hydroxyoxime LIX 63	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{N-OH} \end{array}$	Cu, Ni, Co
LIX 70		Cu

II.1.8. Phénomène de synergie

Lorsque l'extraction d'ions métalliques est réalisée par un mélange d'extractants, il est parfois observé que le pouvoir d'extraction du mélange est différent de la somme des pouvoirs d'extraction respectifs de chacun des extractants. Soit la somme des coefficients de distribution D_M^1 et D_M^2 obtenue avec les extractants 1 et 2 utilisés séparément est différente au coefficient de distribution du métal D_M obtenu avec le mélange des deux extractants.

Si : $D_M > D_M^1 + D_M^2$: L'extraction est appelée synergie.

Si : $D_M < D_M^1 + D_M^2$: L'extraction est appelée antagoniste.

Autre définition que l'on peut retenir de ce phénomène est celle de TAUBE [38] :

«L'augmentation du coefficient de partage d'un métal par un mélange d'extractants est appelée **synergie**. De même, la diminution du coefficient de partage est appelée **synergie négative** ou **antagonisme** ».

De ce fait, TAUBE [38] a introduit un paramètre pour mieux évaluer ce phénomène ; le coefficient de synergie S, définit comme suit :

$$S = \log (D_M / D_M^1 + D_M^2) \quad (\text{II.26})$$

S: représente l'écart à l'additivité du phénomène d'extraction.

La littérature concernant l'extraction liquide-liquide donne de nombreux exemples d'extraction accrue par une combinaison de deux extractants en comparaison de la somme des effets attendus pour les deux composants pris séparément. Ce phénomène, mis en évidence pour la première fois par Cuninghame [39] en 1954, fut appelé synergisme en 1958 par Blake et al [40].

II.1.8.1 .Différents systèmes synergiques

HEALY [41] a classé les systèmes synergiques en six catégories :

- Extractant échangeur de cations / extractant neutre ;
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anions ;
- Extractant échangeur d'anions / extractant solvatant ;
- Extractant neutre / extractant neutre
- Extractant échangeur d'anions / extractant échangeur d'anions ;
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur de cations.

Choppin et al [42] expliquent que le facteur principal dans le phénomène de synergisme est l'augmentation du caractère hydrophobe du complexe métallique extrait par ajout d'un additif.

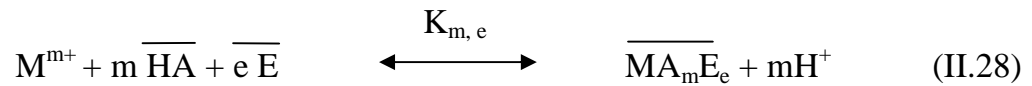
Dans notre travail, nous montrons le cas où le synergisme est obtenu par un mélange d'un **extractant acide** et d'un **extractant neutre**.

II.1.8.2. Extraction synergique par mélange d'extractant échangeur de cation- extractant neutre

Les équilibres [41] qui décrivent un tel système sont :

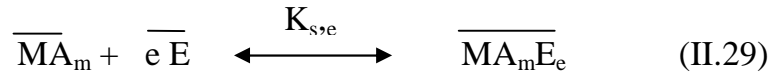


C'est l'équilibre d'extraction de M par HA seul.



C'est l'équilibre d'extraction de M par le mélange $\overline{HA} + \overline{E}$.

L'équilibre de synergie :



La constante de synergie $K_{s,e}$:

$$K_{s,e} = \frac{[\overline{MA_mE_e}]}{[\overline{E}]^e [\overline{MA_m}]} \quad (II.30)$$

Si le cation métallique existe sous une seule forme unique M^{m+} dans la phase aqueuse, alors le coefficient D peut s'exprimer par la relation suivante :

$$D = \frac{[\overline{MA_mE_1}] + [\overline{MA_mE_2}] + \dots}{[M^{m+}]} \quad (II.31)$$

$$D = \frac{[\overline{MA_mE_1}]}{[M^{m+}]} + \frac{[\overline{MA_mE_2}]}{[M^{m+}]} + \dots \quad (II.32)$$

Le coefficient de distribution D peut s'écrire aussi en fonction de la constante de synergie $K_{s,e}$:

$$D_M^{1,2} = \frac{[\overline{MA_m}]}{[M^{m+}]} (1 + K_{s,1}[\overline{E}] + K_{s,2}[\overline{E}]^2 + \dots) \quad (II.33)$$

$$D_M^{1,2} = D_M^1 (1 + \sum_{e=1}^e K_{s,e} [E]^e) \quad (\text{II.34})$$

D_M^1 : Coefficient de distribution obtenu par HA seul.

D'après la relation (II.34) la synergie dépend à la fois du choix de l'extractant neutre E et de sa concentration.

II.1.9. Applications de l'extraction par solvant

La capacité de l'extraction par solvant d'effectuer les séparations difficiles exigées a été intensivement démontrée dans le travail de développement de processus et dans des applications commerciales. En conséquence, l'extraction par solvant joue un rôle important comme technique de séparation et de concentration [43], elle est appliquée dans plusieurs domaines : hydrométallurgie, industrie, environnement...etc Quant à l'extraction des métaux lourds, les principaux éléments traités industriellement par extraction liquide-liquide sont le cuivre, le cobalt, le molybdène [44, 45] le vanadium, le chrome, le plomb et le zinc.

L'extraction liquide-liquide est également utilisée dans le cas de traitement des effluents [46, 47].

II.1.10. Application à l'extraction du nickel et du cobalt

Nous donnons quelques travaux d'extraction du Nickel-Cobalt par différents extractants tels que :

- K. Sarangi et al. [48] se sont intéressés à la séparation du cobalt-nickel à partir d'une solution de sulfate d'ammonium en utilisant le cyanex 272 dilué dans le kérosène comme extractant. Ils ont ainsi montré qu'à pH égal à 5.7 les rendements d'extraction sont de l'ordre de 58.87% et 6.9% pour le cobalt et le nickel respectivement et à pH égal à 5.46 la valeur du facteur de séparation est de 1108.65. Les espèces extraites sont de stœchiométrie 1-1.

- C.A. Nogueira et al. [49] se sont intéressés à la récupération du cobalt et du nickel à partir des solutions de batteries Ni-Cd utilisées par le cyanex 272 et le HDEHP. Ils ont montré que le HDEHP est l'extractant le plus puissant vis-à-vis du nickel, cobalt et cadmium. En effet, les pH de demi-extraction de ces ions métalliques sont inférieurs à 2.99 pour le HDEHP, alors qu'ils sont supérieurs à 4.12 pour le cyanex 272.

- A. A. Nayl [50] a étudié l'extraction et la séparation du Co (II)-Ni (II) en milieu acide sulfurique par une amine quaternaire (aliquat 336) diluée dans le kérosène. Les mécanismes d'extraction ont été proposés et les espèces extraites sont : $\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 (\text{R}_4\text{N-X}_2)^{2-}$, $\text{Co SO}_4 \cdot 4 \text{R}_4\text{N-X}$.

- B. R. Reddy et D. Neela Priya [51] ont étudié l'extraction par solvant du nickel (II) en milieu sulfurique en utilisant Lix 841 comme extractant dilué dans le kérosène. L'extraction du Ni (II) dépend du pH de la phase aqueuse et de la concentration d'extraction, et suit le mécanisme d'échange cationique.

En se basant sur les différences dans le comportement d'extraction de divers métaux, cet extractant a clairement montré la possibilité de séparation du Cu (II), Zn (II) et du Ni(II).

- Dans la séparation du Co (II) et du Ni (II) à partir des solutions sulfuriques [52], en maintenant la concentration de chaque métal à 0.1M et Na_2SO_4 0.1M et en utilisant NaD2EHPA, NaPC-88A et NaCyanex 272 comme extractants. L'extraction des ions métalliques croît avec l'augmentation du pH et la concentration de l'extractant et le cobalt a été préférentiellement extrait. Le facteur de séparation avec NaCyanex 272 était plus important.

- L'extraction du nickel [53] a été étudiée à partir des solutions de sulfate ou chlorure de sodium en utilisant les extractants tels que HDEHP, PC 88-A et cyanex 272 dilués dans le kérosène. L'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration de Na_2SO_4 ou NaCl dans la gamme de 0 à 1M, cette diminution est dans l'ordre décroissant pour PC 88-A, et cyanex 272 et HDEHP, l'extraction est plus importante dans le système sulfate de sodium.

- L'extraction par solvant du Ni (II) à partir d'une solution aqueuse par la tri-éthylamine (TEA) dissoute dans l'hexane [54] a été étudiée en examinant les différents paramètres tels que : le pH de la phase aqueuse, la concentration de la TEA, le rapport phase aqueuse/phase organique (A/O) etc. L'extraction du Ni est dépendante du pH et elle est sensible à la concentration de la TEA. Pour une solution 50 ppm en Ni (II), plus de 99% des ions de nickel ont été extraits pour 5% en TEA dans l'hexane.

II.2. PRINCIPES GENERAUX DU TRANSPORT PAR MEMBRANE LIQUIDE

Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'industrie agro-alimentaire, les tanneries, les industries produisant des déchets métalliques ou la papeterie, produisent des effluents très divers qui nécessitent à chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

Les procédés basés sur les séparations par membranes connaissent dans ce cadre un bel essor. Ils semblent devenir des outils très puissants pour l'épuration et le recyclage des fluides en vue d'un objectif «zéro déchet ».

II.2.1. Définition d'une membrane

La membrane est essentiellement une barrière [55] (figure II-2), qui sépare deux phases et limite le transport de diverses espèces chimiques d'une façon sélective. Une membrane peut être homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique, solide ou liquide. Le transport par une membrane peut être affecté par la convection ou par la diffusion de différentes molécules, et induit par le gradient de potentiel chimique ou gradient de potentiel électrique.

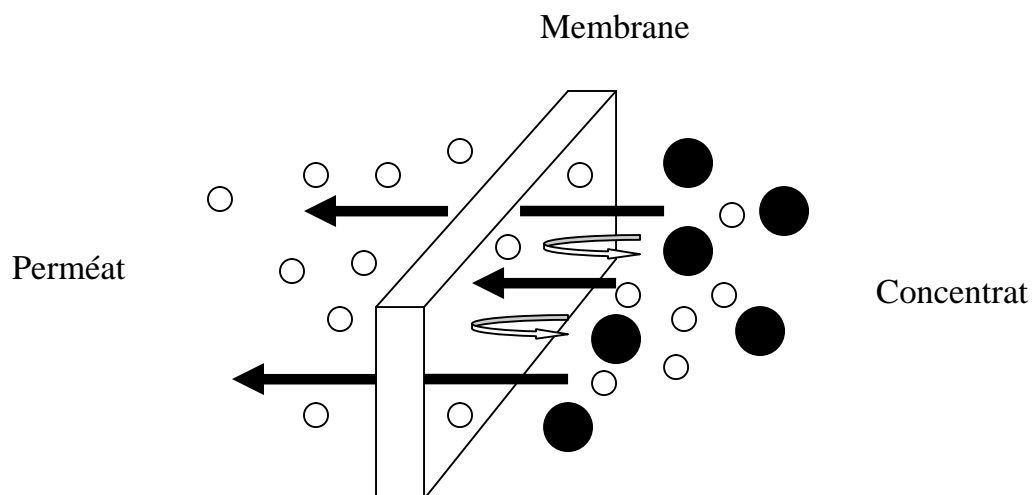


Figure II-2 : Membrane sélective.

II.2.2. Les procédés membranaires

Les procédés membranaires regroupent un grand nombre de techniques permettant de réaliser des séparations en phase liquide ou en phase gazeuse sous l'action de différentes forces de transfert (mécanique, électrique ou chimique). Pour les séparations en phase liquide, ceux-ci sont en nombre de six. Le tableau II-5 regroupe l'ensemble des procédés de séparation [56, 57] basés sur l'utilisation des membranes.

Tableau II-5 : Procédés à membranes.

Nom du procédé	Force de transfert	Gamme de séparation (diamètre)	Exemples de matières retenues et domaines d'application
Microfiltration	Gradient de pression	10–0.1 μm	Bactéries, matières colloïdales Purification de l'eau
Ultrafiltration	Gradient de pression	<0.1 μm –5 nm	Macromolécules, protéines, colloïdes, industrie agro-alimentaire
Nanofiltration	Gradient de pression	~1 nm	Sels dissous, déminéralisation
Osmose inverse	Gradient de pression	<1 nm	Sels dissous, dessalement
Electrodialyse	Potentiel électrique	<5 nm	Sels dissous, Production de l'eau douce
Dialyse	Gradient de concentration	<5 nm	Traitement de l'insuffisance rénale

II.2.3. Les membranes liquides

II.2.3.1. Définition

Une membrane liquide est une phase liquide généralement organique qui contient un agent complexant sélectif, interposée entre deux phases aqueuses (I) et (II) [58]. La phase aqueuse (I) est la solution d'alimentation contenant le soluté à extraire, et l'autre phase aqueuse (II) est la solution de réception dans laquelle on veut récupérer ce composé purifié, elle combine donc deux opérations effectuées simultanément.

On observe ainsi un transfert d'une phase aqueuse à l'autre à travers la membrane.

II.2.3. 2. Les différents types de membranes liquides

La diffusion d'une espèce M à travers la membrane est facilitée par la présence d'un transporteur L qui joue le rôle de ligand.

La diffusion de l'espèce M s'effectue en quatre étapes:

- Complexation de l'espèce M à la première interface: Phase aqueuse I-membrane,



- diffusion du complexe à travers la membrane,
- décomplexation de l'espèce à l'interface II: Membrane-Phase aqueuse II,
- diffusion en retour du transporteur.

Les propriétés que doit posséder un transporteur sont:

- Une grande solubilité dans la membrane,
- le ligand peut former avec l'espèce un complexe,
- le complexe doit être soluble dans la membrane et peut diffuser à travers elle,
- le complexe est moyennement stable dans la membrane pour pouvoir reléguer M dans la phase de récupération II,
- la décomplexation est possible à l'interface II,
- le transporteur peut diffuser seul à travers la membrane.

Trois groupes de membranes liquides [59] sont habituellement considérés: membranes liquides épaisses (MLE), supportées (MLS) et les membranes liquides émulsionnées (MLE).

a. Membranes liquides épaisses

Elles se composent de deux phases aqueuses, la première se trouve dans le compartiment d'alimentation et la seconde dans la phase de réception, qui sont séparées par une membrane (phase organique non miscible à l'eau).

La figure II-3, illustre une membrane liquide épaisse constituée d'une phase organique moins dense que la phase aqueuse.

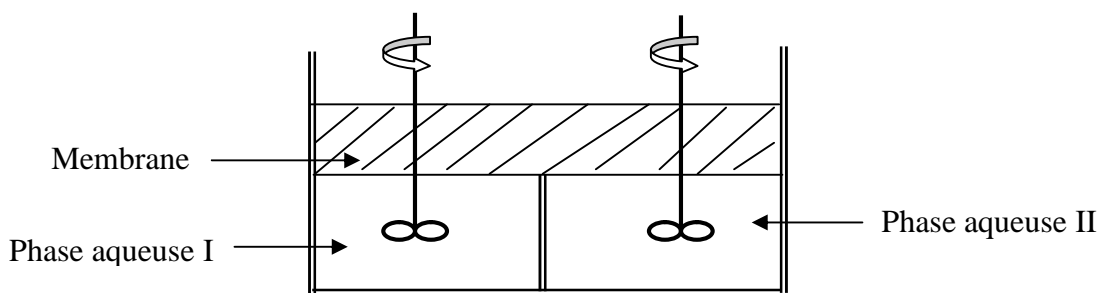


Figure II-3: Membrane liquide épaisse.

b. Membranes liquides émulsionnées

Le terme d'**émulsion** désigne un système hétérogène comprenant au moins un liquide immiscible dispersé dans un autre sous la forme de gouttelettes dont les diamètres sont en général supérieurs à $0,1 \mu\text{m}$ [60].

La phase de réception est émulsionnée dans une membrane liquide non-miscible. L'émulsion est alors dispersée dans la solution d'alimentation et le transfert de masse à partir de la phase d'alimentation à la phase de réception interne a lieu.

La formation d'une émulsion entre un liquide organique et une solution aqueuse est favorisée par une réduction de la tensioactive interfaciale entre ces deux liquides non miscibles [61].

Elle a été employée pour la première fois par Li [62] pour la séparation des hydrocarbures.

La figure II-4 illustre la mise en œuvre de la technique de la membrane liquide à émulsion [63] :

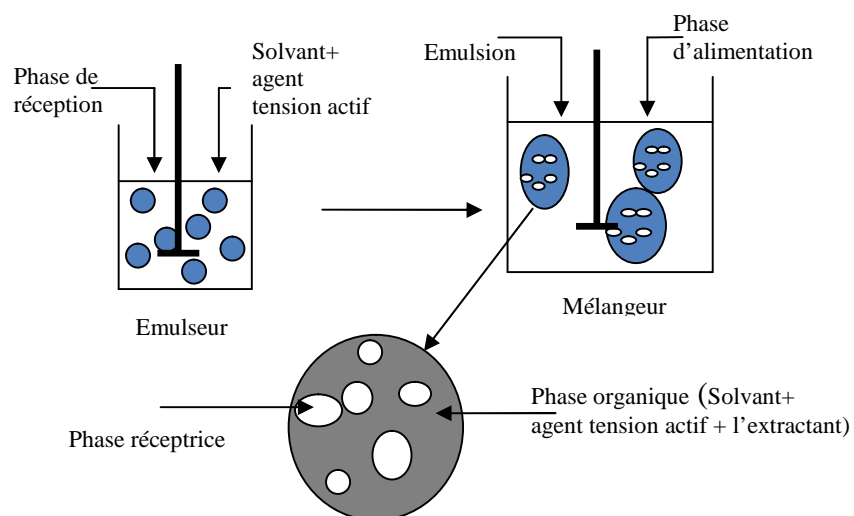


Figure II-4: Mise en œuvre de la technique de la membrane liquide à émulsion.

c. Les membranes liquides supportées

La membrane est obtenue par imprégnation d'un support microporeux, solide et inerte, fixé entre les deux solutions aqueuses (phase d'alimentation et de réception), nous avons une représentation schématique sur la figure (II-5). La MLS peut être fabriquée dans différentes géométries (feuille plate est utilisée dans le cas de la recherche, mais la superficie au rapport de volume est trop basse pour des applications industrielles).

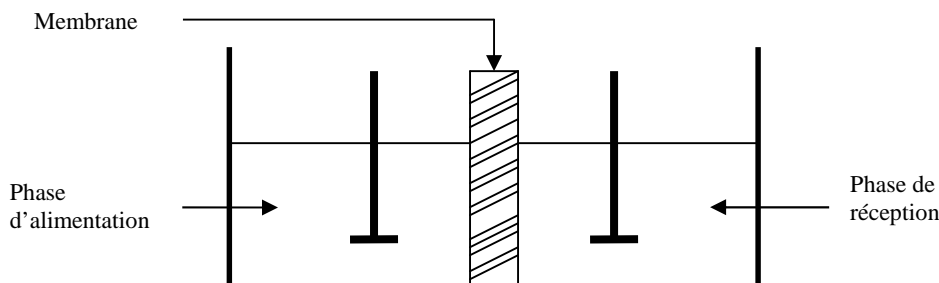


Figure II-5 : Membrane liquide supportée.

II.2. 4. Les processus membranaires

La diffusion d'une espèce chimique est un processus irréversible dont la cinétique, dans des conditions isothermes et isobares, est décrite par la première loi de Fick [64] :

$$J = - D. dC/ dx \quad (II.36)$$

Cette équation montre que le flux de soluté est le produit du gradient de concentration qui existe dans la membrane d'abscisse 'x' et qui représente la force motrice du processus, et du coefficient de diffusion du soluté D.

Les mécanismes de transport peuvent être classés en deux catégories :

-Le transport simple : La membrane est un solvant simple et le transport dépend de la solubilité du soluté dans la membrane.

-Le transport facilité : La membrane contient un agent extractant. Le transporteur réagit réversiblement et sélectivement avec le soluté. Il joue le rôle d'un catalyseur.

II.2.4.1. Transport simple

Dans un transport simple (figure II-6), le soluté traverse la membrane en raison de sa solubilité. Le transport s'arrête quand l'équilibre de concentrations est atteint. Le corps dissous ne réagit pas chimiquement avec la membrane et est censé être sous la même forme dans les différentes phases (alimentation, membrane, et la phase de réception).

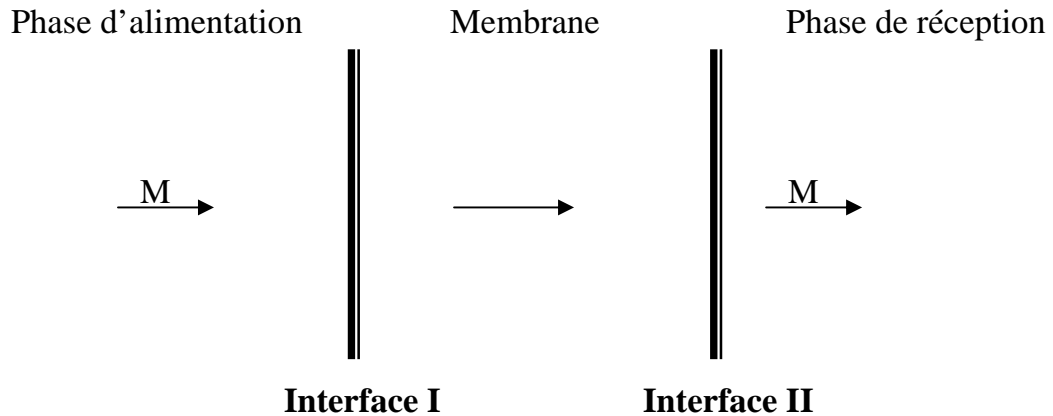


Figure II-6: Transport simple.

II.2.4.2. Transport facilité

Le transport peut être décrit comme suit : le transporteur complexe M à la première interface, diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce est libérée dans la phase II et le transporteur rediffuse vers la phase I. Le phénomène s'arrête quand la concentration de M dans la phase aqueuse I est épuisée.

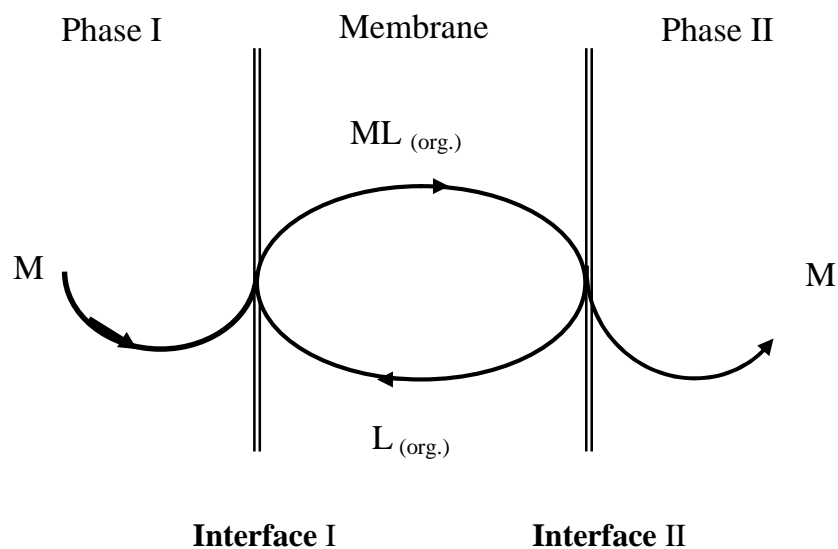


Figure II-7: Transport facilité.

II.2.4.3. Transport couplé

Pour le transport couplé, la phase d'alimentation est constituée de deux ou plusieurs espèces capables de former un seul complexe dans la membrane. Dans ce type de transport on distingue deux cas : le co-transport et le contre transport.

a-Co-transport

Le co-transport est observé lorsque le ligand est de nature neutre, et la phase d'alimentation est constituée par une paire d'ions de type (M^{m+}, nX^-) qui est complexée et extraite réversiblement par le ligand L (figure II-8)

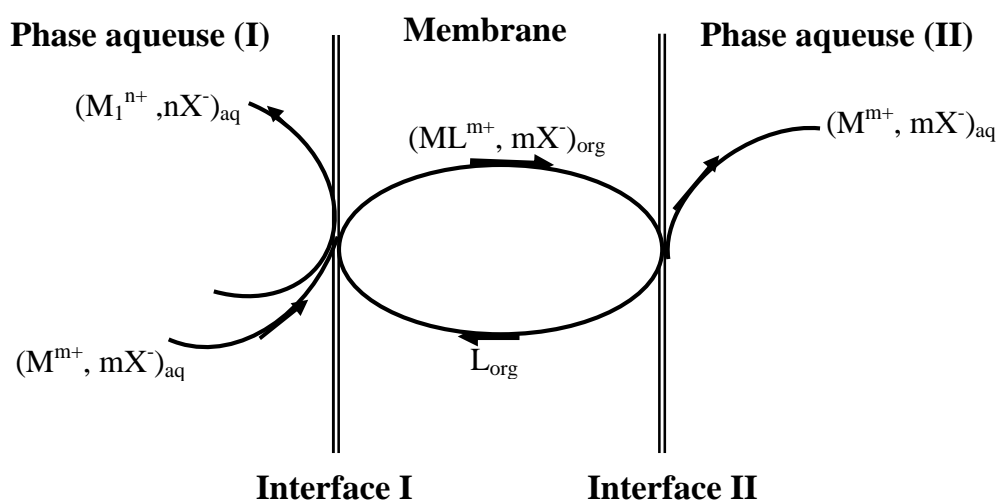


Figure II-8: Co-transport.

b-Contre-transport

Dans ce cas, l'extractant est de nature acide ou basique, ce type de transport est basé sur le processus d'échange ionique qui se produit aux interfaces de la membrane. Les directions des flux de cations et de protons sont inversées (figure II-9).

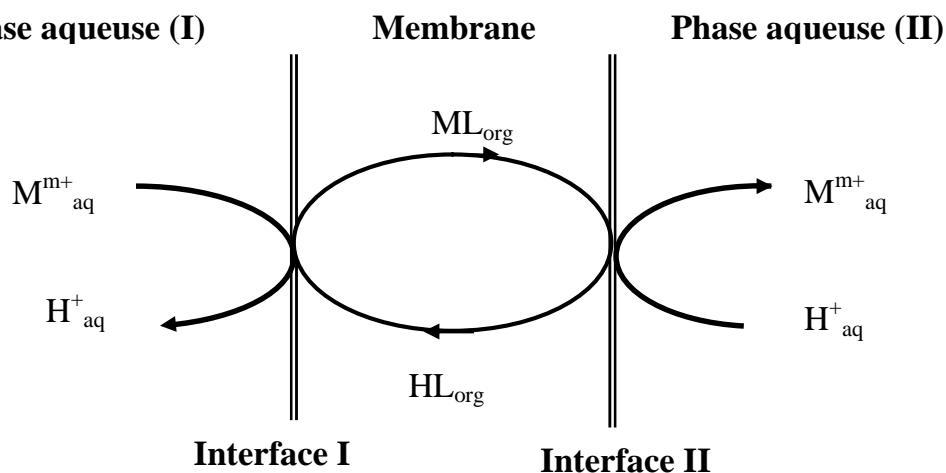


Figure II-9: Contre-transport.

II.2.5.Applications des membranes liquides

L'étude bibliographique, nous a permis de citer quelques exemples qui ont fait l'objet d'application des membranes liquides du Nickel et du Cobalt en présence d'autres métaux:

- Le transport du cobalt à travers une membrane liquide épaisse [65].
- L'extraction du nickel par une membrane liquide supportée [66].
- Séparation du Cu, Zn, Co et Ni par une membrane liquide supportée en utilisant LIX84I, TOPS-99 et Cyanex 272 [67].
- Le transport du Cadmium à travers une membrane liquide épaisse [68].
- Extraction du cobalt et du nickel à travers une membrane liquide émulsionnée [69] par TBP, PC-88A [70].
- L'extraction du chrome, Cr (III) à travers une membrane liquide épaisse [71].
- Le transport de l'or, Au (III) par une membrane liquide supportée [72].
- L'étude du transport et de séparation de Zn(II) à travers une membrane liquide supportée par le DEHPA [73].
- L'extraction et la séparation du mercure, Hg (II) et de l'argent, Ag (I) [74].
- Le transport du Pb (II), Zn (II) et Cd (II) à travers une membrane polymère inclusion [75], par DEHPA, Cyanex 301 et Cyanex 302 [76].
- Récupération du système cobalt/nickel à partir d'une solution d'acide chlorhydrique par Cyanex 301[77].

PARTIE II
ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes procédures utilisées pour la récupération du cobalt (II) et du nickel (II), ainsi que la méthode d'analyse des solutions aqueuses.

III.1. PROCEDURE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU NICKEL ET DU COBALT

L'extraction liquide-liquide comporte deux phases : l'une aqueuse contenant l'élément à extraire (10 ml de la solution de Cobalt (II) ou de Nickel (II) avec une concentration de 100 ppm) et l'autre organique contenant les extractants (TOA 0.1M, HDEHP (0,1M ou 0.01M), TBP 0.1M ou le mélange HDEHP - TBP) dissous dans le kérosène. Le volume de cette phase est de 10 ml. Les deux phases sont mélangées dans des ampoules à décanter de capacité de 25 ml, une agitation des deux phases se fait pendant 5 mn et après la décantation qui a été fixée à 10 mn, nous analysons les phases aqueuses.

III.1.1. Réactifs utilisés

❖ Phases aqueuses

Les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau distillée. Les réactifs utilisés sont :

- Chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : (98%, FLUKA) ;
- Chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : (99.5%, FLUKA) ;
- Acide chlorhydrique (HCl) : (37%, $d = 1.18$, CARLO-ERBA) ;
- Chlorure de sodium (NaCl) : (100.4%, CARLO-ERBA) ;
- Hydroxyde de sodium (NaOH) : (98%, CARLO-ERBA).

Nous avons fixé la concentration initiale de la phase aqueuse à 100 ppm en Cobalt ou en Nickel. La concentration totale en ions chlorures a été maintenue constante par l'addition de chlorure de sodium (NaCl).

❖ Phases organiques

Les différentes phases organiques sont constituées de différents extractants dissous dans le kérosène (comme diluant) fourni par la station NAFTAL.

Les extractants utilisés sont :

- a) La tri-n-octylamine (TOA).
- b) L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP).
- c) Le tri-n-butylphosphate (TBP).

III-1.2- Matériels

- Un pH-mètre, de type Cyber Scan-500, a été employé pour mesurer les valeurs de pH de la phase aqueuse.
- Des ampoules à décanter.
- Un agitateur à vitesse réglable.
- Le Spectromètre d'Absorption Atomique à Flamme de marque SHIMADZU, modèle A-A-6800.

III.2. PROCÉDE EXPERIMENTAL DE TRANSPORT DU NICKEL (II) ET DU COBALT (II) À TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE

III.2.1. Schéma expérimental

Le transport du Cobalt(II) et du Nickel (II) à travers une membrane liquide a été réalisé dans une cellule en plexiglas représentée sur la figure III-1.

Dans le premier compartiment nous introduisons la solution d'alimentation contenant le métal à extraire, tandis que dans le deuxième compartiment nous introduisons la solution de réception. Les deux compartiments sont mis en contact grâce à une membrane (phase organique) qui contient l'extractant dissout dans le kérosène [78].

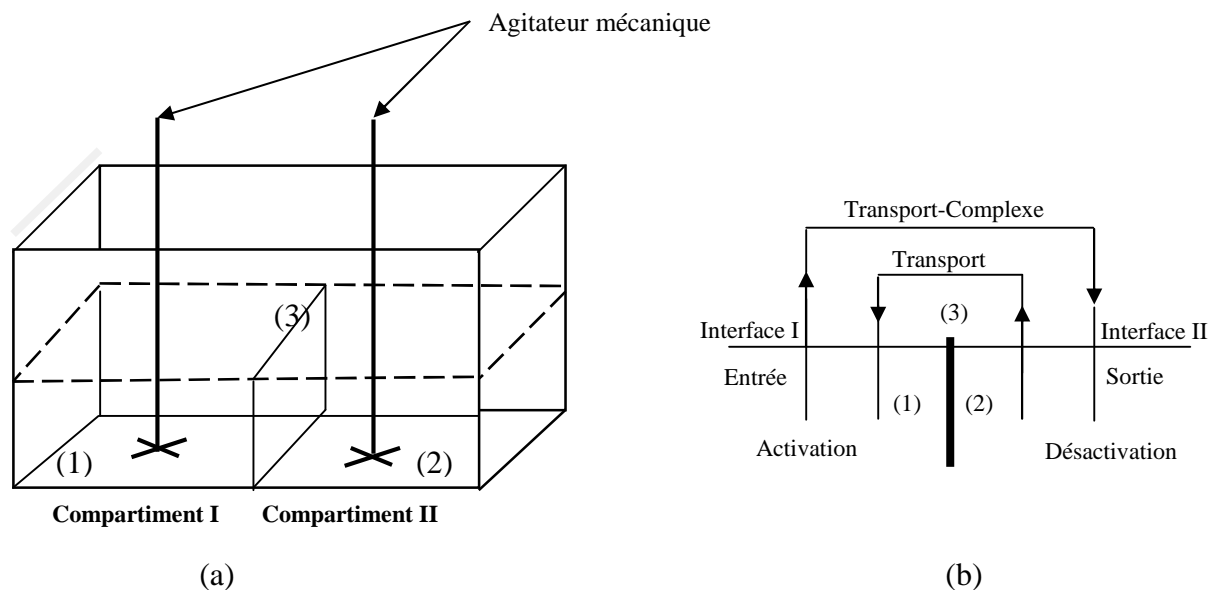


Figure III-1 : Schéma expérimental.

(a)- Schéma de la cellule extraction-réextraction.

(b)- Représentation schématique du transport membranaire [68].

- (1) Phase aqueuse I.
- (2) Phase aqueuse II.
- (3) Phase organique (membrane).

III.2.2. Réactifs utilisés

❖ Le compartiment extraction

Les solutions aqueuses ont été préparées par dissolution dans l'acide chlorhydrique de:

- Chlorure de cobalt (CoCl_2)
- Chlorure de nickel (NiCl_2)

❖ La membrane

La phase organique est constituée de la tri-n-octylamine (TOA) diluée dans le kérosène. (La phase organique est moins dense que la phase aqueuse).

❖ Le compartiment réextraction

La phase aqueuse (II) de réextraction est constituée de la solution d'acide chlorhydrique à une concentration de 3M.

La vitesse d'agitation est maintenue constante au cours des expériences, elle a été fixée à 160 tours/minute, à l'aide d'un agitateur mécanique à vitesse réglable.

Le volume de la cellule est de 400 ml.

Des prélèvements de 2 ml des phases aqueuses sont effectués à des intervalles de temps réguliers (toutes les heures) en utilisant une seringue. Après des dilutions adéquates, le Ni(II) et le Co (II) sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

III.3. METHODE D'ANALYSE

Le **choix d'une méthode analytique de dosage** est avant tout conditionné par la nature de l'échantillon à analyser, par la **concentration** présumée de l'analyse et par les **interférences** potentielles dues à la matrice. Parmi toutes les techniques disponibles à ce jour pour l'analyse minérale des éléments en solution, les plus répandues sont la **spectrométrie d'absorption atomique** (SAA) et la spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit (ICP).

Pour doser le Nickel (II) et le Cobalt (II) présents dans les solutions aqueuses et dans les effluents liquides, nous avons utilisé une méthode très spécifique aux métaux lourds, qui est la spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

III.3.1. Spectroscopie d'absorption atomique

Le Spectromètre d'Absorption Atomique à Flamme utilisé est de marque SHIMADZU, modèle A-A-6800. Les courants des deux lampes à cathode creuse (HCL) ont été fixés à 15 et 9 mA, respectivement pour le cobalt et le nickel. La flamme air-acétylène a été choisie comme source d'atomisation.

III.3.2. Principe

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) [79] est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état énergétique E_0 peut absorber des photons d'énergie ($h\nu$) et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser.

En SAA, le phénomène d'absorption se visualise lorsque la radiation caractéristique d'un élément traverse un nuage de vapeur atomique du même élément. Le spectromètre se compose d'une source lumineuse qui émet un rayonnement à une longueur d'onde spécifique de l'élément à analyser.

La solution à analyser est aspirée via un nébuliseur qui projette en fines gouttelettes la solution dans le brûleur, dont la flamme très chaude sert d'atomiseur. Les atomes excités par la source absorbent son énergie. La disparition du signal est répercutée via des systèmes optiques puis détectée et amplifiée. On mesure une absorbance.

La figure III-2 schématise le principe de fonctionnement.

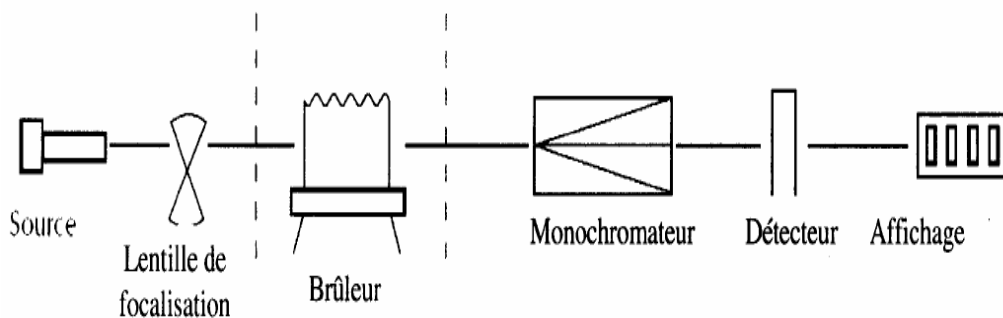


Figure III-2 : Schéma de principe de fonctionnement de la SAAF.

Toutes les analyses ont été effectuées avec une lampe à cathode creuse constituée du métal à doser. Pour doser chaque élément, on doit se rapporter aux conditions spectrales du dosage des métaux qui sont présentées dans le tableau III-1 [80].

III.3.3. Loi d'absorption atomique

Dans le but de doser les différentes espèces (cobalt et nickel) dissoutes en solutions aqueuses, une technique de dosage d'éléments en solution qui est la Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme (SAAF) a été employée. Cette dernière a permis d'accéder à des concentrations très faibles.

L'intensité de l'absorption atomique qui est proportionnelle au nombre d'éléments atomisés et excités, répond à la loi de BEER-LAMBERT selon laquelle :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = K.N_0.l \quad (\text{III.1})$$

avec :

I_0 et I : Intensités de la lumière incidente et de la lumière transmise.

K : Coefficient définissant la capacité des atomes à produire des transitions électroniques ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

N_0 : Nombre d'atomes à l'état fondamental par unité de volume (mol.l^{-1}).

l : Epaisseur d'absorption (cm).

Cette loi n'est vraie que pour un domaine fini de concentrations. Dans la pratique, on observe souvent une saturation de l'absorbance pour les fortes concentrations [79].

III.3.4. Conditions de dosage

Pour doser chaque élément, on doit se rapporter aux conditions spectrales du dosage des métaux qui sont rassemblés dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Conditions standards d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique.

Elément	Domaine de linéarité ($\mu\text{g/ml}$)	Type de flamme	Longueur d'onde (nm)
Fer (Fe)	0,10 – 11,0	Air-C ₂ H ₂	248,3
Nickel (Ni)	0,05 – 11,0	-	232,0
Cuivre (Cu)	0,04 – 07,0	-	324,7
Zinc (Zn)	0,01 – 02,0	Air-C ₂ H ₂	213,9
Argent (Ag)	-	-	328,1
Plomb (Pb)	0,1 – 05,0	-	217,0
Cadmium (Cd)	0,01 – 01,2	-	228,8
Cobalt (Co)	0,10 – 14,0	-	240,7

III.3.5. Procédure d'étalonnage

Les échantillons standards sont préparés pour la gamme étalon : 1, 2, 3, 4 et 5 ppm pour le Cobalt et 0.5, 1, 2 ppm pour le Nickel . (Domaine de linéarité vérifié dans cette gamme). Les droites d'étalonnage sont obtenues par mesure de l'absorbance des standards de la gamme étalon. La matrice utilisée pour le blanc est la solution d'eau distillée acidifiée.

Notons que lors d'une série d'analyses, un blanc et un standard sont successivement analysés tous les 5 passages d'échantillons, afin de nettoyer le système d'une éventuelle accumulation du métal au cours du dosage. A cela, vient s'ajouter la vérification de la cohérence des résultats par la mesure d'un standard préparé indépendamment à partir de la solution de métal que l'on dose, en milieu et fin d'analyse.

a- Courbe d'étalonnage du Cobalt

Le tableau (III-2) indique les absorbances obtenues lors du dosage des solutions étalons du Cobalt (II).

Tableau III-2 : Dosage des solutions étalons du Cobalt (II) par SAA.

[Co²⁺] (ppm)	1	2	3	4	5
Absorbance λ=240.7 (nm)	0.0428	0.0828	0.1178	0.1643	0.2428

La figure III-3 représente les variations de l'absorbance en fonction de la concentration en Cobalt (II).

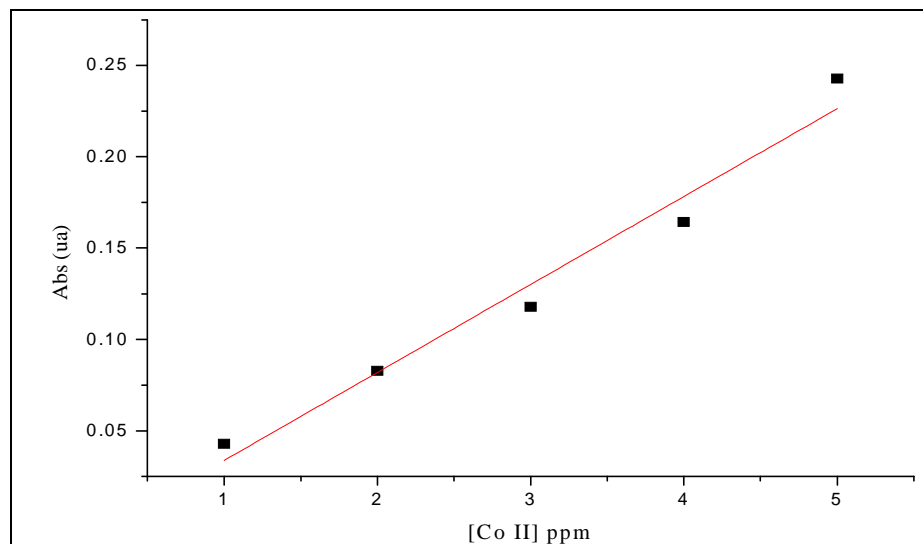


Figure III-3 : Droite d'étalonnage du Cobalt (II) par spectrométrie d'absorption atomique.

b. Courbe d'étalonnage du Nickel

Les absorbances obtenues lors de dosage des solutions étalons de Nickel(II) par SAA sont regroupées dans le tableau (III-3).

Tableau III-3 : Dosage des solutions étalons du Nickel (II) par SAA.

[Ni²⁺] (ppm)	0.5	1	2
Absorbance $\lambda=232.0$ (nm)	0.03	0.045	0.096

La figure III-4 représente les variations de l'absorbance en fonction de la concentration en Nickel (II).

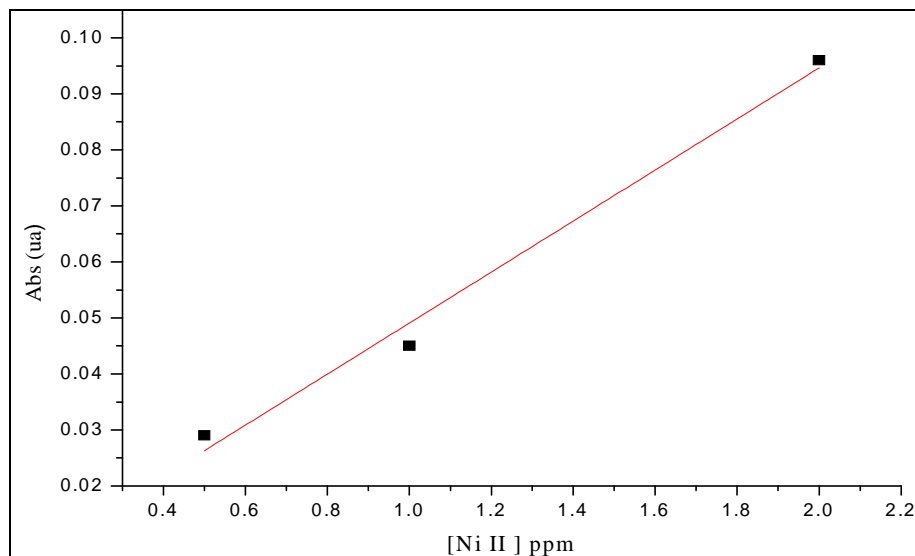


Figure III-4 : Droite d'étalonnage du Nickel (II) par spectrométrie d'absorption atomique.

III.4. PARAMETRES D'EXTRACTION ET DE REEXTRACTION

Les paramètres fondamentaux influençant l'extraction et le transport du Co (II) et du Ni (II) ont été examinés.

III.4.1. Paramètres physico-chimiques

a) Paramètres liés à la phase d'extraction :

- La concentration de l'acide,
- le pH.

b) Paramètres liés à la membrane :

- La nature et la concentration de l'extractant.

c) Paramètres liés à la phase de réextraction :

- La nature et la concentration de la phase de réextraction,
- le temps de transport.

Pour doser le Cobalt (II) et le Nickel (II) présents dans les phases aqueuses (extraction et réextraction), nous avons utilisé une méthode spécifique aux métaux lourds à l'état de trace, qui est la Spectroscopie d'Absorption Atomique [79] à des longueurs d'onde : 240,7 et 232nm, respectivement.

III.4.2. Calcul des rendements d'extraction et du coefficient de distribution

Le pourcentage d'extraction E(%) du M et le coefficient de distribution (D) sont définis grâce aux relations suivantes :

M: Ni (II), Co (II).

$$D = [M]_{\text{org}} / ([M]_{\text{aq}}) \quad (\text{III.2})$$

$$E(\%) = \left([M]_{\text{org}} / ([M]_{\text{aq}} + [M]_{\text{org}}) \right) = [M]_{\text{org}} / ([M]_{\text{T}}) \quad (\text{III.3})$$

Avec $[M]_{\text{org}}$: Concentration en phase organique

$[M]_{\text{aq}}$: Concentration en phase aqueuse.

$[M]_{\text{T}}$: Concentration Totale.

Où $[M]_{\text{T}} = [M]_{\text{aq}} + [M]_{\text{org}}$ et $[M]_{\text{org}} = [M]_{\text{T}} - [M]_{\text{aq}(t)}$

CHAPITRE IV

EXTRACTION PAR SOLVANT DU NICKEL(II) ET DUCOBALT(II) EN MILIEU CHLORHYDRIQUE. SEPARATION Co-Ni

Nous nous sommes intéressés, dans ce chapitre, à l'extraction par solvant du Nickel (II) et du Cobalt(II) à partir du milieu chlorhydrique, par différents extractants dissous dans le kérosène à savoir :

- La tri-n-octylamine (TOA),
- l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP),
- le tri-n-butyl phosphate (TBP),
- le mélange acide di (2-ethyl hexyl) phosphorique (HDEHP) - tri-n-butyl phosphate (TBP).

Nous avons, ensuite, examiné la possibilité de séparation Co (II)-Ni (II) par la tri-n-octylamine (TOA).

IV. 1. EXTRACTION DU NICKEL (II) EN MILIEU CHLORHYDRIQUE

Nous avons étudié l'extraction par solvant du Nickel (II) en milieu chlorhydrique, en examinant l'influence de différents paramètres d'extraction tels que: la concentration de l'acide chlorhydrique, le pH et la concentration de l'extractant.

IV.1.1. Extraction du Nickel par la tri-n-octylamine (TOA)

Lors de l'extraction du nickel(II) à partir d'un milieu acide chlorhydrique par la tri-n-octylamine (TOA), l'examen des différentes variables chimiques [81] a fait l'objet d'étude.

IV.1.1.1. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique

L'extraction de Ni (II) a été réalisée à partir des solutions de concentrations initiales constantes en Nickel (100 ppm) et de concentrations variables en acide chlorhydrique allant de 0.1M à 5M, par la TOA à 0.1M dissout dans le kérosène.

Nous portons sur la figure (IV-1) les résultats obtenus.

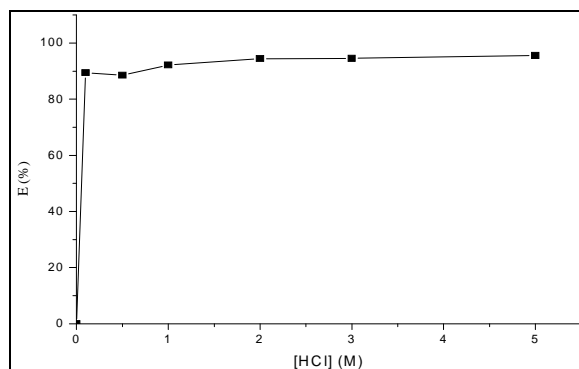


Figure IV-1 : Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du nickel (II),
 $[\text{Ni(II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ /kérosène.

Les rendements d'extraction en nickel (II) augmentent lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique croît et atteint un maximum d'extraction de l'ordre de 95.53% à une concentration de HCl égale à 5M.

IV.1.1.2. Influence du pH

Pour étudier l'effet du pH sur l'extraction du nickel, nous avons fixé les paramètres de la phase aqueuse. Nous avons maintenu constante la concentration du nickel à 100ppm, la concentration des ions chlorures à 0.5 M et nous avons varié le pH par l'ajout de l'acide chlorhydrique 0.1 M ou de la soude (NaOH) 1M. La phase organique est constituée de l'extractant (TOA) à une concentration de 0.1 M dissout dans le kérosène. La figure (IV-2) donne l'évolution des rendements d'extraction en fonction du pH.

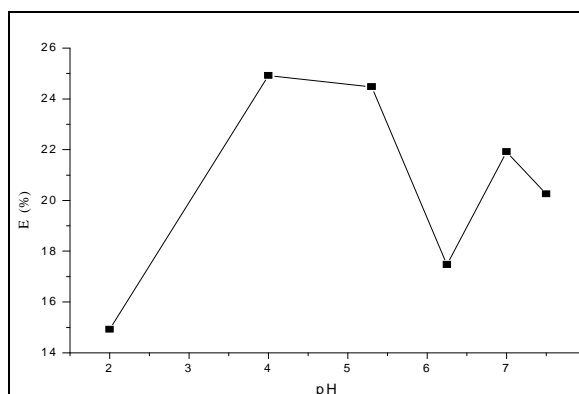


Figure IV-2 : Variation du rendement d'extraction du Ni(II) en fonction du pH,
 $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5\text{ M}$, $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ /kérosène.

Nous remarquons que le pH a un effet très important sur l'extraction du Ni (II), pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 4, le rendement augmente et atteint un maximum d'environ 25% à pH égal à 4 et au-delà, le rendement diminue considérablement.

IV.1.1.3. Influence de la concentration en TOA

Afin de déterminer la stœchiométrie du complexe extrait, nous avons représenté la variation logarithmique du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration totale en TOA. Les résultats obtenus sont portés sur la figure (IV-3).

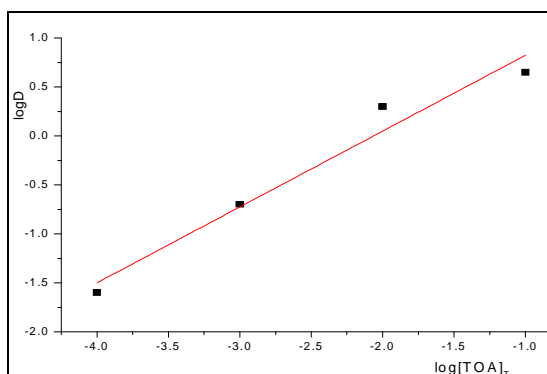


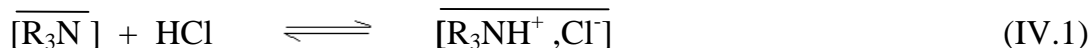
Figure IV-3 : Variation du log D en fonction de log [TOA]_T,
[Ni (II)]₀ = 100ppm, [Cl⁻] = 0.5 M, pH=4.

Nous avons obtenu une droite de pente égale à 0.775.

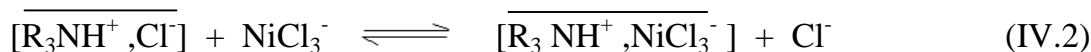
Le mécanisme d'extraction proposé correspond à un échange d'anions [21, 35] selon les réactions suivantes :

Avec $\overline{R_3N} = \text{TOA}$

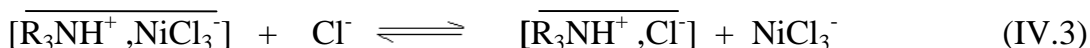
❖ **Protonation de l'amine :**



❖ **Extraction par échange d'anions :**



❖ **Compétition de l'extraction d'acide chlorhydrique:**



IV.1.2. Extraction du Ni (II) par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP)

L'extraction du nickel (II) par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique [82] a fait l'objet d'étude en examinant les différentes variables chimiques.

IV.1.2.1. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique

Nous avons varié la concentration de l'acide chlorhydrique et nous avons fixé la concentration en nickel à 100ppm dans la phase aqueuse . La phase organique est constituée de l'extractant (HDEHP) à une concentration de 0.01 M dissout dans le kérosène.

La figure (IV-4) représente la variation du rendement d'extraction du nickel(II) en fonction de la concentration en acide.

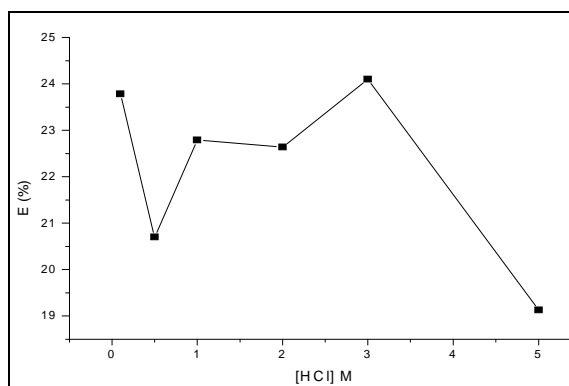


Figure IV-4 : Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du nickel (II), [Ni (II)]₀= 100ppm, [HDEHP]= 0.01M /kérosène

Nous obtenons un rendement d'extraction de Ni(II) maximum à 3 M en acide chlorhydrique, soit de l'ordre de 24%. Au-delà, les rendements d'extraction diminuent progressivement. Cette diminution peut être expliquée par la compétition de l'extraction de l'acide chlorhydrique.

IV.1.2.2. Effet du pH

Pour étudier l'effet du pH sur l'extraction du nickel, nous avons fixé les paramètres de la phase aqueuse. Nous avons maintenu constante la concentration du nickel à 100 ppm, la concentration des ions chlorures à 3M et nous avons varié le pH par l'ajout de l'acide chlorhydrique 0.1M ou de la soude 1M.

La phase organique est constituée de l'extractant (HDEHP) à 0.01M dissout dans le kérosène.

La figure (IV-5) donne l'évolution des rendements d'extraction en fonction du pH.

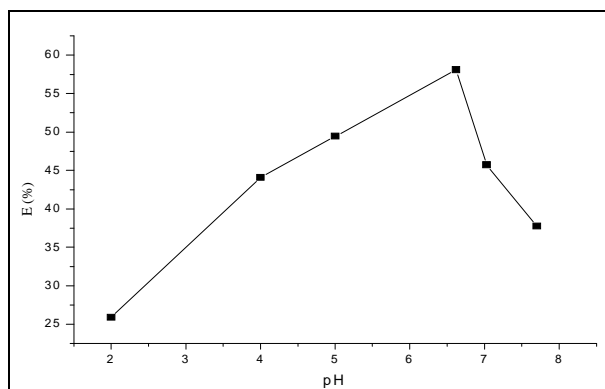


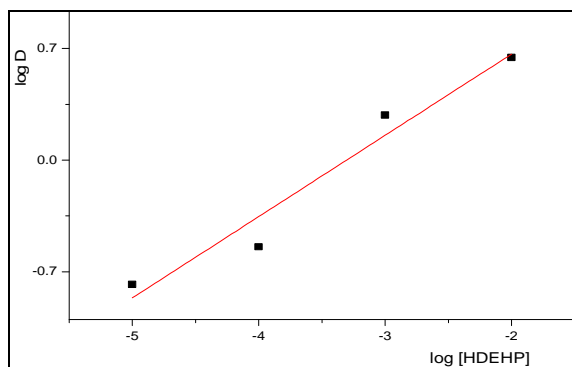
Figure IV-5 : Variation du rendement d'extraction du Ni(II) en fonction du pH, $[\text{Ni}^{2+}]_0=100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-]=3\text{M}$, $[\text{HDEHP}]=10^{-2}\text{M}$ / kérosène.

Nous constatons que le pH joue un rôle très important sur le rendement d'extraction du nickel. En effet, l'extraction du nickel (II) passe par un maximum de 58% à pH égal à 6.62, puis il diminue lorsque le pH augmente.

IV.1.2.3. Mécanisme d'extraction

Pour déterminer le mécanisme d'extraction, nous avons représenté la variation logarithmique du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration totale en HDEHP.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure (IV-6).



**Figure IV-6 : Variation de log D en fonction de log [HDEHP]_T,
[Ni (II)]₀ = 100ppm, [Cl⁻] = 3 M, pH = 6.62.**

La courbe obtenue est une droite de pente égale à 1.87, la stœchiométrie des espèces extraites sont de type 1:2.

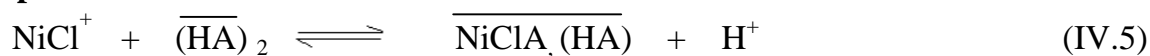
Selon la littérature [21], le mécanisme d'extraction d'échange de cations suivant:

Avec $\overline{\text{HA}} = \text{HDEHP}$

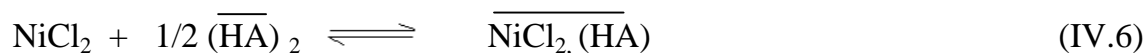
❖ **pour les faibles acidités:**



❖ **pour les fortes acidités:**



En effet, pour les fortes acidités l'HDEHP a une capacité solvatante:



IV.1.3. Extraction du Ni(II) par le tri-n-butyl phosphate (TBP)

Afin de déterminer les conditions optimales pour l'extraction du nickel (II) en milieu acide chlorhydrique par le tri-n-butyl phosphate (TBP), les différents paramètres d'extraction ont fait l'objet d'étude.

IV.1.3.1. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique

L'extraction a été réalisée en mettant en contact la phase aqueuse, constituée d'une concentration constante $[\text{Ni(II)}]_0 = 100\text{ppm}$ dans l'acide chlorhydrique dont la concentration varie de 0.1M à 5M, et la phase organique qui est composée de $[\text{TBP}] = 0.1\text{M}$ dissout dans le kérosène. Nous avons porté les résultats obtenus sur la figure (IV-7).

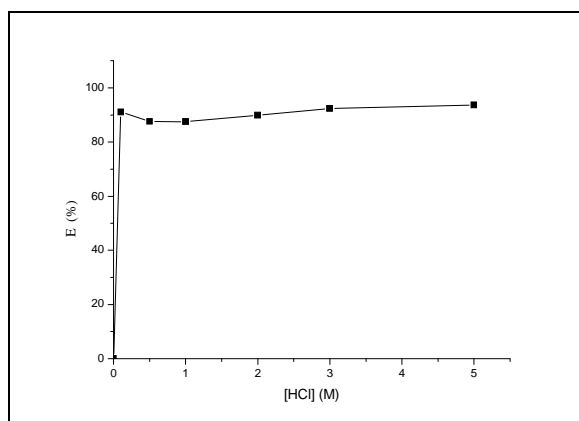


Figure IV-7 : Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du nickel (II), $[\text{Ni(II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{TBP}] = 0.1\text{M}$ /kérosène.

Nous constatons que les rendements d'extraction nickel (II) sont importants, sont de l'ordre de 93.6% à une concentration en acide chlorhydrique égale à 5M.

IV.1.3.2. Influence du pH

Dans la phase aqueuse, nous avons maintenu constant la concentration en $[\text{Ni(II)}]_0 = 100\text{ppm}$, des ions Cl^- à 0.5M et nous avons varié le pH. Ce dernier est ajusté en ajoutant de la soude (NaOH 1M) ou de l'acide chlorhydrique (HCl 0.1M) jusqu'à l'obtention du pH souhaité. La phase organique est constituée de l'extractant (TBP) à 0.1M dissout dans le kérosène.

La figure (IV-8) donne l'évolution des rendements d'extraction en fonction du pH.

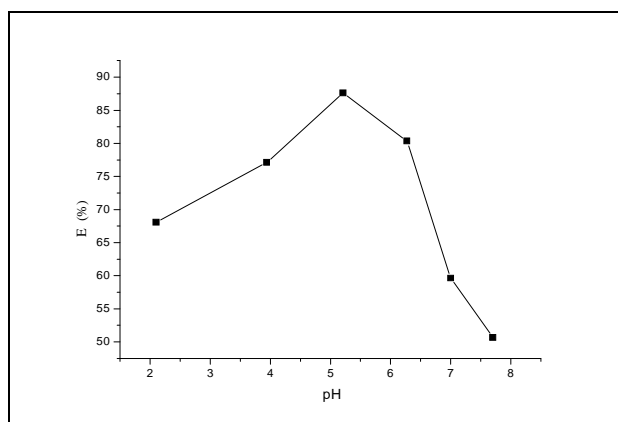


Figure IV-8 : Variation du rendement d'extraction du Nickel (II) en fonction du pH, [Ni(II)] = 100ppm, [Cl⁻] = 0.5M, [TBP] = 0.1M / kérosène.

Nous remarquons que le pH a un effet très important sur l'extraction du Ni (II), pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 5.21, le rendement augmente et atteint un maximum d'environ 87.63% à pH égal à 5.21 et au-delà, le rendement diminue considérablement.

IV.1.3.3. Influence de la concentration de TBP

Pour déterminer la stœchiométrie du complexe extrait, nous avons tracé la courbe linéaire représentant la variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration totale [TBP]_T. La figure IV-9 présente les résultats obtenus.

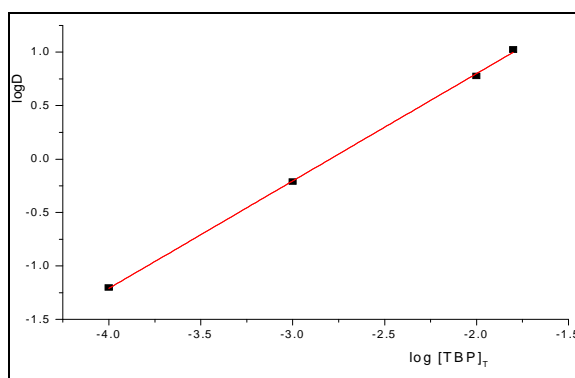


Figure IV-9 : Variation de log D en fonction de log [TBP]_T, [Ni (II)]₀= 100ppm, [Cl⁻]=0.5 M, pH= 5.21.

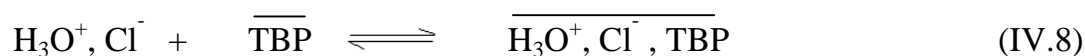
La courbe obtenue nous donne une droite de pente égale à 1.003. Le complexe formé par le TBP dans la phase organique est de stœchiométrie 1-1.

Nous proposons, le mécanisme d'extraction solvatant [83] suivant:

❖ pour les faibles acidités:



❖ pour les fortes acidités: extraction de l'acide en compétition



IV.1.4.Extraction par synergisme du Nickel(II) : HDEHP-TBP

Nous avons examiné l'extraction du nickel (II) en milieu chlorhydrique par un mélange de deux extractants (HDEHP-TBP). Nous avons étudié l'effet du rapport HDEHP/TBP) et l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le rendement d'extraction du Ni(II).

IV.1.4.1. Effet du rapport HDEHP/ TBP

Nous avons maintenu constant les paramètres de la phase aqueuse et nous avons varié le rapport HDEHP/ TBP. La concentration de HDEHP a été fixée à une concentration de 0.01M et nous avons varié la concentration de TBP les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

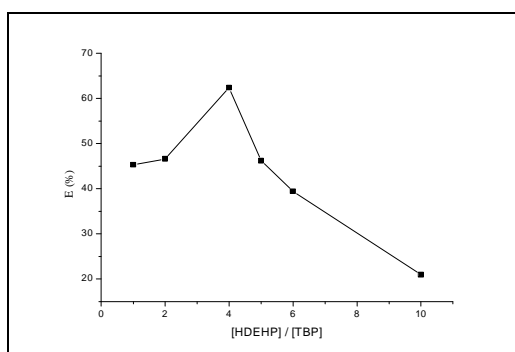


Figure IV-10 : Variation du rendement d'extraction du Nickel (II) en fonction du rapport HDEHP/ TBP, [HCl]=0.5 M, [Ni (II)]₀ = 100ppm.

Nous avons un maximum d'extraction du Ni(II) pour un rapport $[HDEHP]/[TBP]=4$, pour une concentration en acide chlorhydrique 0.5 M. L'effet de synergie a permis une exaltation du pourcentage d'extraction du nickel.

IV.1.4.2. Influence de la concentration de HCl

Nous avons maintenu constant la valeur du rapport HDEHP/TBP qui est égal à 4 et nous avons étudié l'effet de la concentration de l'acide chlorhydrique sur l'extraction du nickel (II).

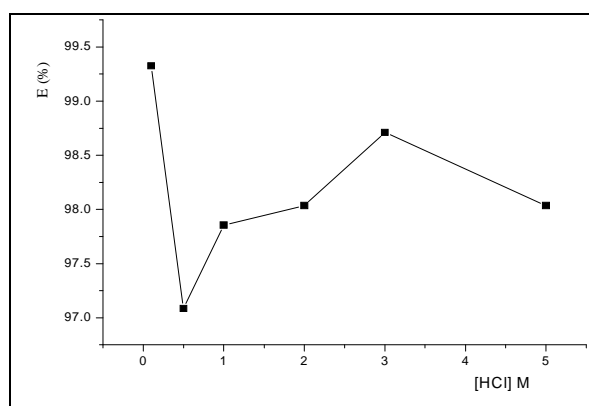


Figure IV-11 : Variation du rendement d'extraction du nickel (II) en fonction de la concentration de HCl, $[Ni(II)]_0 = 100\text{ppm}, [HDEHP] / [TBP] = 4$.

Nous observons une amélioration de l'extraction du nickel (II), nous obtenons un rendement de 99% pour une concentration d'acide égale à 0.1M.

IV.1.5. Conclusion

Nous avons étudié l'extraction du nickel (II) à partir du milieu chlorhydrique par la tri-n-octylamine (TOA), l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP) et le tri-n-butylphosphate dilués dans le kérosène.

L'extraction du Nickel (II) par la tri-n-octylamine (TOA) a montré qu'en milieu acide chlorhydrique, les rendements d'extraction sont de l'ordre de 95.53% à 5 M en HCl. L'extraction par la TOA se fait suivant un mécanisme d'échange d'anions, les espèces extraites sont de la forme : $[\text{R}_3\text{NH}^+, \text{NiCl}_3^-]$ avec compétition d'extraction de l'acide chlorhydrique.

Le Nickel (II) extrait par l'acide di (2-ethyl-exyl) phosphorique (HDEHP), nous avons obtenu un rendement de l'ordre de 24% pour 3 M en HCl. Dans ce cas, nous avons un mécanisme d'échange de cations : les espèces extraites sont sous forme : $[\text{NiA}_2, 2(\text{HA})]$ avec compétition d'extraction de l'acide chlorhydrique.

Pour le tri-n-butyl phosphate (TBP), l'étude des variables chimiques a permis d'obtenir un mécanisme solvant, les espèces extraites : $[\text{NiCl}_2, \text{TBP}]$ avec compétition d'extraction de l'acide chlorhydrique.

Nous avons examiné l'extraction du nickel(II) par synergisme avec le mélange HDEHP-TBP dans le kérosène. Les rendements sont intéressants, de l'ordre de 99% pour un rapport HDEHP/TBP égal à 4.

IV.2.EXTRACTION DU COBALT (II) EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE

Nous avons, également, examiné l'extraction par solvant du Cobalt(II) en milieu chlorhydrique par différents extractants: TOA, HDEHP, TBP et mélange d'extractants (HDEHP-TBP).

IV.2.1. Extraction du Cobalt (II) par la tri-n-octylamine (TOA)

L'examen des paramètres chimiques a fait l'objet d'étude à savoir: la concentration de l'acide chlorhydrique, le pH et la concentration de l'extractant.

IV.2.1.1.Influence de la concentration de HCl

L'extraction du cobalt (II) a été réalisée en faisant varier la concentration en acide chlorhydrique et en maintenant constant la concentration initiale en cobalt (II) à 100ppm. La phase organique est composée de l'extractant (TOA) à 0.1 M dissout dans le kérosène.

La figure (IV-12) représente les variations du rendement d'extraction en fonction de la concentration en acide chlorhydrique.

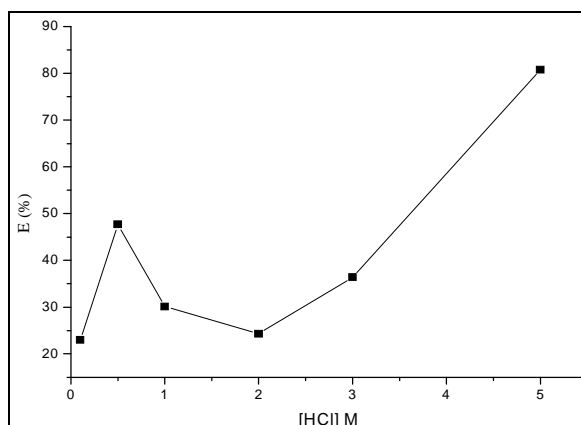


Figure IV-12 : Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du cobalt (II),
[Co²⁺]₀= 100ppm, [TOA]= 0.1M /kérosène.

Les rendements d'extraction en cobalt (II) augmentent lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique croit, et atteignent un maximum d'extraction à une concentration de 5 M en HCl soit un rendement de 80.78%.

IV.2.1.2. Influence du pH

Nous avons étudié l'influence de la variation du pH sur le rendement d'extraction. Nous avons fixé la concentration en cobalt (II) à 100ppm et la concentration des ions Cl^- à 0.5 M. La phase organique est constituée de l'extractant (TOA) à 0.1 M dans le kérosène. Les résultats obtenus sont portés sur la figure (IV-13).

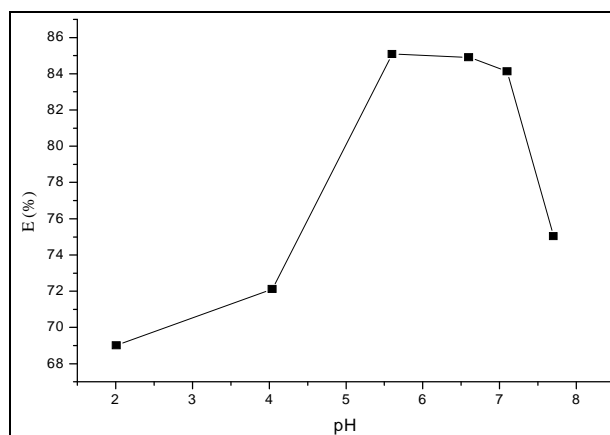


Figure IV-13 : Variation du rendement d'extraction en fonction du pH, $[\text{Co}^{2+}]_0=100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-]=0.5\text{M}$, $[\text{TOA}]=0.1\text{M}$ / kérosène.

Nous constatons que le pH a un effet très important sur l'extraction du cobalt (II), pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 5.6, le rendement augmente et atteint un maximum d'environ 85% à pH égal à 5.6 et au-delà, le rendement diminue considérablement.

IV.2.1.3. Influence de la concentration de la TOA

Pour étudier l'influence de la concentration de TOA sur l'extraction du Cobalt (II) nous avons fixé sa concentration à 100 ppm, celle des ions chlorure maintenue à 0.5M, le pH est fixé à 5.

Nous avons varié la concentration de la TOA dissout dans le kérosène. Les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

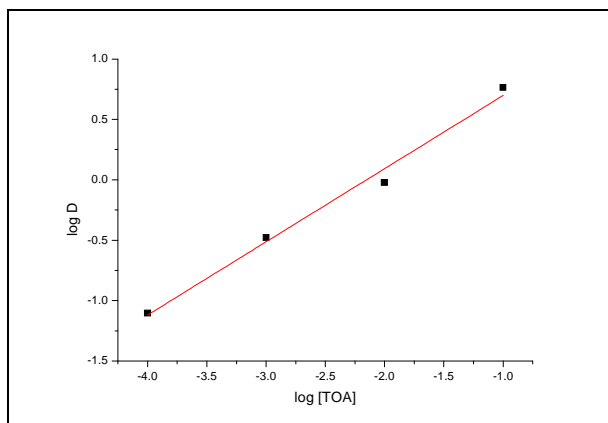


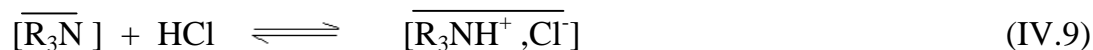
Figure IV-14. Variation du log D en fonction de log [TOA]_T
[Co (II)]₀ = 100ppm, [Cl⁻] = 0.5 M, pH=5.6.

Nous avons obtenu une droite de pente égale à 0.606. Le complexe formé par la TOA dans la phase organique est de stœchiométrie 1-1

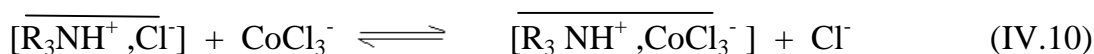
Le mécanisme d'extraction par échange d'anions [84] s'effectue selon les réactions suivantes :

Avec $\overline{R_3N}$ = TOA

❖ **Protonation de l'amine :**



❖ **Extraction par échange d'anions :**



❖ **Compétition de l'extraction d'acide chlorhydrique:**



IV.2.2. Extraction du Co(II) par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP)

Nous avons réalisé l'extraction du cobalt (II) par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP). Les différentes variables chimiques ont été examinées.

IV.2.2.1. Effet de la concentration de l'acide chlorhydrique

Nous avons suivi la variation du pourcentage d'extraction du cobalt (II) en faisant varier la concentration en acide chlorhydrique, avec une concentration en cobalt(II) fixée à 100ppm. La phase organique est constituée par 0.1M HDEHP dissout dans le kérosène. Nous portons sur la figure (IV-15) les résultats obtenus.

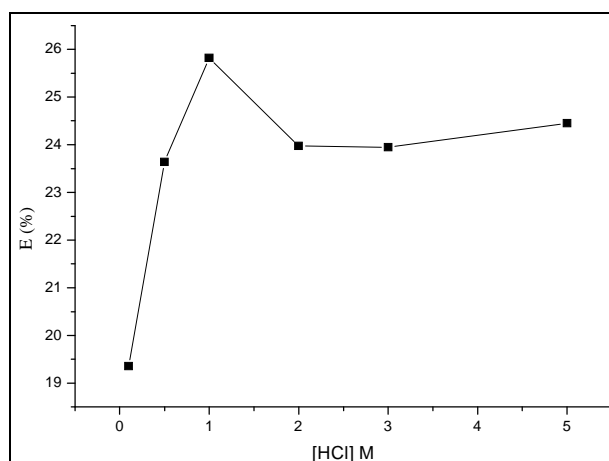


Figure IV-15 : Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du cobalt (II),
[Co (II)]₀= 100ppm, [HDEHP]= 0.1M /kérosène.

Pour les faibles concentrations en acide chlorhydrique, le rendement d'extraction du Co (II) augmente et passe par un maximum d'environ 26% pour [HCl] égale à 1M et pour les fortes acidités le rendement diminue.

IV.2.2.2. Effet du pH

Pour examiner l'influence du pH sur le rendement d'extraction, nous avons fixé la concentration en cobalt (II) à 100ppm et celle des ions chlorures (Cl^-) à 1 M par l'ajout de chlorures de sodium (NaCl). La phase organique est constituée de HDEHP à 0.1 M dilué dans le kérosène. La figure (IV-16) représente les résultats obtenus.

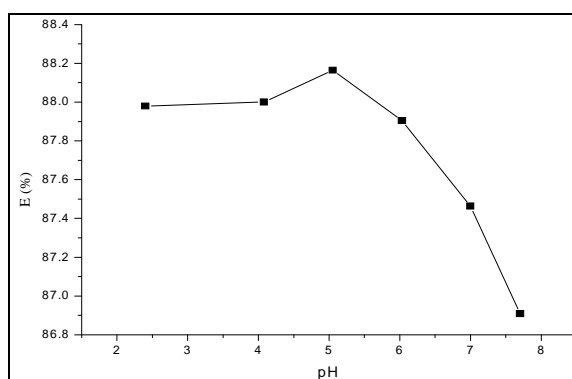
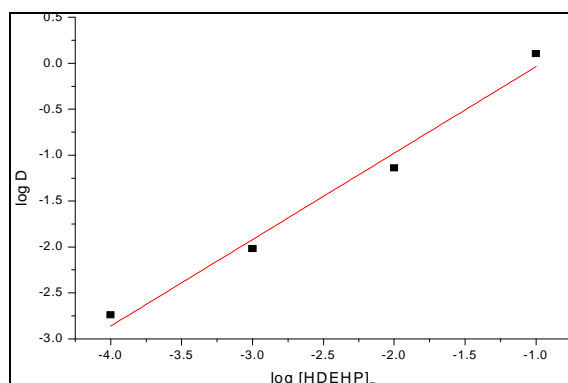


Figure IV-16 : Variation du rendement d'extraction en fonction du pH, $[\text{Co}^{2+}]_0=100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-]=1\text{M}$, $[\text{HDEHP}]=0.1\text{M/ kérosène}$

Nous constatons que le pH joue un rôle important sur l'extraction du cobalt (II), en effet le meilleur rendement est obtenu à pH égal à 5, de l'ordre de 88.16% et au-delà le rendement d'extraction diminue considérablement.

IV.2.2.3. Effet de la concentration de HDEHP

Pour déterminer le mécanisme d'extraction, nous avons représenté la variation logarithmique du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration totale en HDEHP.

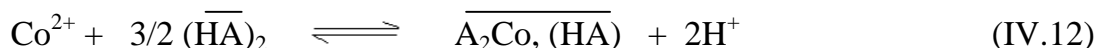


**Figure IV-17 : Variation de log D en fonction de log [HDEHP]_T,
[Co²⁺]₀=100ppm, [Cl⁻]=1M, pH= 5.05.**

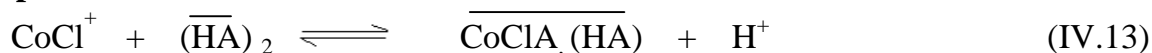
Nous obtenons une droite de pente égale à 0.94, proche de l'unité. Nous proposons le mécanisme [65] par échange de cations.

Avec $\overline{\text{HA}} = \text{HDEHP}$

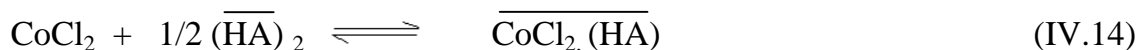
❖ **pour les faibles acidités:**



❖ **pour les fortes acidités:**



En effet, pour les fortes acidités l'HDEHP a une capacité solvatante:



IV.2. 3. Extraction du cobalt(II) par TBP

Nous avons étudié l'influence des différentes variables conventionnelles pour l'extraction par solvant du cobalt (II) en milieu acide chlorhydrique par le tri-n-butyl phosphate.

IV.2. 3. 1. Influence de la concentration de HCl

L'extraction du cobalt(II) a été réalisée à partir d'une solution de concentration de 100 ppm en Co (II), de 0.1 à 5M en acide chlorhydrique, par le TBP à 0.1M dissout dans le kérosène.

Nous portons sur la figure (IV-18) les variations du rendement d'extraction en fonction de la concentration de HCl.

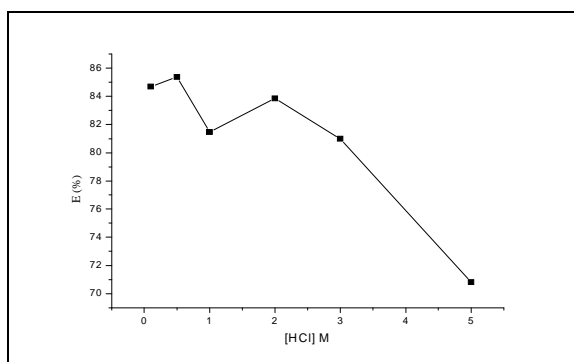


Figure IV-18 : Variation du rendement d'extraction du Cobalt (II) en fonction de [HCl], [Co²⁺] = 100ppm, [TBP] = 0.1M / kérosène.

Nous obtenons un rendement maximum pour 0.5 M en acide chlorhydrique soit de 85.37%. Il diminue considérablement lorsque la concentration en acide croit, ceci est dû à l'extraction compétitive de l'acide chlorhydrique.

IV. 2.3. 2. Influence du pH

Nous avons étudié l'influence de la variation du pH sur l'extraction du cobalt (II) par le TBP. Nous portons sur la figure IV-19 les résultats obtenus.

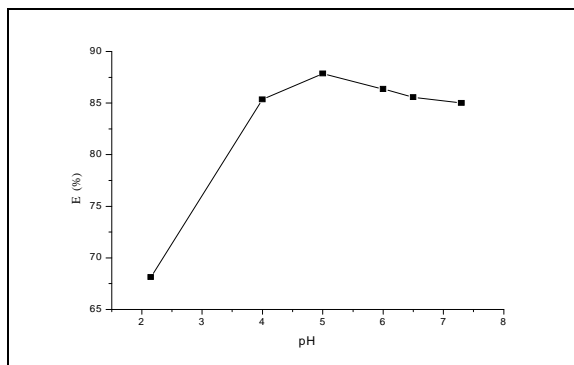


Figure IV-19 : Variation du rendement d'extraction de Co (II) en fonction du pH, $[Co^{2+}]_0=100\text{ppm}$, $[Cl^-]=0.5\text{M}$, $[TBP]=0.1\text{M}$ / kérosène.

Nous remarquons que le rendement d'extraction du cobalt (II) croît avec l'augmentation du pH, et atteint un maximum de 87.86% pour un pH égal à 5 et au-delà, le rendement diminue.

IV. 2.3.3. Mécanisme d'extraction

Nous avons tracé la courbe du log D en fonction du logarithme de la concentration totale de TBP (figure IV-20).

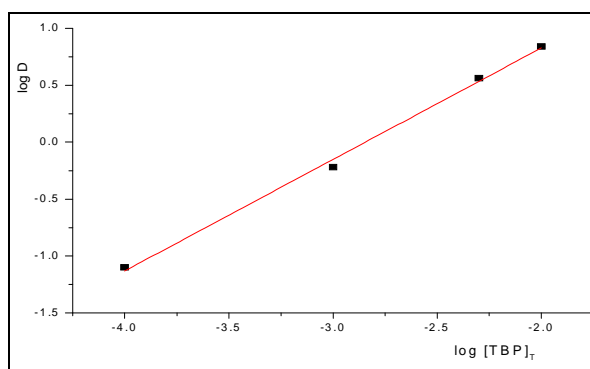


Figure IV-20 : Variation de log D en fonction de log [TBP]_T, $[Co^{2+}]_0=100\text{ppm}$, $[Cl^-]=0.5\text{ M}$, pH= 5.

La pente obtenue est égale à 0.98, la stœchiométrie des espèces extraites sont de type 1:1.

Nous proposons le mécanisme [83] par solvatation :

❖ pour les faibles acidités:



❖ pour les fortes acidités: extraction de l'acide en compétition



IV.2.4. Extraction du Cobalt(II) par synergisme. HDEHP-TBP

Nous avons examiné l'extraction du Cobalt(II) en milieu acide chlorhydrique par un mélange de HDEHP-TBP.

Nous avons étudié l'effet du rapport HDEHP/TBP) et l'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique sur le rendement d'extraction du Co(II).

IV. 2.4. 1. Effet du rapport HDEHP/ TBP

Nous avons maintenu constant les paramètres de la phase aqueuse et nous avons varié le rapport HDEHP/ TBP. La concentration de HDEHP a été fixée à une concentration de 0.1M et nous avons varié la concentration de TBP les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

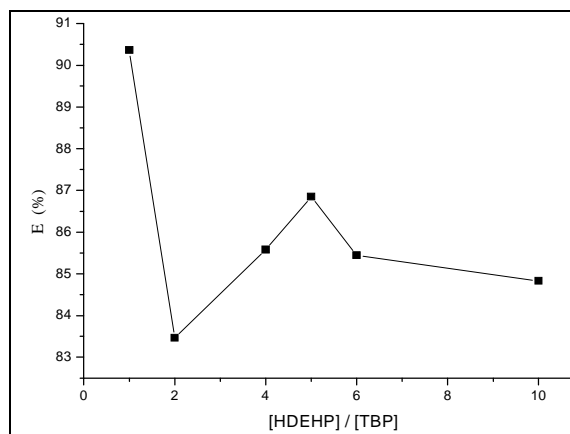


Figure IV-21 : Variation du rendement d'extraction du Cobalt (II) en fonction du rapport HDEHP/ TBP, [HCl]=0.5 M, [Co (II)]₀=100ppm.

Nous avons un maximum d'extraction du Co(II) pour un rapport $[HDEHP]/[TBP]=1$, pour une concentration en acide chlorhydrique 0.5 M. L'effet de synergie a fait augmenter le rendement d'extraction du cobalt (II).

IV.2. 4. 2. Influence de la concentration de HCl

Nous avons maintenu constant les paramètres de la phase aqueuse et nous avons varié le rapport HDEHP/ TBP. La concentration de HDEHP a été fixée à une concentration de 0.1M et nous avons varié la concentration de TBP les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

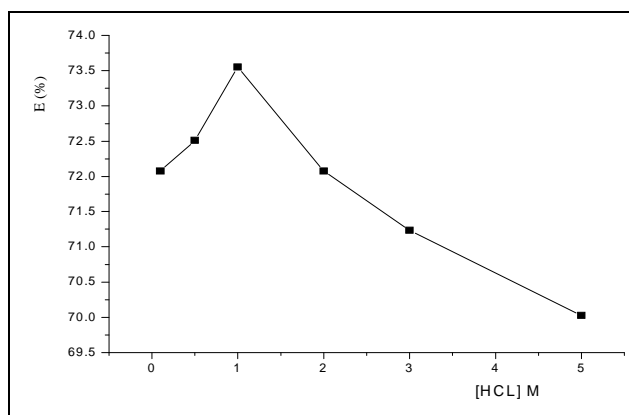


Figure IV-22 : Variation du rendement d'extraction du cobalt (II) en fonction de la concentration de HCl, $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}, [HDEHP] / [TBP] = 1$.

Nous constatons qu'un maximum d'extraction du cobalt (II) est obtenu à une concentration de 1M en acide chlorhydrique soit de l'ordre de 73.55% et au-delà le rendement diminue.

IV.3. SEPARATION COBALT-NICKEL EN MILIEU CHLORHYDRIQUE PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA)

Nous avons étudié la possibilité de la séparation Nickel (II)-Cobalt (II) à partir du milieu chlorhydrique [85], en premier lieu nous avons examiné l'influence de l'acidité et ensuite déterminé la valeur du facteur de séparation (β).

IV.3. 1. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique

Nous avons étudié la séparation du Nickel (II)-Cobalt (II) à partir du milieu chlorhydrique. Les résultats obtenus sont portés sur la figure (IV-23).

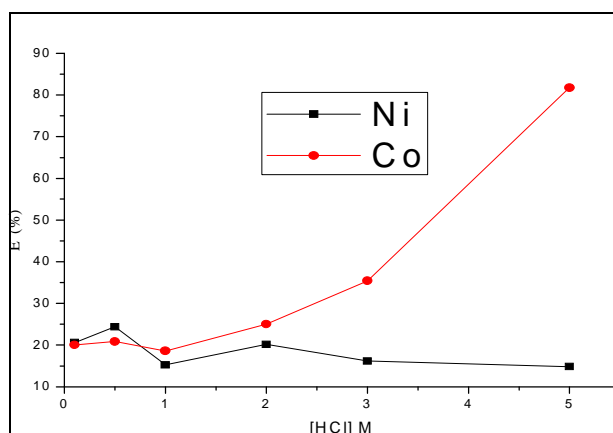


Figure IV-23 : Influence de la concentration de HCl sur l'extraction du cobalt et du nickel,
[Ni(II)]₀= 100ppm, [Co(II)]₀= 100ppm,[TOA]= 0.1M /kérosène.

Nous remarquons que le rendement d'extraction du Cobalt est meilleur par rapport à celui du Nickel. Le milieu chlorhydrique montre de nettes dispositions à la séparation Nickel-Cobalt, on peut donc dire que la TOA a plus d'affinité pour le cobalt.

IV. 3. 2. Facteur de séparation

Le facteur de séparation (β) est un paramètre très important pour définir la sélectivité de l'extraction des métaux [86, 87]. La séparation est efficace lorsque la valeur de β s'éloigne de l'unité.

Dans le cas du nickel et du cobalt, le facteur est défini comme étant :

$$\beta = D_{\text{Co}} / D_{\text{Ni}}$$

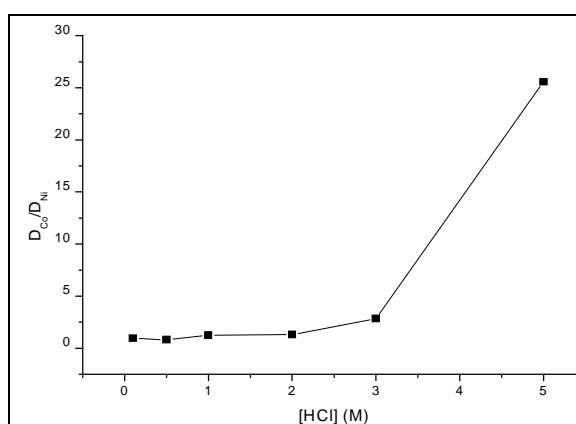


Figure IV-24 : Variation du facteur de séparation en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique.

Nous remarquons que pour les fortes acidités le facteur β croit considérablement ce qui permet de dire que la séparation est meilleure dans ce domaine (à fortes concentrations). En effet, nous obtenons un facteur de séparation égal à 25.57 pour une concentration d'acide chlorhydrique de 5M.

IV.4.CONCLUSION

Nous avons examiné l'extraction du cobalt (II) à partir du milieu chlorhydrique par la tri-n-octylamine (TOA), l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP) et le tri-n-butylphosphate dilués dans le kérosène.

L'extraction du cobalt (II) par la tri-n-octylamine (TOA) à partir d'un milieu chlorhydrique a montré que les rendements sont importants, de l'ordre de 85% à pH égal à 5.6. Nous avons un mécanisme d'échange anionique et les espèces extraites sont sous la forme $[\overline{R_3NH^+}, \overline{CoCl_3^-}]$ avec compétition de l'acide.

Pour l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique, l'étude des variables chimiques a permis de retrouver un mécanisme d'échange cationique et les espèces extraites sont $[\overline{CoA_2}, HA]$.

Lors de l'extraction du cobalt (II) par le TBP en milieu chlorhydrique, nous avons obtenu des rendements d'extraction importants de l'ordre de 85.37% à 0.5M. Dans ce cas nous avons un mécanisme solvatant et les espèces extraites sont $[\overline{CoCl_2}, TBP]$.

Nous avons examiné l'extraction par synergisme avec le mélange HDEHP-TBP du cobalt. Les rendements sont intéressants de l'ordre de 73% pour un rapport HDEHP/TBP égal à 1.

La possibilité de la séparation du Cobalt (II)-Nickel (II) par la tri-n-octylamine à 0.1M dans le kérosène se fait à une concentration de 0.1M en HCl avec un facteur de séparation égal à 25.57.

CHAPITRE V
TRANSPORT DU NICKEL (II) ET DU
COBALT (II) PAR UNE MEMBRANE
LIQUIDE. APPLICATION A UNE
SOLUTION REELLE

Après avoir étudié l'influence des principales variables chimiques sur l'extraction du Nickel (II) et du Cobalt (II) en milieu chlorhydrique par différents extractants dans le chapitre (IV).

Nous allons examiner dans le présent chapitre le transport du Nickel (II) et du Cobalt (II) par une membrane liquide (extractant+diluant). Ensuite, nous avons effectué l'application du procédé membranaire à une solution réelle. Dans tous les cas, nous avons retenu comme extractant, la tri-n-octylamine (TOA) diluée dans le kérosène.

V. TRANSPORT DU NICKEL (II) ET DU COBALT (II) PAR UNE MEMBRANE LIQUIDE

Le transport du Nickel (II) et du Cobalt (II) à travers une membrane s'effectue à partir d'une phase aqueuse d'extraction ou d'alimentation, vers une phase aqueuse de réextraction ou réceptrice par l'intermédiaire d'une phase organique qui constitue la membrane liquide.

Nous avons appliqué le procédé de purification-concentration [78, 88] aux systèmes suivants:

- Ni (II), HCl / TOA / HCl
- Co (II), HCl / TOA / HCl

Nous avons maintenu constant la composition de la phase d'alimentation:

- $[\text{Ni (II)}]_0 = 100$ ppm et de l'acide chlorhydrique à une concentration de 0.5M
- $[\text{Co (II)}]_0 = 100$ ppm et de l'acide chlorhydrique à une concentration de 0.5M
- La Membrane est constituée de :
 - $[\text{TOA}] = 0,1\text{M}$ dissout dans le kérosène
- La phase de réception :
 - $[\text{HCl}] = 3\text{M}$.

Le temps de transport a fait l'objet d'étude.

Nous avons suivi la variation de la quantité du Ni(II) et du Co (II) dans les phases extraction (I) et réextraction (II) durant sept heures, en effectuant des prélèvements de 2ml de chacune des phases toutes les heures. Le dosage de ces deux métaux dans les phases aqueuses (I) et (II) a été effectué par spectrométrie d'absorption atomique, par contre leurs quantités dans la membrane ont été déterminées à partir du bilan massique.

V.1. TRANSPORT DU NICKEL(II) PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA)

V.1.1. Milieu acide chlorhydrique

Nous avons réalisé le transport du nickel (II) à travers une membrane liquide constituée de l'extractant TOA à une concentration de 0.1M dissout dans le kérosène [89]. La phase aqueuse d'alimentation est constituée du nickel (II) à 100 ppm en milieu chlorhydrique à 0.5M en HCl. La phase aqueuse de réextraction est constituée d'acide chlorhydrique à une concentration de 3M.

La figure V-1 montre la variation de la quantité du nickel (II) dans les différentes phases en fonction du temps.

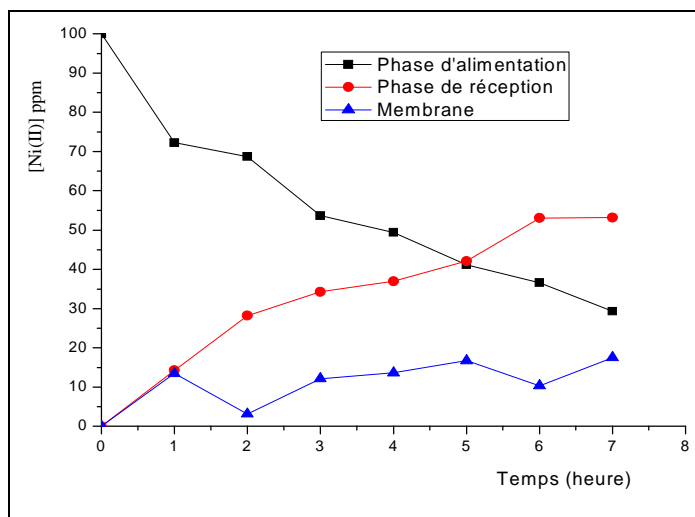


Figure V-1 Variation de la quantité du nickel (II) en fonction du temps

- Phase d'alimentation : $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{HCl}] = 0.5\text{M}$.
- Membrane : $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ / kérosène.
- Phase de réception : $[\text{HCl}] = 3\text{M}$.

La quantité du nickel (II) dans la phase réceptrice augmente au cours du temps. Nous obtenons une quantité réextraite de l'ordre de 53.17 ppm soit un rendement de 53.17% pour un temps de sept heures.

Nous avons bien un transfert de matière entre ces deux compartiments.

V.1.2. Mécanismes de transport membranaire

Les mécanismes de transport sont schématisés sur la figure V-2.

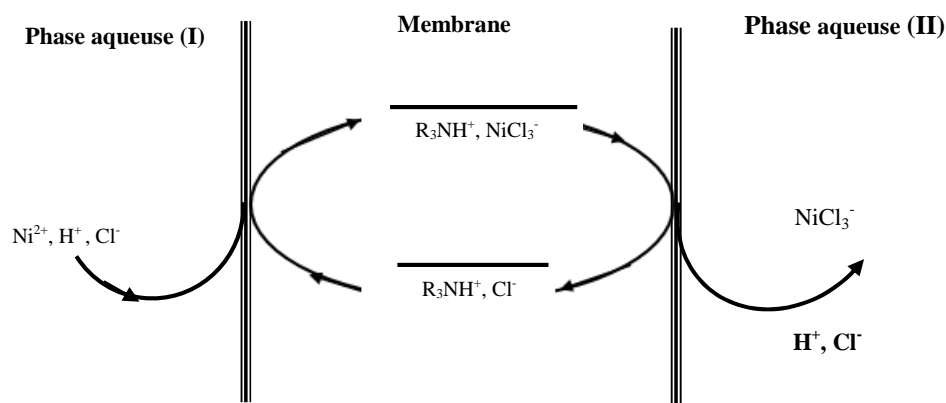


Figure V-2. Représentation schématique des mécanismes de transport du Ni (II)

Le transport du Ni(II), du compartiment extraction vers le compartiment réextraction à travers une membrane, se fait par l'activation de Co-soluté (H^+) du transporteur (TOA) à l'interface (I) et à la désactivation à l'interface (II) du transporteur par le Co-soluté (Cl^-) existant dans la phase réceptrice.

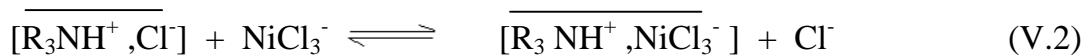
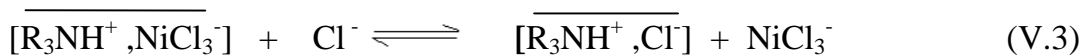
- **Compartiment extraction :**

Les réactions d'extraction précédentes (IV-1), (IV-2) et (IV-3) sont les suivantes :

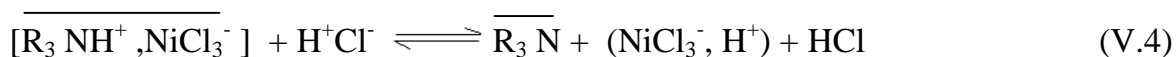
On note : $\overline{R_3N} = TOA$

- ❖ **Protonation de l'amine :**



❖ **Extraction par échange d'anions :**❖ **Compétition de l'extraction d'acide chlorhydrique:**• **Compartiment réextraction :**

La réaction de réextraction de l'ion Ni(II) s'effectue suivant la réaction :

**V.2. TRANSPORT DU COBALT (II) PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA)****V.2.1. Milieu chlorhydrique**

Nous avons étudié le transport du Cobalt (II) à travers une membrane liquide constituée du transporteur TOA dissous dans le kérosène, la variation de la quantité du Cobalt (II) dans la phase d'alimentation et la phase de réception a été étudiée en fonction du temps. Les résultats obtenus sont portés sur la figure (V-3).

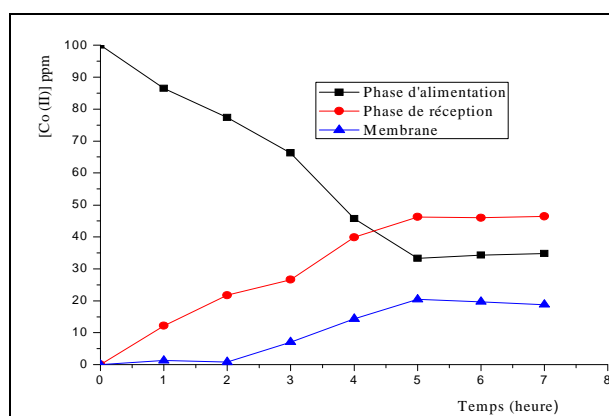


Figure V-3 : Variation de la quantité du cobalt (II) en fonction du temps

- Phase d'alimentation: $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[HCl] = 0.5\text{M}$.
- Membrane : $[TOA] = 0.1\text{M}$ / kérosène.
- Phase de réception : $[HCl] = 3\text{M}$.

La quantité de cobalt transférée dans la phase de réextraction augmente jusqu'à atteindre une concentration de 46.42 ppm soit un rendement de 46.42% pour un temps de sept heures.

Nous remarquons que les comportements des deux compartiments sont symétriques, nous avons bien un transfert à travers la membrane.

V.2.2. Mécanismes de transport par membrane

Les mécanismes de transport sont schématisés sur la figure V-4.

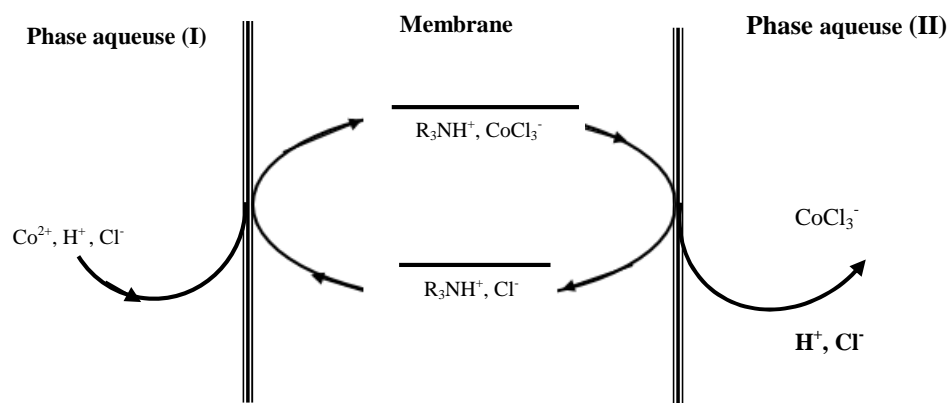
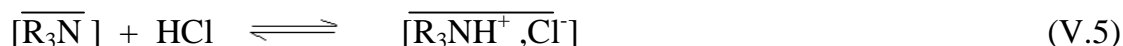


Figure V-4. Représentation schématique des mécanismes de transport du Co (II)

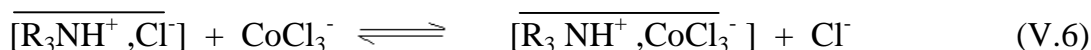
Compartiment extraction :

Nous avons proposé les réactions d'extraction (IV-9), (IV-10) et (IV-11) au chapitre IV pour l'extraction du cobalt (II):

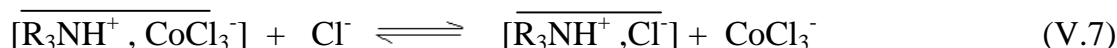
- **Protonation de l'amine :**



- **Extraction par échange d'anions :**

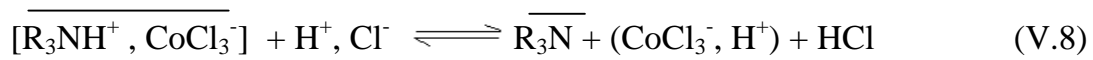


- **Compétition de l'extraction d'acide chlorhydrique:**



Compartiment réextraction :

L'ion Co^{2+} est réextrait par l'acide chlorhydrique suivant la réaction :



V. 3. APPLICATION DU PROCEDE MEMBRANAIRE A UNE SOLUTION REELLE

Les solutions que nous avons traitées sont des rejets liquides obtenus auprès du laboratoire de l'office national de l'assainissement, (station d'épuration de Baraki-Alger).

V.3.1. Présentation de l'Office National de l'Assainissement (ONA)

Placé sous la tutelle du ministère des ressources en eau, l'Office National de l'Assainissement "ONA" est un établissement public national à caractère industriel et commercial (EPIC). Il a été créé par le décret exécutif n°01-102 du 21 avril 2001.

L'Office est chargé d'assurer la mise en œuvre de la politique nationale d'assainissement en concertation avec les collectivités locales, notamment à travers :

- la lutte contre toutes les sources de pollution hydrique dans les zones de son domaine d'intervention ;
- la gestion, l'exploitation, la maintenance, le renouvellement, l'extension et la construction de tout ouvrage destiné à l'assainissement des agglomérations et, notamment, à l'assainissement des réseaux de collecte des eaux usées, des stations de relevage, des stations d'épuration, des émissaires en mer, des périmètres urbains et communaux ainsi que des zones de développement touristique et industriel.

L'ONA est doté de cinq agences régionales : Alger, Chlef, Constantine, Oran et Ouargla.

L'agence régionale d'Alger « ARA », regroupe onze unités, réparties à travers les wilayas suivantes : Alger, Bejaia, Blida, Bouira, Boumerdes, Bordj Bou Arréridj, Médéa, M'sila, Sétif, Tipaza, Tizi Ouzou.

V.3.2. La station d'épuration de Baraki :

Mise en service en 1989, implantée au sud-est d'El Harrach dans la commune de Baraki, étendue sur 47 hectares, elle a été conçue pour traiter quotidiennement 150 000 m³ d'eaux usées par voie biologique. Le traitement se fait selon le procédé suivant :

- dégrillage, dessablage- déshuilage ;
- décantation primaire ;
- traitement des boues ;
- épaissement,
- digestion anaérobie ;
- déshydratation par filtre presse ;
- séchage thermique.

V.3.3. Récupération et Caractérisation des échantillons

Les rejets du laboratoire de la station d'épuration sont recueillis dans des flacons en polyéthylène, rincés au préalable avec de l'eau distillée. Parmi les paramètres mesurés sur place (pH= 2.73, Température : ambiante) puis stockés à l'abri de la lumière.

Afin de caractériser les rejets du laboratoire de l'Office National de l'Assainissement (ONA), nous avons utilisé la spectrométrie d'absorption atomique. Dans le tableau V-1, nous avons regroupé la teneur des ions métalliques qui existent dans les rejets recueillis.

Eléments	Co	Ni	Cu	Fe
Quantité (ppm)	12.3	6.42	7.49	9.21

Tableau V-1: Les résultats d'analyse par SAA des métaux contenus dans les rejets recueillis.

V.3.4. Résultats expérimentaux

Nous nous sommes intéressés à la récupération du Nickel (II) et du Cobalt (II) contenus dans un rejet liquide du laboratoire de l'ONA par l'application du procédé purification-concentration. Nous avons étudié le temps de transport.

V.3.4.1. Transport du Nickel (II) par la tri-n-octylamine (TOA)

Composition des différentes phases :

- La phase d'alimentation est composée des ions Ni (II) existants dans la solution réelle à 6.42 ppm dans l'acide chlorhydrique à une concentration de 0.5M.
- La phase organique est constituée de la tri-n-octylamine (TOA) 0.1M / kérosène
- La phase de réception est constituée de l'acide chlorhydrique 3M.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V-5.

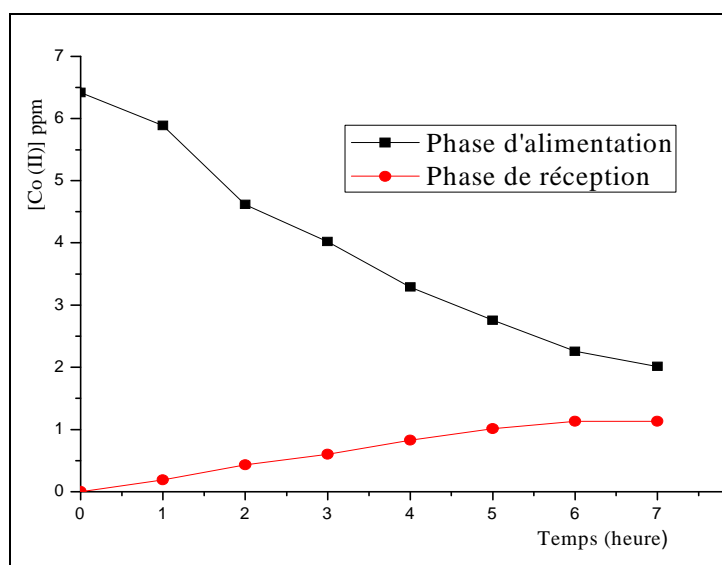


Figure V-5: Variation de la quantité du nickel (II) en fonction du temps

- Phase d'alimentation: $[\text{Ni (II)}]_0 = 6.42 \text{ ppm}$, $[\text{HCl}] = 0.5\text{M}$.
- Membrane: $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ / kérosène.
- Phase de réception: $[\text{HCl}] = 3\text{M}$.

La quantité du Ni (II) dans le compartiment de réextraction augmente au cours du temps. Nous obtenons une quantité réextraite de l'ordre de 1.132 ppm pour un temps de 6 heures soit un rendement de réextraction de Nickel de 17.63% et une bonne extraction

V.3.4.2. Transport du Cobalt (II) par la tri-n-octylamine (TOA)Composition des différentes phases :

- La phase d'alimentation est composée des ions Co (II) existants dans la solution réelle à 12.3 ppm dans l'acide chlorhydrique à une concentration de 0.5M.
- La phase organique est constituée de la tri-n-octylamine (TOA) 0.1M / kérosène
- La phase de réception est constituée de l'acide chlorhydrique 3M.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V-6.

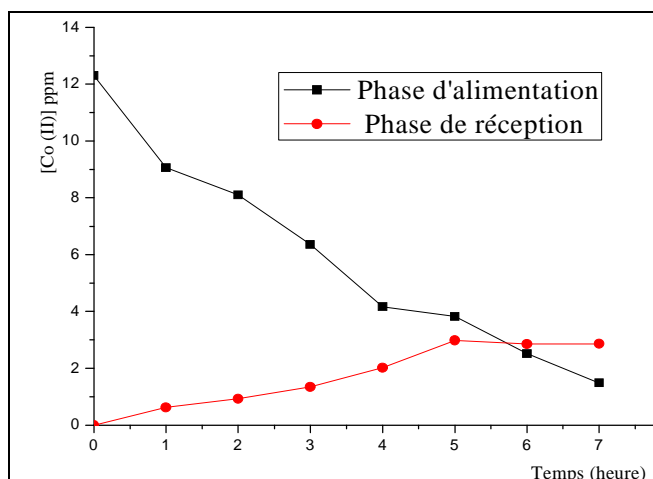


Figure V-6: Variation de la quantité du Cobalt(II) en fonction du temps

- Phase d'alimentation: $[Co(II)]_0 = 12.3\text{ppm}$, $[HCl] = 0.5\text{M}$.
- Membrane: $[TOA] = 0.1\text{M}$ / kérosène.
- Phase de réception: $[HCl] = 3\text{M}$.

Nous observons que la quantité du Cobalt (II) dans la phase de réextraction est importante, elle augmente au cours du temps.

Pour un temps de 6 heures nous obtenons une quantité de Co (II) qui est de 2.979 ppm soit un rendement de réextraction du cobalt de 24.22% avec une extraction importante.

V.4. CONCLUSION

Nous avons étudié le transport du nickel (II) et du cobalt (II) à travers une membrane liquide par la tri-n-octylamine (TOA) diluée dans le kérosène.

La quantité du nickel (II) dans la phase réceptrice augmente au cours du temps. Nous obtenons une quantité réextraite de l'ordre de 53.17 ppm soit un rendement de 53.17% pour un temps de sept heures.

La quantité de cobalt (II) transférée dans la phase de réextraction augmente jusqu'à atteindre une concentration de 46.42 ppm soit un rendement de 46.42% pour un temps de sept heures.

Le comportement symétrique des deux compartiments extraction et réextraction montre que nous avons un transport à travers une membrane liquide.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

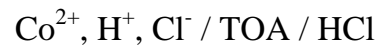
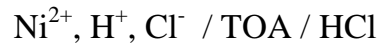
L'objectif de ce travail est de mettre au point un procédé de récupération et de séparation du système Cobalt (II)-Nickel (II) à partir des solutions chlorhydriques. Il a été atteint grâce d'une part, à l'application de l'extraction par solvant et d'autre part, à l'application d'un procédé utilisant l'association extraction-réextraction où les deux compartiments sont couplés par une membrane liquide constituée d'un extractant et d'un diluant.

Dans un premier temps, en milieu acide chlorhydrique, nous avons effectué l'étude de l'extraction liquide-liquide du Nickel (II) ainsi que celle du Cobalt (II) pour des solutions diluées (100 ppm).

- L'extraction par la tri-n-octylamine (TOA) dissout dans le kérosène a montré qu'en milieu chlorhydrique, les rendements d'extraction sont de l'ordre de 95.53% à 5 M en HCl pour le Nickel(II) et de 80.78 % à 5M en acide chlorhydrique pour le Cobalt (II).
- Lors de l'extraction par l'acide di (2-ethylhexyl) phosphorique (HDEHP), nous avons obtenu des rendements de l'ordre de 58 % de Ni (II) et de l'ordre de 88.16 % de Co (II) pour les pH 6.62 et 5.05 respectivement.
- Nous avons effectué l'extraction du Ni(II) et du Co (II) par le tri-n-butyl phosphate (TBP). Les rendements sont intéressants, de l'ordre de 88.5 % à 0.5M en HCl pour le Nickel (II) et de 85.37% à 0.5M en HCl pour le Cobalt(II).
- Nous avons également, examiné l'extraction par synergisme qui a été réalisée avec le mélange HDEHP-TBP dissout dans le kérosène. Les rendements sont importants de l'ordre de 99% pour Ni (II) et 73.55% pour Co (II) respectivement pour un rapport HDEHP/TBP égal à 4 et 1. Une exaltation des rendements d'extraction a été observée pour le Nickel.

Nous nous sommes proposés au cours de ce travail d'étudier la possibilité de la séparation Cobalt (II)-Nickel (II) par la tri-n-octylamine à 0.1M dans le kérosène, elle se fait à une concentration de 5M en HCl avec un facteur de séparation égal à 25.57.

Dans un second temps, nous avons appliqué le procédé purification-concentration aux systèmes d'extraction du nickel(II) et du cobalt(II) retenus:



L'étude des variables chimiques a permis de déterminer les paramètres donnant des rendements d'extraction et de réextraction optimum.

- Le comportement symétrique des deux compartiments a montré que nous avons un transport à travers la membrane liquide. Le procédé peut fonctionner grâce à l'activation du transporteur par le co-soluté contenu dans le compartiment d'extraction et à la désactivation à la sortie de la membrane par le co-soluté contenu dans le compartiment réextraction créant « un pompage ionique ».
- Le procédé membranaire a été appliqué pour le transport du nickel(II) et du cobalt (II) à partir d'une solution réelle, des rendements obtenus sont satisfaisants tant au niveau de l'extraction que de la réextraction.

Les résultats obtenus ouvrent des perspectives intéressantes quant à l'utilisation des membranes liquides grâce à l'association purification-concentration dans le traitement des solutions métallifères diluées. Cette opération unitaire est attractive pour des raisons économiques et technologiques, elle permet également une protection efficace de l'environnement.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. Gomez-Lahoz, F. Garcia-Herruzo, J. M. Rodriguez-Maroto and J. J. Rodriguez, Cobalt (II) removal from water by chemical reduction with sodium borohydride, *Water Research*, 27 (6) (1993) 985-992.
- [2] A. Netzer and D. E. Hughes, Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon, *Water Research*, 18 (8) (1984) 927-933.
- [3] J. Riera-Utrilla and M. A. Ferro-Garcia, Study of the cobalt adsorption from aqueous solution on activated carbons from almond shells, *Carbon*, 25 (5) (1987) 645-652.
- [4] J. S. Kim and M. A. Kaene, The removal of iron and cobalt from aqueous solution by ion exchange with Na-Y zeolite: batch and semi-batch and continuous operation, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 77 (6) (2002) 633-640.
- [5] M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah and M. S. Celik, Adsorption of cobalt from aqueous solution onto sepiolite, *Water Research* 37 (1) (2003) 633-640.
- [6] A. Zvezdov and K. Ishigure, The effect of corrosion particles present in water solutions on the behaviour of strong acid cation-exchange resins during the process of cobalt removal, *Desalination*, 154 (2) (2003) 153-160.
- [7] F. D. Mendes and A. H. Martins, Selective sorption of nickel and cobalt from Sulphate solutions using chelating resins, *Int. J. Min. Process.*, 74 (1-4) (2004) 359-371.
- [8] M. Hunsoma, K. Pruksathorna, S. Damronglerda, H. Vergnesb, P. Duverneuilb, Electro-chemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}), *Water research*, 39 (2005) 610–616.
- [9] A. Dabrowski et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, 56 (2004) 91–106.
- [10] J. P. Brun, *Procédés de séparation par membrane*, Ed. Masson, (1989).
- [11] J. E. Silva, A. P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha, F. Castro, Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge, *Journal of Hazardous Materials*, B120 (2005) 113–118.
- [12] P. M. Cole, The introduction of solvent-extraction steps during upgrading of cobalt refinery, *Hydrometallurgy*, 64 (2002) 69–77.
- [13] M. T. Draa, T. Belaid et al. *Separation and purification technology* 40 (2004) 77–86.
- [14] J. Rydberg et al, *Principles and practices of solvent extraction*, M. Deckker, Inc. 4 (1992).
- [15] R. Madhavan, liquid-liquid extraction – An Overview. *Chem eng world*, 35, 7 (2000).

- [16] M. Bartlett, M. R. Bird, and J. A. Howell, An experimental study for the development of a qualitative membrane cleaning model, *Journal of membrane science*, 105 (1995) 147-157.
- [17] L. K. Wang, Y. T. Hung, and N. K. Shamas, *Physicochemical treatment processes*, The humana press, Totowa, NJ-USA (2005).
- [18] L. K. Wang and S. Kopkp, City of cape coral reverse osmosis water treatment facility, Technical report PB 97-139547, U.S. Department of commerce, national technical information service, Springfield VA (1997).
- [19] M. Chikhi, thèse de doctorat d'Etat, université de Constantine, (2008).
- [20] Normes françaises pour la qualité de l'eau potable, Décret N° 89-3 du 3 janvier (1989).
- [21] A. Buch, Thèse de doctorat, université Paris 6, (2001).
- [22] Y. Ogura, I. Doi, "Proceedings of international symposium on laterite", *Int. J. Miner Process.* Vol.19 (1987).
- [23] Agents cancérigènes, Le cobalt et ses composés, N° CAS: 7440-02-0, Carex Canada, (2009).
- [24] Métaux-Mercure, Ineris DRC - 02-39266- AIRE /étude 10- 782 fmr, (2002).
- [25] James W. Moore, "Inorganic contaminants of surface water, Research and monitoring priorities", Springer-Verlag, New York, (1991).
- [26] Cobalt et ses composés, Ineris-Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, version N°2-1 avril (2006).
- [27] Agents cancérigènes, le cobalt et ses composés, N°CAS:7440-48-4, Carex Canada, (2009).
- [28] Agency for toxic substances and disease registry, Public health service, Department of health and human services, U.S, April (2004).
- [29] G. Cote, *Techniques de l'ingénieur*, J2760.
- [30] A. L. Robbins, *Liquid-liquid extraction, from handbook of separation technique for chemical engineers*, Mc Grow Hill, New York, (1979).
- [31] G. M. Ritcey, A. w. Ashbrook, "solvent extraction, principles and application to process metallurgy", T1 Ed. Elsevier (1984).
- [32] J. Burgess, "Metal ion in solution", Ed. J. Willey & Sons, New York, (1978).
- [33] A. Bouraqadi Idrissi, thèse de doctorat, institut national Polytechnique de Toulouse, (2006).
- [34] J. F. Dozol, J. Casas et A. M. Saster, Influence of membrane solvent on Strontium transport for reprocessing concentrate solutions through flat-sheet supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol*, 28 (1993) 2007-2022.
- [35] Y. Marcus, A. S. Kertes, "Ion exchange and solvent extraction of metal complexes", Wiley Interscience, (1969).
- [36] Y. Marcus, *Solvent extraction reviews*, Ed. Marcel Dekker, Inc. New York (1969).

- [37] G. Cote, Techniques de l'ingénieur, J2762.
- [38] M. Taube, S. Siekierki, Nucleonika, 6, 489, (1961).
- [39] K. L. Nash, K. A. Gschneidner, Jr. Eyring, L. Choppin, G. R. Lander, "Handbook on the physics and chemistry of rare earths", Ed. Elsevier science, Amsterdam, vol.18 (1994).
- [40] J. A. Marinsky, Y. Marcus, B. weaver, "Ion exchange and Solvent extraction", Ed. Marcel Dekker, Inc. New York, Vol 6 (1974).
- [41] T. V. Healy, Gemlin Handbook, band 21, Teil 02 N°21 Springer Verlg, Berlin, 360 (1975).
- [42] G. R. Choppin, A. Morgenstern, Thermodynamics of solvent extraction, Solvent extraction and Ion exchange, 18 (6) (2000)1029-1049.
- [43] R. A. Kumbasar, O. Tutkun, Separation and concentration of gallium from acidic leach solutions containing various metal ions by emulsion t type of liquid membranes using TOPO as mobile carrier, Hydrometallurgy 75 (2004) 111-121.
- [44] Z. Clencsar, R. G. Lovas, Handbook of nuclear chemistry, Ed Springer, (2003).
- [45] S. Nishihama, T. Hiria et I. KOMasawa, Review of advanced liquid-liquid extraction system for the separation of metal ions by a combination of conversion of metal species with chemical reaction, Ind. Eng. chem. res, 40, 14 (2001) 3085-3091.
- [46] J-Y. Lee, J. R. Kumar, J-S. Kim, H-K. Park, H-S. Yoon, Liquid-liquid extraction/separation of platinum (IV) and rhodium (III) from acidic chloride solutions using tri-iso-octylamine, Journal of hazardous materials 168 (2009) 424–429.
- [47] B. Ramachandra Reddy, D. Neela Priya, Chloride leaching and solvent extraction Of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel–cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272Journal of Power sciences 161 (2006)1428-1434.
- [48] P. K. Parhi, S. Panigrahi, K. Srangi, K. C. Nathsarma, Separation of cobalt and nickel from ammoniacal sulphate solution using Cyanex 272, Separation and Purification Technology 59 (2008) 310-317.
- [49] C. A. Nogueira, F. Delmas, New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni–Cd batteries by solvent extraction, Hydrometallurgy, 52 (1999), 267–287.
- [50] A. A. Nayl, Extraction and separation of Co (II) and Ni (II) from acidic sulfate Solutions using Aliquat 336, Journal of hazardous materials 173 (2010) 223-230.
- [51] B. Ramachandra Reddy, D. Nella Priya, Solvent extraction of Ni (II) from sulfate solutions with Lix 841: flow-sheet for the separation of Cu (II), Ni (II) and Zn (II), Analytical sciences, Vol.20, Dec (2004) 1737-40.
- [52] N. B. Devi, K. C. Nathsarma, V. Chakravortty, separation and recovery of Cobalt (II) and nickel (II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272, Hydrometallurgy49 (1998) 47–61.

- [53] P.V.R. Bhaskara Sarma, B.R. Reddy, Liquid–liquid extraction of nickel at macro-level concentration from sulphate/chloride solutions using phosphoric acid based extractants, *Minerals engineering* 15 (2002) 461–464.
- [54] M. J. Jung, P. Venkateswaran, Y. S. Lee, Solvent extraction of nickel (II) ions from aqueous solutions using triethylamine as extractant, *Journal of industrial and engineering chemistry* 14 (2008) 110–115.
- [55] A. Figoli, M. Chakraborty, P. Dzygiel, C. Bhattacharjee, S. Datta, V. S. Kislik, R. Tandlich, P. Wiczorek, "Liquid membranes", *Principles & Application in chemical separation & Wastewater treatment*, 1st Ed. Elsevier, UK, (2010).
- [56] Coulson and Richardson's, "Chemical engineering, Particle technology and Separation processes", vol. 2, fifth edition, UK (2002).
- [57] R.W. Baker, E.L. Cussler, W. Eykamp, W.J. Koros, R.L. Riley, H. Strathmann, "Membrane separation systems", *Recent developments and future directions*, vol. 1, Noyes data corporation, USA (1991).
- [58] M.D. Granado-Castro, M. D. Galindo-Riano, M. Gracia-Vergas, Separation and preconcentration of cadmium ions in natural water using a liquid membrane system with 2-acetylpyridine benzoylhydrazone as carrier by flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta*, part. B 59 (2004) 577-583.
- [59] R. D. Noble, J. D. Way, Eds. *Liquid Membranes: Theory and applications*, ACS Symposium series 347, American chemical society, Washington, D C, (1987).
- [60] M. DAMES, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2005).
- [61] J. GILLIS and R. E. GESPER, *J. Chem- Ed.*, 43 (1964) 4905.
- [62] N. N. Li, *Separating hydrocarbons with liquid membranes*, US, 3, 410, 794, (1998).
- [63] R. M. Izatt, J. J. Christensen and G. A. Clark, Comparison of bulk, emulsion, thin sheet supported, and hollow fiber supported liquid membranes in macrocycle-mediated cation separations, *Separation science and technology*, 23 (12/13) (1988).
- [64] J. P. Brun, *Procédés de séparation par membranes*, Transport et techniques membranaires-Applications, Ed. Masson, (1989).
- [65] G. Leon and M. Amelia Guzman, Kinetic study of the effect of carrier and stripping agent concentrations on the facilitated transport of cobalt through bulk liquid membranes, *Desalination*, 184 (2005) 79-87.
- [66] I. Van de Voorde, L. Pinoy, R. F. De Ketelaere, Recovery of nickel by supported Liquid membrane (SLM) extraction, *Journal of Membrane science*, 234 (2004) 11-21.
- [67] P. K. Parhi, K. Sarangi, Separation of copper, zinc, cobalt and nickel ions by supported liquid membrane technique using LIX 84I, TOPS-99 and Cyanex 272, *Separation Purification Technology* 59 (2008) 169-174.

- [68] F. Hassaine-Sadi, H. Bouchabou, Ionic pumping in a cadmium, ortho phosphoric acid-phosphate tributyl-ammonium carbonate system: Chemical study of compartments, *Desalination*, 206 (2007) 554–559.
- [69] R. A. Kumbasar, Separation and concentration of cobalt from aqueous thiocyanate solutions containing cobalt–nickel by emulsion liquid membranes using TBP as extractant, *Journal of membrane science*, 33 (2009) 182-188.
- [70] R. A. Kumbasar, Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant, *Separation purification technology*, 64 (2009) 273-279.
- [71] L. Sadoun, F. Hassaine-Sadi, Purification-concentration process. Studies on the transport mechanism of chromium (VI)-sulfuric acid- tri-n-octylamine (TOA)- ammonium carbonate system, *Desalination* 167 (2004) 159-163.
- [72] F. J. Alguacil, M. Alonso, A. M. Sastre, Facilitated supported liquid membrane transport of gold (I) and gold (III) using cyanex 921, *Journal of Membrane science* 252 (2005) 237-244.
- [73] D. He, X. Luo, C. Yang, Mi. Ma, Y. Wan, Study of transport and separation of Zn (II) by a combined supported liquid membrane/ strip dispersion process containing D2EHPA in kerosene as the carrier, *Desalination*, 194 (2006) 40–51.
- [74] M. Shamsipur, O. R. Hashemi, V. Lippolis, A supported liquid membrane system for simultaneous separation of silver (II) and mercury (II) from dilute feed solutions, *Journal of membrane science*, 282 (2006) 322-327.
- [75] M. Ulewicz, W. Walkowiak, Removal of Zn (II), Cd (II) and Pb (II) using polymer inclusion membrane transport with proton ionizable DB-16-C-5 crown ethers, *Physicochemical problems of mineral processing*, 40 (2006) 185-194.
- [76] C.A. Kozlowski, Facilitated transport of metal ions through composite and polymer inclusion membranes, *Desalination*, 198 (2006) 132–140.
- [77] B. Jakovljevic, C. Bourget, D. Nucciarone, Cyanex 301 binary extractant systems in cobalt/nickel recovery from acidic chloride solutions, *Hydrometallurgy*, 75 (2004) 25-36.
- [78] L. Sadoun, Thèse de magister, USTHB, Alger, juin (2004),
- [79] J. Vandegans, A. M. Kersabiec, M. Hoenig, *Techniques de l'ingénieur - PE 2825*.
- [80] M. Pinta, *Spectrométrie d'absorption atomique*, Ed. Masson, Tome II, (1971).
- [81] A. Boudaa, F. Sadi. J.S.P, Faculté de chimie, USTHB, 25-26 avril (2011).
- [82] A. Boudaa, F. Sadi. 5ème Journée sur le traitement et la réutilisation des eaux, Blida, 15 juin (2011).
- [83] A. Mellah, D. Benachour, The solvent extraction of zinc, cadmium and chromium from phosphoric acid solutions by tri-n-butyl phosphate in kerosene diluents, *Separation and purification technology*, 56 (2007) 220-224.

- [84] R.A. Kumbasar, O. Tutkun, Separation of cobalt and nickel from acidic leach solutions by emulsion liquid membranes using Alamine 300 (TOA) as a mobile carrier, *Desalination*, 224 (2008) 201–208.
- [85] F. Sadi and A. Boudaa. CMTDE, 18-22 décembre (2011) Hammamet-Tunis.
- [86] E. K. Alamdari, D. Moradkhani, D. Darvishi, M. Askeri, D. Behnian, Synergistic effect of MEHPA on co-extraction of zinc and cadmium with DEHPA, *Minerals engineering*, 17 (2004) 89-92.
- [87] H. Bouchabou, Thèse de magister, USTHB, Alger, décembre (2006).
- [88] M. Graiche, Thèse de magister, USTHB, Alger, janvier (2011).
- [89] F. Sadi, M. Graiche, A. Boudaa and H. Bouchabou, *Procedia engineering* 33 (2012) 351-356.

ANNEXE

LISTE DES TABLEAUX

		Page
Tableau I-1	Normes françaises pour la qualité de l'eau potable, (Décret N° 89-3 du 3 janvier 1989).....	5
Tableau I-2	Principaux minerais du Nickel.....	6
Tableau I-3	Principales utilisations du nickel.....	7
Tableau I-4	Effets du Nickel sur la santé humaine et sur l'environnement.....	8
Tableau I-5	Principaux minerais du Cobalt.....	9
Tableau I-6	Effets du Cobalt sur la santé humaine et sur l'environnement.....	11
Tableau II-1	Principaux extractants solvatants.....	18
Tableau II-2	Principaux extractants cationiques.....	20
Tableau II-3	Principaux extractants anioniques.....	21
Tableau II-4	Principaux extractants chélatants.....	22
Tableau II-5	Procédés à membranes.....	29
Tableau III-1	Conditions standard d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique.....	42
Tableau III-2	Dosage des solutions étalons du Cobalt (II) par SAA.....	43
Tableau III-3	Dosage des solutions étalons du Nickel (II) par SAA.....	44
Tableau V-1	Les résultats d'analyse par SAA des métaux contenus dans les rejets recueillis.....	77

LISTES DES FIGURES

Figure I-1	Spéciation des ions métalliques dans le milieu naturel.....	4
Figure II-1	Principe de l'extraction liquide-liquide d'un métal.....	12
Figure II-2	Membrane sélective.....	28
Figure II-3	Membrane liquide épaisse.....	31
Figure II-4	Mise en œuvre de la technique de la membrane liquide à émulsion.....	32
Figure II-5	Membrane liquide supportée.....	32
Figure II-6	Transport simple.....	34
Figure II-7	Transport facilité.....	34
Figure II-8	Transport facilité.....	35
Figure II-9	Contre-transport.....	36
Figure III-1	Schéma expérimental.....	39
	a- Représentation schématique du transport membranaire...	39
	b- Schéma de la cellule extraction-réextraction.....	39
Figure III-2	Schéma de principe de fonctionnement de la SAAF.....	41
Figure III-3	Droite d'étalonnage du Cobalt (II) par spectrométrie d'absorption atomique.....	44
Figure III-4	Droite d'étalonnage du Nickel (II) par spectrométrie d'absorption atomique.....	45
Figure IV-1	Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du nickel (II), [Ni(II)] ₀ = 100ppm, [TOA]= 0.1M /kérosène.....	48
Figure IV-2	Variation du rendement d'extraction du Ni(II) en fonction du pH, [Ni ²⁺] ₀ = 100ppm, [Cl ⁻]= 0.5 M, [TOA]= 0.1M /kérosène.....	48
Figure IV-3	Variation du log D en fonction de log [TOA] _T , [Co (II)] ₀ = 100ppm, [Cl ⁻] = 0.5 M, pH=5.6.....	49

Figure IV-4	Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du nickel (II), $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{HDEHP}] = 0.01\text{M}$ /kérosène.....	50
Figure IV-5	Variation du rendement d'extraction du Ni(II) en fonction du pH, $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 3\text{M}$, $[\text{HDEHP}] = 10^{-2}\text{M}$ / kérosène.....	51
Figure IV-6	Variation de log D en fonction de log $[\text{HDEHP}]_T$, $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 3\text{ M}$, pH= 6.62.....	52
Figure IV-7	Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du nickel (II), $[\text{Ni(II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{TBP}] = 0.1\text{M}$ /kérosène.....	53
Figure IV-8	Variation du rendement d'extraction du Nickel (II) en fonction du pH, $[\text{Ni(II)}] = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5\text{M}$, $[\text{TBP}] = 0.1\text{M}$ / kérosène.....	54
Figure IV-9	Variation de log D en fonction de log $[\text{TBP}]_T$, $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5\text{ M}$, pH= 5.21.....	54
Figure IV-10	Variation du rendement d'extraction du Nickel (II) en fonction du rapport HDEHP/ TBP, $[\text{HCl}] = 0.5\text{ M}$, $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$	55
Figure IV-11	Variation du rendement d'extraction du nickel (II) en fonction de la concentration de HCl, $[\text{Ni (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{HDEHP}] / [\text{TBP}] = 4$	56
Figure IV-12	Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du cobalt (II), $[\text{Co}^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ /kérosène.....	58
Figure IV-13	Variation du rendement d'extraction en fonction du pH, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5\text{M}$, $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ / kerosene.....	59
Figure IV-14	Variation du log D en fonction de log $[\text{TOA}]_T$ $[\text{Co (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5\text{ M}$, pH=5.6.....	60

Figure IV-15	Influence de la concentration de HCl sur le rendement d'extraction du cobalt (II), $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[HDEHP] = 0.1\text{M}$ / kérosène.....	61
Figure IV-16	Variation du rendement d'extraction en fonction du pH, $[Co^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 1\text{M}$, $[HDEHP] = 0.1\text{M}$ / kerosene.....	62
Figure IV-17	Variation de $\log D$ en fonction de $\log [HDEHP]_T$, $[Co^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 1\text{M}$, $\text{pH} = 5.05$	63
Figure IV-18	Variation du rendement d'extraction du Cobalt (II) en fonction de $[HCl]$, $[Co^{2+}] = 100\text{ppm}$, $[TBP] = 0.1\text{M}$ / kérosène.....	64
Figure IV-19	Variation du rendement d'extraction de Co (II) en fonction du pH, $[Co^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 0.5\text{M}$, $[TBP] = 0.1\text{M}$ / kérosène.....	65
Figure IV-20	Variation de $\log D$ en fonction de $\log [TBP]_T$, $[Co^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 0.5\text{M}$, $\text{pH} = 5$	65
Figure IV-21	Variation du rendement d'extraction du Cobalt (II) en fonction du rapport HDEHP/ TBP, $[HCl] = 0.5\text{M}$, $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}$	66
Figure IV-22	Variation du rendement d'extraction du cobalt (II) en fonction de la concentration de HCl, $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[HDEHP] / [TBP] = 1$	67
Figure IV-23	Influence de la concentration de HCl sur l'extraction du cobalt et du nickel, $[Ni(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[Co(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[TOA] = 0.1\text{M}$ / kérosène.....	68
Figure IV-24	Variation du facteur de séparation en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	69
Figure V-1	Variation de la quantité du nickel (II) en fonction du temps - Phase d'alimentation : $[Ni(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[HCl] = 0.5\text{M}$. - Membrane : $[TOA] = 0.1\text{M}$ / kérosène. - Phase de réception : $[HCl] = 3\text{M}$.	72

Figure V-2	Représentation schématique des mécanismes de transport du Ni (II).....	73 74
Figure V-3	Variation de la quantité du cobalt (II) en fonction du temps - Phase d'alimentation: $[\text{Co (II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{HCl}] = 0.5\text{M}$. - Membrane : $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ / kérosène. - Phase de réception : $[\text{HCl}] = 3\text{M}$.	75
Figure V-4	Représentation schématique des mécanismes de transport du Co (II).....	78
Figure V-5	Variation de la quantité du nickel (II) en fonction du temps - Phase d'alimentation: $[\text{Ni (II)}]_0 = 6.42\text{ ppm}$, $[\text{HCl}] = 0.5\text{M}$ - Membrane: $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ / kérosène. - Phase de réception: $[\text{HCl}] = 3\text{M}$.	
Figure V-6	Variation de la quantité du Cobalt(II) en fonction du temps - Phase d'alimentation: $[\text{Co(II)}]_0 = 12.3\text{ppm}$, $[\text{HCl}] = 0.5\text{M}$. - Membrane: $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$ / kérosène. - Phase de réception: $[\text{HCl}] = 3\text{M}$.	79