

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET DE GENIE DES PROCÉDES



MEMOIRE

pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

Présenté par : Nadia BENAOUAG

En Génie des procédés

Spécialité : Energétique des procédés

Thème

**Etude et modélisation de l'extraction  
liquide-liquide du cuivre et du zinc à  
partir d'une solution aqueuse**

Soutenu le 02/07/2008, devant le jury composé de :

M<sup>me</sup> F. BENTAHAR,

Professeur, USTHB

Président

M<sup>me</sup> Z. BENDJAMA,

Professeur, USTHB

Directeur de thèse

M<sup>me</sup> N. LALAOUI,

Maître de Conférence, USTHB

Examinatrice

M<sup>r</sup> Y.K. BENKAHLA,

Maître de Conférence, USTHB

Examinateur

M<sup>r</sup> T. BERRAMA,

Chargé de Cours, USTHB

Invité

# Remerciements

Ce modeste travail a été réalisé au laboratoire de Génie des Procédés et Environnement, sous la direction de Madame Z. BENDJAMA Professeur à l'USTHB. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, sans oublier les conseils et les encouragements qu'elle m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur T. BERRAMA, Docteur à l'USTHB., pour m'avoir guidé et soutenu durant ce travail.

Je suis très honorée que Madame F. BENTAHAR, Professeur à l'USTHB, ait accepté de présider ce jury. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

J'exprime mes profonds remerciements à Madame N. LALAOUI, Maître de conférence à USTHB, et Monsieur K.Y. BENKAHLA, Maître de conférence à USTHB, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à Madame BETTACHE, Monsieur BELAYED et particulièrement Younes de la police scientifique, Madame BENDOUCHE du CRD, et Monsieur MECHTAOUI du laboratoire de SEAL Kouba, pour leurs contributions aux analyses.

Je remercie Monsieur AROUS et Monsieur LABSI de m'avoir aidé.

Ma profonde reconnaissance va à Madame KAOUA qui a toujours un mot gentil pour nous encourager, sans oublier notre ingénieur de labo Akila.

Enfin, je ne saurais terminer, sans oublier de remercier toute ma famille, mes amis et toute personne qui m'a aidé et encouragé tout le long de ce travail.

## Résumés

Le but de ce travail est la récupération de deux métaux : zinc et cuivre à partir de solutions aqueuses par extraction liquide-liquide et la modélisation des paramètres gouvernant cette opération.

Pour chacun des deux métaux, l'étude a été menée dans deux milieux différents : sulfaté et chloré et deux extractants ont été essayés : le tributyl phosphore (TBP) et l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (D2HPA), le n-heptane est utilisé comme diluant.

Différents paramètres opératoires peuvent influencer l'extraction, il s'agit du pH de la solution aqueuse initiale, la concentration initiale des métaux, le type et la concentration de l'extractant (DEHPA et TBP) et la vitesse d'agitation. Le plan d'expérience a permis de modéliser l'effet de ces paramètres sur le rendement de l'extraction. Deux modèles ont été obtenus, l'un pour le cuivre et le deuxième pour le zinc, ils permettent de mettre en évidence l'influence mutuelle de ces paramètres sur le rendement d'extraction. Ce modèle montre que les différents paramètres n'ont pas la même influence sur l'extraction.

Enfin pour une proposition d'un schéma de procédé, la desextraction de ces métaux a été réalisée.

---

The goal of this work is the recovery of two metals: zinc and copper starting from aqueous solutions by extraction liquid-liquid and the modelling of the parameters controlling this operation.

For each of two metals, the study was undertaken in two mediums: sulphated and chlorinated and two extractant were tested: the tributyl of phosphorus (TBP) and the acid di(2-éthylhexyl) phosphoric (D2HPA), N-heptane is used as diluents.

Various operational parameters can influence the extraction; it acts of the pH of the initial aqueous solution, the initial concentration of metals, the type and the concentration of extractant (DEHPA and TBP) and the stirring velocity. The experimental design made it possible to model the effect of these parameters on the output of the extraction. Two models were obtained, one for copper and the second for zinc, they allow the influence of these parameters on the output of extraction. This model shows that the various parameters do not have the same influence on the extraction.

Finally for a flow sheet, the desextraction of these metals was carried out. The output obtained is encouraging.

## SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

### Chapitre I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I.1 Généralités sur l'extraction liquide-liquide</b>	<b>3</b>
I.1.1. Principes	3
I.1.2. Définitions	3
I.1.3. Paramètres d'extraction	4
I.1.4. Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide	5
I.1.5. Phénomène de Synergie	7
<b>I.2. Généralités sur la chimie des extractants</b>	<b>7</b>
I.2.1. Classification des extractants organophosphorés	8
I.2.2. Description de l'acide Acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (DEHPA)	9
I.2.3. Représentation de l'ester Tributylphosphate (TBP)	11
I.2.4. Desextraction	12
<b>I.3 Généralités sur le cuivre et le zinc</b>	<b>13</b>
I.3.1. le cuivre et ses composés	13
I.3.2. le zinc et ses composés	15
<b>I.4 Travaux antérieurs traitant de l'extraction liquide-liquide des métaux</b>	<b>17</b>
<b>I.5. Généralités sur la méthode des plans d'expériences</b>	<b>22</b>

### Chapitre II ETUDE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU ZINC ET DU CUIVRE

<b>II.1. Introduction</b>	<b>26</b>
<b>II.2. Matériels et méthodes</b>	<b>26</b>
<b>II.3. Présentation des résultats expérimentaux et discussion</b>	<b>28</b>

II.3.1. Recherche du temps d'équilibre	28
II.3.2. Recherche des conditions d'extraction du cuivre et du zinc	29
<b>II.4. Essais de desextraction du cuivre et du zinc</b>	<b>35</b>
<b>II.5. conclusion</b>	<b>36</b>

**Chapitre III MODELISATION DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU  
CUIVRE ET DU ZINC PAR LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES**

<b>III.1 Introduction</b>	<b>38</b>
<b>III.2. Planification des résultats des essais expérimentaux</b>	<b>38</b>
<b>III.3 Modèles établis</b>	<b>40</b>
<b>III.4. Simplification des modèles établis</b>	<b>41</b>
<b>III.5. Vérification de la validité des modèles simplifiés</b>	<b>44</b>
<b>III.6. Exploitation des modèles simplifiés</b>	<b>46</b>
III.6.1. courbes iso-rendement	46
III.6.2. Présentation des résultats et discussion	47
<b>III.7. Synthèse et conclusion</b>	<b>56</b>
<b>III.7. Conclusion générale</b>	<b>59</b>
Références bibliographiques	61
annexes	64

### Liste des abréviations

aq	: Phase aqueuse
$A_0$	: Coefficient du polynôme représentant la moyenne des réponses
$A_i$	: Coefficient du paramètre $i$ ( $i=1, 2, 3, \dots, k$ )
$A_{12\dots(k-3)(k-2)(k-1)k}$	: Coefficient représentant l'effet d'interaction de $k$ paramètres
$(A_i)^2$	: Variance d'interaction des coefficients d'ordre 4 et 5
$C_0$	: concentration initiale du polluant
$C_{ext}$	: concentration initiale de l'extractant
DEHPA-D2HPA	: Acides di (2-éthylhexyl) phosphorique
E	: Coefficient de distribution
EDTA	: Ethylène diamine tétra acétique acide
HA	: acides faibles
HR	: Acide phosphorique sous la forme monomère
$H_2R_2$	: Acide phosphorique sous la forme dimérique
$K_{ext}$	: Constante d'extraction
M	: Métal
N	: nombre de variances
org	: Phase organique
O/A (%)	: Rapport volumique de la phase organique sur la phase aqueuse
R (%)	: Rendement
$R_{ext}$ (%)	: Rendement d'extraction
$R_{desext}$ (%)	: Rendement de desextraction
TBP	: Tributylphosphate
$V_{aq}$ (ml)	: Volume de la phase aqueuse
$V_{org}$ (ml)	: Volume de la phase organique
V/O (%)	: Pourcentage du volume en phase organique
$V_i$	: Valeur réelle du paramètre « $i$ »
$\overline{V_i}$	: Valeur réelle moyenne des deux bornes du paramètre « $i$ »
$\Delta V_i$	: Ecart moyen entre les deux niveaux du paramètre « $i$ »
$X_i$	: Variable réduite du paramètre $i$ ( $i=1, 2, 3, \dots, k$ )
$X^-$	: Anion lié avec le métal
Y	: Réponse du phénomène étudié

## INTRODUCTION

Il est aujourd'hui clair que la pollution engendrée par les métaux lourds sera un problème majeur pour le 21<sup>e</sup> siècle. La recherche scientifique sur ce type de métaux a pris une ampleur croissante avec une attention particulière portée sur les nuisances liées à la pollution qu'ils engendrent. Leur présence en quantité importante dans les eaux souterraines est essentiellement liée à l'expansion des activités industrielles, la prospection et l'exploitation des ressources naturelles, l'intensification de l'irrigation, la propagation des pratiques agricoles modernes,...etc. les risques encourus sont d'autant plus importants que les métaux ne sont pas biodégradables puisqu'ils constituent des particules élémentaires de la matière et que leur toxicité (à de très faibles concentration) pour toute forme de vie est directement liée à leur réactivité avec la matière vivante.

L'application des réglementations fixant les teneurs limites en métaux lourds dans les effluents liquides, a donné lieu au développement de diverses techniques physico-chimiques d'élimination. Toutefois leur application, pour un métal donné, n'est pas toujours possible car il faut tenir compte de la présence d'autres polluants métalliques et du coût dans le cas où ce dernier est élevé.

Selon le Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Les valeurs limites de rejets industriels sont :

N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
16	Cuivre total	mg/l	0,5	1
23	Zinc total	mg/l	3	5

Dans le cadre de cette recherche relative au traitement des eaux polluées par le cuivre et le zinc, nous envisageons d'appliquer le procédé d'extraction liquide-liquide. Ce choix a été motivé par la simplicité, la rapidité, l'efficacité et la mise en œuvre relativement facile de cette méthode de traitement.

Le présent mémoire comporte trois chapitres. Réserve à la revue bibliographique, le premier chapitre présente des généralités sur l'extraction par solvant, ainsi que sur le cuivre, le zinc et leurs sels ; la synthèse de quelques travaux antérieurs et des notions élémentaires sur la méthode des plans d'expériences ont aussi été présentées. L'étape qui suit (chapitre II) sera consacrée à la recherche des conditions optimales de l'extraction du cuivre et du zinc en milieu sulfate et chlorure. Quant au dernier chapitre, il fera l'objet de la modélisation de l'extraction simultanée du cuivre et du zinc par un plan factoriel à deux niveaux. Par ailleurs, en utilisant les courbes iso-réponses, nous tenterons de localiser dans le domaine étudié la zone où le rendement est optimal. Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion englobant les principaux résultats et les perspectives futures.

## I.1 Généralités sur l'extraction liquide-liquide

### I.1.1 Principes

L'extraction par solvant consiste à mettre en présence d'une solution riche en soluté un solvant S', immiscible à la première phase, pour faire transférer ce soluté de la première phase à la deuxième.

L'immiscibilité des deux solutions se ramène, en général, à celle des deux solvants mis en jeu. D'une manière générale, l'un de ces solvants est l'eau (la solution initiale est ainsi une solution aqueuse), tandis que l'autre est un solvant organique immiscible à l'eau (ce qui signifie que les solubilités réciproques des deux solvants l'un dans l'autre, sont suffisamment faibles).

Les principaux solvants organiques immiscibles à l'eau, sont regroupés dans le tableau I.1 :

Tableau I.1: principaux solvant organiques faiblement miscibles à l'eau [1].

Caractéristiques solvant	Masse volumique (g cm <sup>-3</sup> )	Constante diélectrique $\epsilon$	solubilité dans l'eau (g/l d'eau)
n-hexane	0,66	1,9	0,15
n-héptane	0,68	1,9	0,05
cyclohexane	0,78	2,0	0,1
Benzène	0,89	2,3	1,8
Toluène	0,86	2,4	0,5
Mésitylène	0,86	2,0	<0,1

Le transfert du soluté d'une phase liquide à l'autre met en jeu des réactions d'extraction qui permettent l'établissement d'un équilibre de distribution liquide-liquide. Cet établissement requiert une vitesse de transfert suffisamment élevée. De ce point de vue, un accroissement du rapport de l'aire de l'interface de contact entre les deux phases au volume de celles-ci étant un facteur favorable, il convient donc, pour réaliser ce transfert chimique de former par agitation un mélange (hétérogène) des deux phases liquides aussi intime que possible. Cette première étape dite de mélange est, ensuite, suivie une fois l'équilibre de distribution pratiquement établi, d'une étape de décantation des deux phases (par repos naturel ou centrifugation) afin de les retrouver distinctes avec l'interface minimale, ce qui permettra d'en faire la séparation physique.

A l'équilibre, on aura deux phases : la phase aqueuse ou raffinat, la phase organique ou extrait.

L'extraction d'une espèce A, est souvent suivie de sa désextraction, qui régénère la phase d'extraction et permet de la réutiliser pour une nouvelle extraction [1].

### I.1.2 Définitions

Il est indispensable de définir certaines dénominations des composants de la phase organique ainsi que les grandeurs usuelles rencontrées.

### *1-Extractant*

Tout comme le solvant, l'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique un composé organo-soluble.

Cependant, ses propriétés physiques ne l'autorisent pas à former avec la phase aqueuse une seconde phase continue non miscible.

Les caractéristiques d'un bon extractant sont [2]:

- ❖ Etre peu coûteux
- ❖ Avoir une faible solubilité dans la phase aqueuse
- ❖ Ne pas former d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse
- ❖ Présenter une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu
- ❖ Disposer d'une grande capacité de chargement du métal
- ❖ Avoir une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques

### *2-Diluant*

Le diluant est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a le grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse.

On l'emploie généralement pour solubiliser l'extractant, et surtout pour stabiliser les propriétés physico chimiques de la phase organique (viscosité, densité) [3].

Bien évidemment, des critères d'ordre économique (disponibilité et coût) et technique (bonne solubilité, faible volatilité, faible tension superficielle,...) entrent en jeu dans le choix du diluant

### *3 -Modifiant*

L'addition d'un modifiant sert à éviter la formation d'une 3<sup>ème</sup> phase, et les tendances à l'émulsion souvent rencontrée en pratique. Les principaux modifiants utilisés sont en général des alcools tels que le 2-éthylhexanol, le isodécanol et le n-nonyl phénol.

Comme les extractants et les diluants, les modifiants doivent être [3] :

- ❖ Très solubles dans la phase organique.
- ❖ Insolubles dans la phase aqueuse.
- ❖ Peu coûteux et disponibles

#### **I.1.3-Paramètres d'extraction**

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce par un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de distribution « E », sur le plan pratique, la notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction « R ».

1- Coefficient de distribution E [4]

La mise en contact par brassage d'une phase organique (extractant + diluant) et d'une phase aqueuse contenant un soluté, permet à ce dernier de se distribuer entre les deux phases jusqu'à ce que les potentiels chimiques s'égalisent entre eux.

Cette distribution est mesurée par un coefficient de distribution qui est donné par la relation suivante :

$$E = \frac{C_{Maq}}{C_{Morg}} = \frac{(m_i - m_f)}{m_f} \times (V_{aq}/V_{org}) \dots\dots\dots (I.1)$$

Avec :  $C_M = \sum n_j C_j \dots\dots\dots (I.2)$

Où

$C_{M\ aq}$  et  $C_{M\ org}$  sont les concentrations globales de l'élément métallique « M » dans la phases aqueuse et organique, respectivement.

J représente une des formes chimiques de M,  $C_j$  sa concentration,  $n_j$  coefficient stoechiométrique,  $m_i$  et  $m_f$  étant les masses initiale et finale du métal.

Le coefficient de distribution « E » dépend de la température, les rapports des volumes  $V_{aq}/V_{org}$ , la concentration de l'extractant, le pH, la teneur initiale en métal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du métal dans les deux phases.

2- Rendement R [4]

Le rendement d'une extraction « R » est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume ( $V_{aq}$ ) de solution aqueuse, qui est passé dans un volume ( $V_{org}$ ) de solution organique.

$$R = (m_i - m_f) / m_i = \frac{C_{Morg} \times V_{org}}{C_{Maq} \times V_{aq} + C_{Morg} \times V_{org}} \times 100 \dots\dots\dots (I.3)$$

La relation entre E et R s'écrit:

$$E = (R/100) \times (m_i / m_f) (V_{aq} / V_{org}) \dots\dots\dots (I.4)$$

**I.1.4. Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide**

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 : l'échange d'anions, l'échange de cations, la solvataion et la chélation. Toutefois, une cinquième catégorie appelée extraction par substitution existe mais elle est peu utilisée.

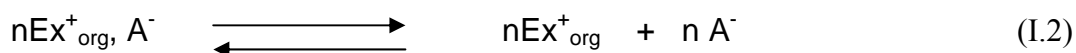
### 1-Extraction par échange d'anions

L'extraction d'un métal par un sel d'ammonium nécessite :

D'une part, que le métal soit susceptible de former des espèces anioniques avec l'anion minéral X du type :



Et, d'autre part, que le solvant ou l'extractant soit susceptible d'échanger des anions selon la réaction :



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont des cations ammoniums, arsoniums et phosphoniums substitués. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [5].

### 2-Extraction par échange de cations

L'extractant est un acide organique AH, doté d'une acidité suffisante. Il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres protons selon la réaction :



Avec :

$$\text{Log } E = \text{Log } (K) + m \text{ Log } (AH) + m \text{ pH} \dots\dots\dots(I.5)$$

Le métal sera d'autant mieux extrait que le pH sera élevé et la concentration en extractant est grande.

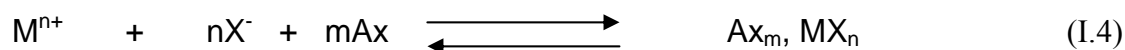
Les extractants les plus couramment utilisés sont les acides organophosphoriques, carboxyliques et sulfoniques. [6, 7]

### 3-Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore, susceptible d'engager un doublet électronique dans la liaison de coordination avec certains atomes métalliques [4]

Un tel composé possède en général des propriétés extractives vis-à-vis des sels métalliques neutres. Il peut être utilisé pur ou dilué dans un solvant organique inerte.

Si l'on note A le composé organique extractant,  $M^{n+}$  l'ion métallique à extraire et X l'anion qui lui est associé en phase aqueuse, l'équilibre d'extraction s'écrit de la façon suivante :



L'extraction sera d'autant plus forte que la concentration en extractant A sera élevée. De même, en chargeant la phase aqueuse en ion  $X^-$  sous forme d'acide ou de sel non extractible, on favorise l'extraction. Ce phénomène est appelé relargage [4].

#### *4-Extraction par chélation*

Dans ce cas de l'extraction par chélation, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

Si le nombre de coordination de métal à extraire est le double de sa charge, ce dernier forme avec l'extractant un complexe très stable anhydre et organo-soluble donc très extractible.

Comme pour l'extraction par échange de cations, l'extraction par chélation sera favorisée en milieu très acide, ce qui permettra une réextraction facile du métal. [1].

#### *Extraction par substitution*

Développée par Gindin et al [8], ce type d'extraction consiste à substituer un métal N se trouvant dans la phase organique par un autre métal M présent initialement en phase aqueuse.

### **I.1.5- Phénomène de Synergie**

C'est le cas où deux agents d'extraction différents interviennent simultanément dans l'extraction du soluté, la distribution obtenue est caractérisée par un coefficient de distribution global correspondant à la somme des coefficients de distribution relatifs à chacun des deux extractants indépendamment (puisque la concentration globale de la substance extraite est la somme des concentrations des espèces distinctes obtenue avec chacun des deux réactifs d'extraction). Cependant, il arrive que l'extraction obtenue soit exaltée par rapport à ce que la règle d'additivité des effets prévoit ; on parle alors de synergie des actions des deux réactifs mis en jeu ensemble. Ce phénomène s'explique par l'intervention de nouvelles espèces extractibles associant les deux agents d'extraction, espèces beaucoup plus favorables à l'extraction que celles obtenues avec les réactifs utilisés séparément. [1].

Soient  $E_{Ex1}$  et  $E_{Ex2}$  les coefficients de distribution d'un métal donné dans certaines conditions par les extractants  $Ex_1$  et  $Ex_2$ , il arrive que le coefficient de distribution obtenu par le mélange des extractants  $Ex_1$  et  $Ex_2$  dans les mêmes conditions,  $E_{X1} = (Ex_1 + Ex_2)$  soit supérieur à la somme  $E_{Ex1} + E_{Ex2}$  : C'est ce qu'on appelle phénomène de synergie.

Si  $E_{XT} (Ex_1 + Ex_2)$  est inférieur à  $E_{Ex1} + E_{Ex2}$ , on parlera dans ce cas de synergie négative ou phénomène antagoniste.

### **I.2. Généralités sur la chimie des extractants**

Les organophosphorés sont les extractants de métaux à l'échelle industrielle. Ils connaissent aujourd'hui un développement spectaculaire.

La recherche d'agents extractants efficaces, nécessite une connaissance approfondie des complexes qui peuvent se former en solution entre ces ligands et les ions, tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique [9].

### I.2.1. Classification des extractants organophosphorés

Les principaux extractants organophosphorés sont donnés dans le tableau I.2 et I.3 :

#### 1. Extractants acides

Tableau I.2 : Classification des Extractants organophosphorés acides [1]

classe	Nom chimique	Abréviation	utilisation
Acides phosphoriques	Acide di (2-éthylhexyl) phosphorique	D2HPA	Uranium avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	Acide (di-p-octylphosphorique)	O.P.P.A	U de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
	-Acide (mono-2-éthyl phosphorique)	M2EHPA	Co/Ni,Zn, Be,Cu,In, Terre rare
Acides phosphonique	-Acide (2-éthylhexyl phosphoniquemono-2-éthylhexyl ester)	PC-88A SME 418 (RD577) P-507	Co/Ni, Terre rare, Zn Ag Ge, Mo, Nb, Ti
Acides phosphiniques	Acide (di-2,4,4-triméthyl pentyl phosphinique )	Cryanex 272	Co/Ni, Terre rare
	Acide(di-éthylhexyl phosphinique)	P-229	

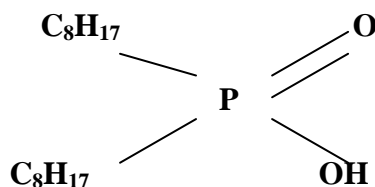
#### 2. Extractants solvatants

Tableau I.3: Classification des Extractants organophosphorés solvatants [1]

classe	Nom chimique	Abréviation	utilisation
1-Ester phosphorique	Tributylphosphate	TBP	U, Zn/Hf, Fe
2-Ester phosphonique	di-buyyl butyl phosphate	DBBP	Terre rare Th

### I.2.2. Description de l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (DEHPA)

Le DEHPA est un liquide visqueux, incolore, légèrement soluble dans l'eau et plus soluble dans l'éther, les alcools, le toluène, le sulfure de carbone et les hydrocarbures [10]. Sa formule développée est :



#### 1-Propriétés physico-chimiques du DEHPA

Les principales propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau I.4 :

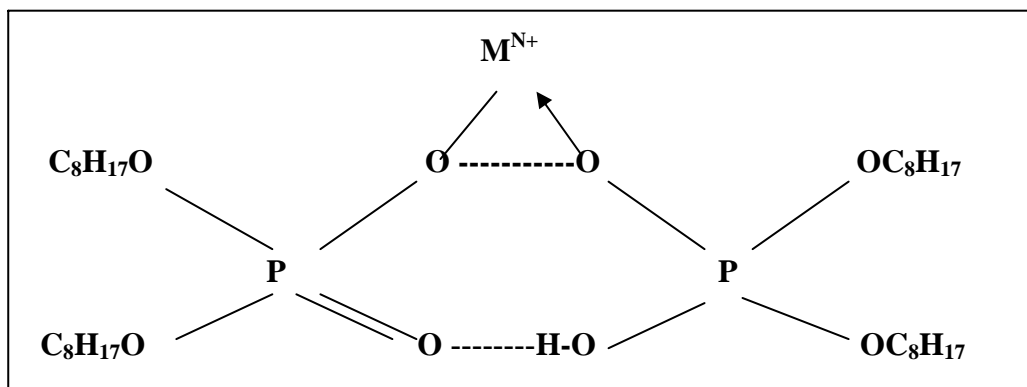
Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques du DEHPA [10].

Masse moléculaire (g/mol)	322,43
Molarité (M)	2,89
Densité relative à 25°C	0,977
Température d'ébullition (°C)	155
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) à 25°C	0,967
Viscosité dynamique (Poise) à 20°C	0,56
Point de flash (°C)	171
Solubilité du D2HPA dans l'eau (% mas) à 20°C	0,01
Solubilité de l'eau dans D2HPA (% mas) à 20°C	2,4

#### 2-Propriétés extractives du DEHPA

L'échange ionique est le mode d'action principal du DEHPA au cours de l'extraction. Le proton porté par le groupement P-O-H est très mobile ; il est généralement échangé par les cations à extraire. L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle P=O assure également la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation conformément au schéma de la figure I.1 :

Figure I.1: Structure du complexe formé lors de l'extraction par le DEHPA[10]



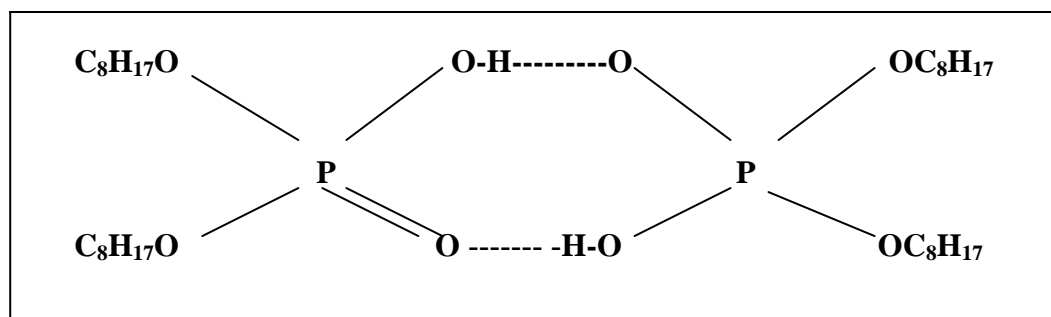
Le mécanisme d'extraction par le DEHPA, et la nature des complexes métalliques formés, dépendent de plusieurs paramètres tels que la concentration métallique, la nature du solvant organique, l'acidité de la phase aqueuse et le type de cations extraits.

Dans l'extraction des ions métalliques, le DEHPA sous forme monomère est beaucoup moins actif que sous forme dimère [10].

### 3-Comportement du DEHPA dans les solvants

Le comportement du DEHPA dépend de la polarité du liquide environnant [11]. Ainsi, dans les solvants non polaires, le DEHPA est, généralement présent sous forme d'un dimère:

Figure I.2: Structure dimérique du DEHPA[11]

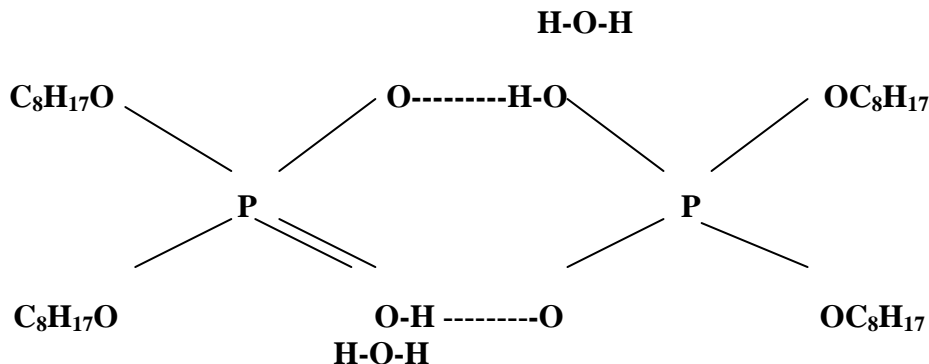


Le degré de polymérisation peut devenir plus important dans certains milieux à très faible polarité, tel l'octane, mais il excède rarement celui du tétramère. Il augmente aussi avec la concentration du DEHPA et la température.

Dans les solvants polaires, tels que les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du DEHPA, s'opposent à l'association des molécules de ce dernier, se trouvant alors sous forme de monomère.

Par ailleurs, le DEHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu aqueux ; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [12]. L'analyse par spectroscopie infrarouge a montré d'une part que les interactions du DEHPA avec l'eau engendrent la formation d'un dihydrate où les molécules d'eau sont

coordonnées simultanément par leurs protons aux deux atomes d'oxygène de chaque groupe P(O)P. D'autre part, comme indiqué ci-dessous, l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ne forme pas de liaisons hydrogènes avec les protons des molécules d'acide.



Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2HPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [12].

Les acides se lient généralement par des liaisons hydrogènes, soit, indirectement aux molécules d'eau liées déjà au DEHPA pour des concentration d'acide de 6M approximativement, soit directement aux molécules du DEHPA pour des concentrations supérieures à 8M.

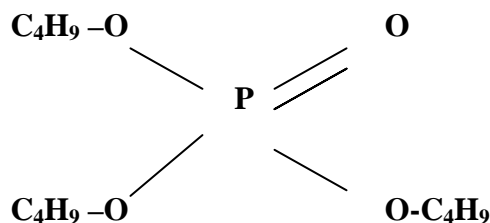
Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du DEHPA varie de manière significative avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions.

#### Application du DEHPA

La première utilisation du DEHPA date de l'année 1955 [13]. Il a été employé comme le premier extractant de l'uranium à partir de ses minerais. L'emploi de cet extractant à l'échelle industrielle n'a pas cessé de s'accroître durant ces dernières années. Ainsi, au début des années 1970, le laboratoire ORNL (Oak Ridge National Laboratory), a développé un nouveau procédé de récupération de l'uranium à partir de l'acide o-phosphorique en utilisant le mélange DEHPA-TOPO. Ce procédé a été exploité ultérieurement (1978) par les usines Free Port Minerals en Louisiane et Wyoming Minerals en Floride [14]. Un essor plus important a vu le jour dans d'autres domaines d'application durant les années quatre vingt.

#### I.2.3. Représentation de l'ester tributylphosphate (TBP)

Le tributylphosphate (TBP).est un liquide inodore, sans couleur à jaune pale dans l'aspect, c'est un ester d'acide orthophosphorique, dont la formule développée est [15]



*Propriétés physico-chimiques du TBP*

Le tributyl phosphate est largement utilisé dans la purification des métaux bivalents, et trivalents ou autre, grâce à sa solubilité mutuelle avec les solutions aqueuses et à sa sélectivité relativement élevée. Le TBP pur a une viscosité relativement élevée et une densité similaire aux densités des solutions aqueuses. Les principales propriétés physico-chimiques du TBP sont groupées dans le tableau I.5. :

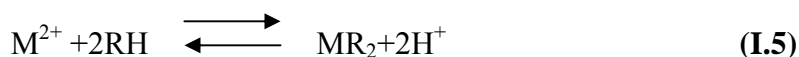
Tableau I.5: Propriétés physico-chimiques du TBP [16]

Masse moléculaire	266,32
Formule	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>3</sub> PO
Densité à 20°C	0,973
Viscosité en ml poise à 20°C	33,20
Solubilité dans l'eau g/l à 20°C	0,30

*Propriétés extractives du TBP*

Le tributyl phosphate est un agent solvatant cationique, il forme des complexes hydrophobes stables avec quelques métaux ; ces complexes sont solubles dans des dissolvants organiques.

Le mécanisme d'action de ce solvant est le suivant :



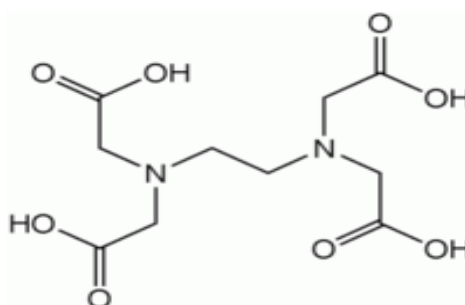
**I.2.4. Desextraction**

Après avoir réalisé l'opération d'extraction, la phase organique chargée par le métal, passe à une étape dans laquelle ce métal est déséxtrait en utilisant une solution aqueuse de déséxtraction, le solvant ainsi purifié peut être recyclé directement vers une autre étape d'extraction.

Pour la déséxtraction nous utiliserons l'acide éthylène-diamine-tétracétique (EDTA).

*1. Représentation de l'EDTA l'acide éthylénique tétracétique*

Ce tétra-acide est un agent chélatant (ou complexant) qui forme des complexes métalliques très stables. Sa formule développée est :



## 2. Propriétés physico-chimiques de l'EDTA

Les principales propriétés physico-chimiques de l'EDTA sont regroupées dans le tableau I-6:

Tableau I.6: Propriétés physico-chimiques de l'EDTA [15]

Masse molaire	292,25
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0,86
Point de fusion (°C)	237-245
Solubilité dans l'eau (g/l) à (20°C)	100

## 3. Propriétés extractives de l'EDTA

L'EDTA est un agent de chélation ; sa formule chimique est :  $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ . Cet acide aminé est souvent utilisé pour séquestrer les ions divalents et trivalents ; il forme des complexes particulièrement forts avec Mg(II), Cu(II), Fe(III), Co(III). [17].

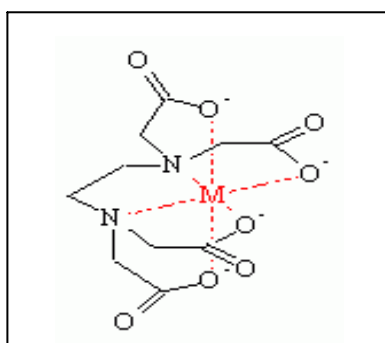


Figure II.4 : Structure du complexe formé lors de l'extraction par l'EDTA [15]

## I.3 Généralités sur le cuivre et le zinc

### I.3.1 le cuivre et ses composés

Le cuivre est un des métaux les plus anciennement connu. A l'état natif, il existe en petites quantités. Il est extrait de différents minerais (oxyde, carbonate, sulfate).

Du point de vue importance, il est le deuxième parmi les métaux non ferreux à être consommé ; C'est un métal rouge orangé, brillant, noble, peu oxydable. Le cuivre est, comme le fer, un élément indispensable à de nombreux processus vitaux. Il est le coenzyme de nombreuses métalloprotéines comme l'acide ascorbique oxydase et la tyrosinase, mais son rôle principal est la stimulation de la synthèse de l'hémoglobine. L'organisme d'un nourrisson possède trois fois plus de cuivre qu'un adulte, d'où son importance pour le métabolisme. Ce rôle biologique du cuivre est probablement dû à la solidité des chélates qu'il forme avec les substances biologiques actives et ses propriétés catalytiques intrinsèques [18].

### I.3.1.1 Propriétés physico-chimiques du cuivre

Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau I.6 :

Tableau I.6 : propriétés physico-chimiques du cuivre. [19]

Propriétés	valeurs
Nombre atomique	29
Masse atomique	63,546
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	8,96
Point de fusion (°C)	1083
Point d'ébullition (°C)	2595
Rayon atomique (Å)	1,57
Tension de surface (dynes/cm) à 1150 °C	1104

### I.3.1.2 Composés du cuivre et leurs utilisations

Le cuivre est moins utilisé sous forme de sel que sous forme métallique. Le métal à l'état pur présente des propriétés de catalyseur mises à profit par certaines industries, la pétrochimie notamment.

#### a. Sulfate de cuivre

Le plus employé des sels de cuivre est le sulfate, qui est à la base de la bouillie bordelaise, dans laquelle l'acidité du sulfate est neutralisée par de la chaux. Ce produit est employé en agriculture et en viticulture.

Il semble que l'effet du cuivre soit non seulement fongicide, mais aussi nécessaire à la croissance de nombreuses plantes. Cela est mis en évidence par le fait que des sols stériles, par suite de carence en cuivre, ont pu être mis en production par l'addition d'engrais contenant du cuivre. Les carences en cuivre peuvent également se traduire dans les prés, par le dépérissement des animaux qui y pâturent. L'addition de quelques kilogrammes de sulfate de cuivre à l'hectare y remédie parfaitement. [19].

Les principales propriétés physico-chimiques des sulfates de cuivre sont regroupées dans le tableau I.7 :

Tableau I.7 : propriétés physico-chimiques des sulfates de cuivre [19].

Sulfate de cuivre	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub>
Caractéristiques		
Apparence	Solide cristallin bleu	Poudre gris-blanche
Masse molaire (g/mole)	249,7	159,6
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2,284	2,284
Hydrosolubilité (g/100 ml à (0°C)	31,6	31,6

### b. Chlorure de cuivre

Le chlorure cuivreux ( $\text{CuCl}$ ) est utilisé dans la fabrication des lasers par une décharge de 20000V dans un tube sous vide où il est introduit préalablement à la température de  $200^{\circ}\text{C}$ . [20].

Les principales propriétés physico-chimiques des chlorures cuivre sont regroupées dans le tableau I.8 :

Tableau I.8 : propriétés physico-chimiques des chlorures cuivre [18].

Chlorures de cuivre		$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2$
propriétés			
masse molaire (g/mole)		170,48	134,45
Masse volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		3,386	3,386
Solubilité (g/100 ml)	dans l'eau à ( $0^{\circ}\text{C}$ ) à ( $25^{\circ}\text{C}$ )	70,6	75,7
	dans le méthanol à ( $15^{\circ}\text{C}$ )	68	68
	dans l'éthanol à ( $15^{\circ}\text{C}$ )	53	53

### I.3.2 le zinc et ses composées

Le zinc est un élément chimique métallique blanc bleuâtre ; bien qu'il soit de grande consommation, il est peu connu. Le zinc est cité pour la première fois sous sa dénomination actuelle par Paracelse dans son traité *De re metallurgica*, au début du XVI<sup>e</sup> siècle.

Son exploitation industrielle a commencé en Angleterre en 1740. La production mondiale augmente lentement et dépasse actuellement 6 millions de tonne. Les principaux pays producteurs étant par ordre décroissant : l'U.R.S.S., le Japon, le Canada, les Etat-Unis, l'Australie, la France, la Communauté Belgique – Luxembourg et la Pologne.

#### I.3.2.1 Propriétés physico-chimiques du zinc

Les principales propriétés physico-chimiques du zinc sont regroupées dans le tableau I.9 :

Tableau I.9 : Principales propriétés physiques du zinc [18]

Propriétés	valeurs
Masse atomique (g/mole)	65,38
Masse volumique ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	7133
Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	419,5
Température d'ébullition ( $^{\circ}\text{C}$ )	907

### I.3.2.2 Les composés du zinc

Les composés du zinc ayant une importance industrielle sont l'oxyde, le chlorure, le sulfure et le sulfate.

#### a. Chlorure de zinc

Il est préparé par dissolution du métal ou de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique. On emploie pour cela des déchets de la galvanisation. Ce sel est très soluble dans l'eau : à 25°C, 100g de solution en contiennent 81.1 g. le sel anhydre est très hygroscopique. Ces sels sont principalement utilisés comme flux de galvanisation, comme composant de l'électrolyte des piles sèches type Leclanché, pour le traitement des bois et comme matière première en chimie organique. [19]

Les principales propriétés physico-chimiques des chlorures zinc sont regroupées dans le tableau I.10 :

Tableau I.10 : Principales propriétés physiques des chlorures zinc [19]

Formule chimique	ZnCl <sub>2</sub> (anhydres)
Masse molaire (g/mole)	134,45 (anhydres)
Apparence	Solide blanc
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	2.91*10 <sup>3</sup> , solide
Solubilité dans l'eau (g/100 ml (25°C))	432
Solubilité dans l'éthanol (g/100 ml (12.5°C))	100

#### b. Sulfate de zinc

Il est fabriqué par attaque de minerais grillés ou d'oxydes à l'acide sulfurique. Après neutralisation et purification, il est cristallisé par évaporation. Ce sel existe sous forme anhydre ou cristallisé avec 7, 6 ou 1 molécule d'eau. On l'utilise dans la fabrication de la viscose.

Les applications du zinc métal se divisent en quatre groupes principaux : protection des aciers, fonderie, obtention d'alliages cuivreux et usages du zinc laminé.

Le zinc en poudre très fine peut être utilisé comme pigment dans les peintures antirouille.

Le film sec obtenu doit contenir 92 % du zinc ; le liant peut être organique ou inorganique. Ces peintures sont utilisées pour la protection des gros ouvrages en acier (charpentes, ponts, coques de navires, etc..).

La protection cathodique est utilisée pour les coques de navire ou les conduites enterrées (pipeline, etc..). [19]

### I .4. Travaux antérieurs traitant de l'extraction liquide-liquide des métaux

Les récentes études effectuées dans le domaine de l'extraction liquide-liquide du cuivre et du zinc montrent l'importance de DEHPA comme agent d'extraction dans le traitement des minerais en vue de la récupération des métaux.

G. Owusu et al [20], ont étudié l'extraction sélective par le DEHPA du Zn-Cd-Co-Ni en milieu sulfate. La solution d'électrolyte utilisée contient:

- ❖ 83,2 g/l de Zn
- ❖ 52,8 g/l de Cd
- ❖ 0,1 g/l de Ni
- ❖ et 30 v/o DEHPA + 4v/o TBP dans SX-1 dans une cellule d'électrolyte avec une cathode en cadmium. L'équilibre est représenté par la réaction :



150ml de solution aqueuse est agité à 200 tr/min, le pH du mélange a été contrôlé de façon continue par rajout de NaOH à 50%, ou d'acide sulfurique à 30%. Il montre que l'extraction du cobalt et le cadmium à pH<3 est négligeable. Par contre le Zn est bien récupéré sans être contaminé par les autres métaux.

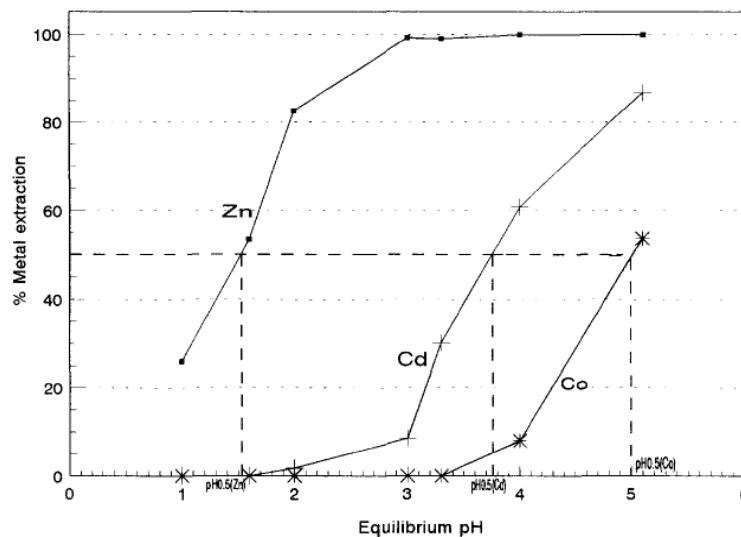


Figure I.1 : influence du pH sur l'extraction [20]

A pH situé entre 3 à 4.5 (figure I.1) l'extraction du cadmium devient significative, le cobalt et le nickel sont complètement récupérés dans l'extrait.

G. Owusu. et al [21], ont étudié la possibilité de séparer le cuivre du zinc dans une solution sulfatée, une série d'expériences a été effectuée avec une solution aqueuse contenant : 2 g/l de Cu, 2 g/l de Fe 173 g/l de Zn, 7,9 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 250 mg/l de Cd, et 15 mg/l de Co. La phase organique quant à elle contient du TBP dilué dans SX-1 avec un rapport volumique v/o égal à 3.

Les essais ont été réalisés avec une vitesse d'agitation de 200 tr/min pendant 10 min. L'équilibre est atteint au bout de 3 min. 97-98 % du cuivre présent dans les sulfates de zinc sont extrait.

C. Y. Chang. et al [22], ont étudié la séparation du zinc, calcium, cuivre, manganèse, cobalt et nickel en utilisant 10% DEHPA et 5% TBP dilué dans le kérosène.

La phase aqueuse contient 3 g/l de cobalt, 2 g/l de manganèse, 3 g/l de magnésium, 0,3 g/l de zinc, 0,1 g/l de cuivre et 0,5 g/l de calcium.

L'extraction à 1200tr/min a été réalisée dans une cellule d'acier inoxydable. L'évolution du rendement d'extraction des métaux à 23°C et à 40°C est représentée sur la figure I.2 (a et b).

Ils ont montré que l'extraction des sept éléments en fonction du pH suit l'ordre  $Zn^{+2} > Ca^{+2} > Mn^{+2} > Cu^{+2} > Co^{+2} > Mg^{+2}$ . Ils montrent que la séparation du manganèse du cobalt et du nickel est moins facile que celle du zinc et du calcium.

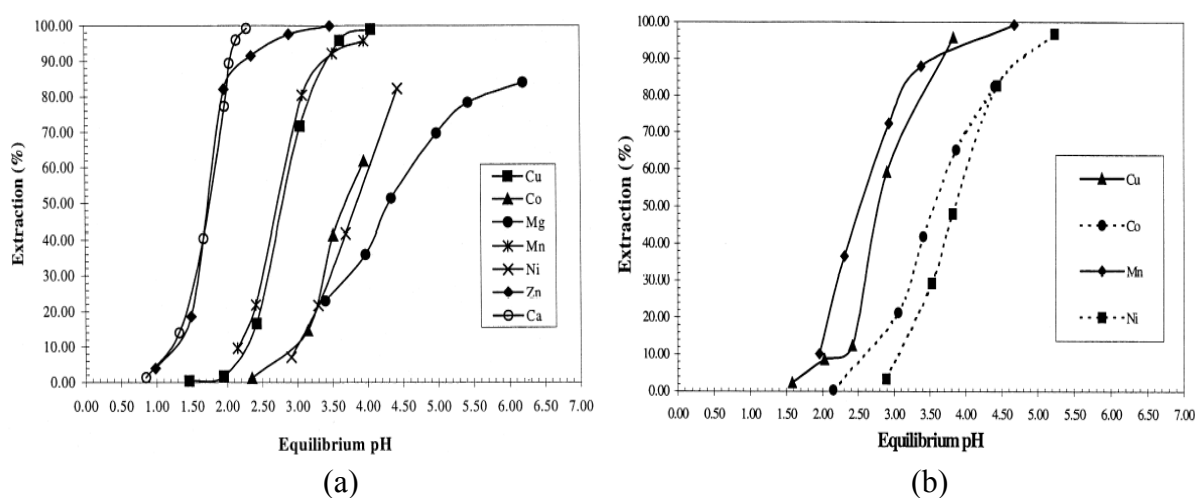


Figure I.2 : influence du pH sur l'extraction [22]

a :Extraction des sept éléments à 23°C

b :extraction des quatre éléments à 40°C

H. Taleb et al [23] ont étudié le comportement du nickel, cobalt, plomb et zinc lors de l'extraction liquide-liquide par le DEHPA. Ils se sont intéressés à l'étude de la variation de la structure des micelles inversées des métaux extraits.

Les valeurs moyennes de la distance entre les métaux et les complexes adjacents dans le système des micelles inversées à 300 K sont regroupées dans le tableau I.11 :

Système des micelles	Distance (nm)
Ni(DEHP) <sub>2</sub>	0,83±0,017
Co(DEHP) <sub>2</sub>	0,74±0,015
Zn(DEHP) <sub>2</sub>	0,45±0,022
Pb(DEHP) <sub>2</sub>	0,65±0,025

La structure du complexe de Zn (DEHPA)<sub>2</sub> dans l'heptane est représenté sur la figure I.3

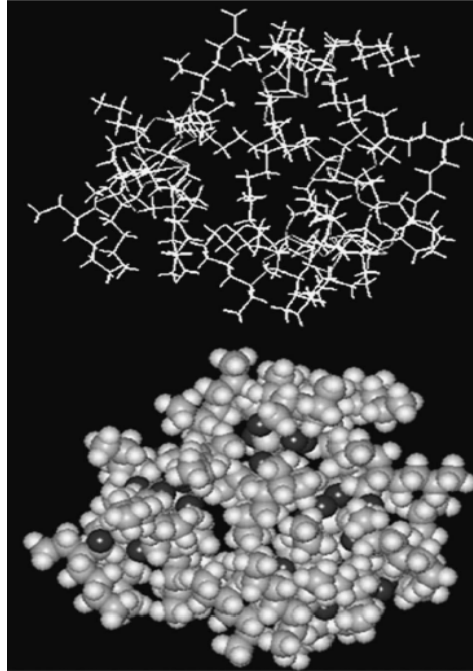


Figure I.3 : structure du complexes Zn(DEHP)<sub>2</sub> dans le n-heptane [23]

Dans leur travail consacré à l'extraction de  $0,45 \cdot 10^{-2}$  mole/l de zinc et  $0,05 \cdot 10^{-2}$  mole/l de cadmium, A.Mellah. et al [24] ont examiné successivement la cinétique d'extraction, l'influence du rapport (O/A)(figure I.5), du pH(figure I.6) et de la concentration de l'extractant (figure I. 7), en utilisant une cellule agitée thermostaté. L'équilibre de la réaction est atteint au bout de 25 min, le rendement d'extraction du zinc et du cadmium est de 90,5% et 62,40% respectivement. Avec un rapport O/A égal à 1/8 le rendement d'extraction maximal atteint est de 95,28% pour le Zn et 61,33% pour le cadmium.

Le rendement d'extraction est maximal à pH=2, où 95,25% d'extraction de Zn est atteint, a pH=3 le rendement est de 65,40% de Cd est atteint. Pour une concentration, [DEHPA]=0,3M, un rendement maximum 94,80% de Zn et 60,80% de Cd sont atteint. Les résultats sont représentés sur les figures I.4 à 7

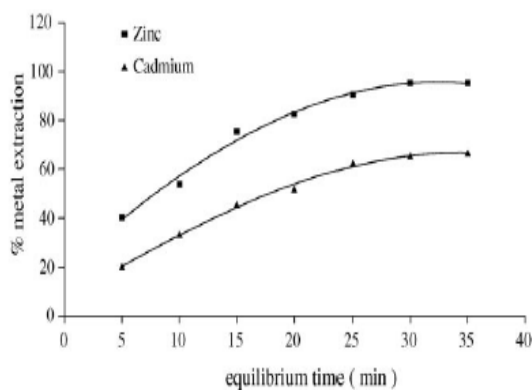


Figure I. 4: détermination du temps d'équilibre

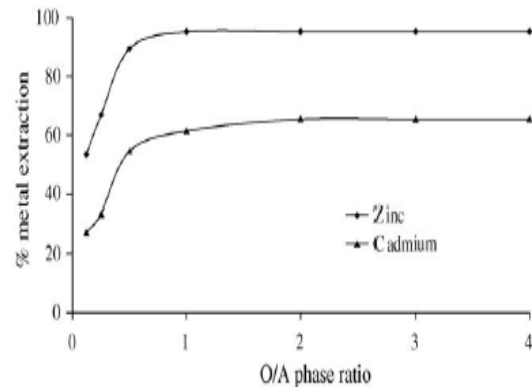


Figure I. 5: influence du rapport O/A

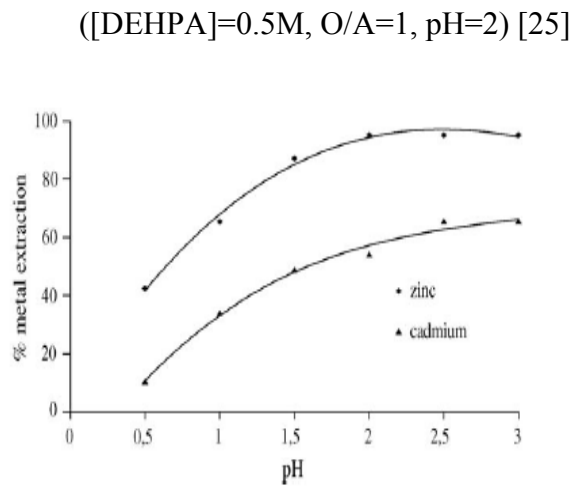


Figure I. 6: Influence du pH  
([DEHPA]=0,5M, O/A=1)

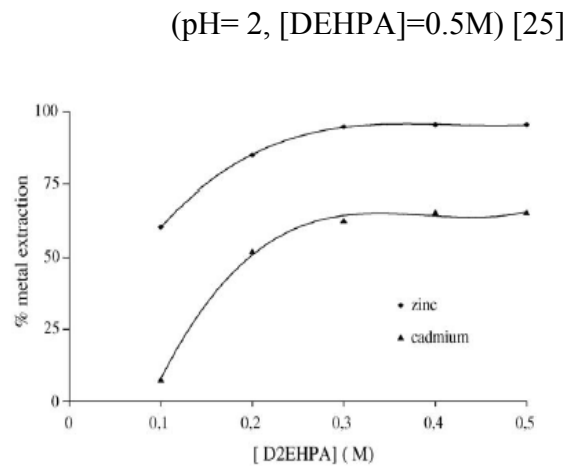


Figure I.7: influence [DEHPA]  
(O/A=1, pH=2)

Ils ont également modélisé l'extraction de Zn et Cd à l'aide d'un plan factoriel à deux niveaux en faisant varier le pH, le rapport O/A et la concentration du DEHPA.

Le choix des valeurs minimales et maximales, par le plan est représenté au tableau suivant :

$$X_1 = \text{pH} \in [0,5, 2,0]$$

$$X_2 = \text{O/A} \in [0,25, 1,0]$$

$$X_3 = [\text{DEHPA}] \in [0,1, 0,5] \text{ (M)}$$

Les équations obtenues sont :

$$Y_{Zn} = 47.94 + 12.85X_1 + 4.80X_2 + 67.78X_3 + 7.54X_1X_2 + 12.38X_1X_3 - 0.20X_2X_3 - 10.27X_1X_2X_3$$

..... (I.6)

$$Y_{Cd} = 31.70 + 12.99X_1 + 4.93X_2 + 47.21X_3 + 5.27X_1X_2 + 8.79X_1X_3 - 1.3X_2X_3 - 3.48X_1X_2X_3$$

..... (I.7)

Cette étude leur a permis d'estimer les effets des trois paramètres considérés et de les classer selon leurs importances : [DEHPA]> pH> O/A.

D. Dayrell Pereira. et al [25] ont appliqué l'extraction liquide-liquide à la récupération des sulfates de zinc par le DEHPA d'un effluent industriel dont la composition est donnée dans le tableau I.11. Ils ont étudié à 28°C l'effet de différents paramètres (temps d'agitation, pH, de la phase aqueuse, la concentration du DEHPA, et le rapport A/O). Ils ont trouvé que l'équilibre de la réaction d'extraction est atteint au bout de 5 min quelque soit la valeur de pH.

Tableau I.11 : concentration de l'effluent utilisé et la limite fixée par la législation

Species	Concentration in the effluent (mg/L)	Superior limit by legislation (mg/L)
Zn	13462.6	5.0
Cd	22.7	0.1
Co	0.66	–
Cu	4.6	0.5
Total Fe	240.6	10.0
Pb	5.38	0.1
Ca	564.2	–
Mg	2375.2	–
Mn	745.3	1.0
Ni	0.84	1.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	39460	–
pH	3.1	6.5–8.5 (±0.5)

Il est à noter qu'à pH=2,5, avec une concentration en DEHPA égale à 30% et un rapport O/A=1, pratiquement 100% du zinc est extrait.

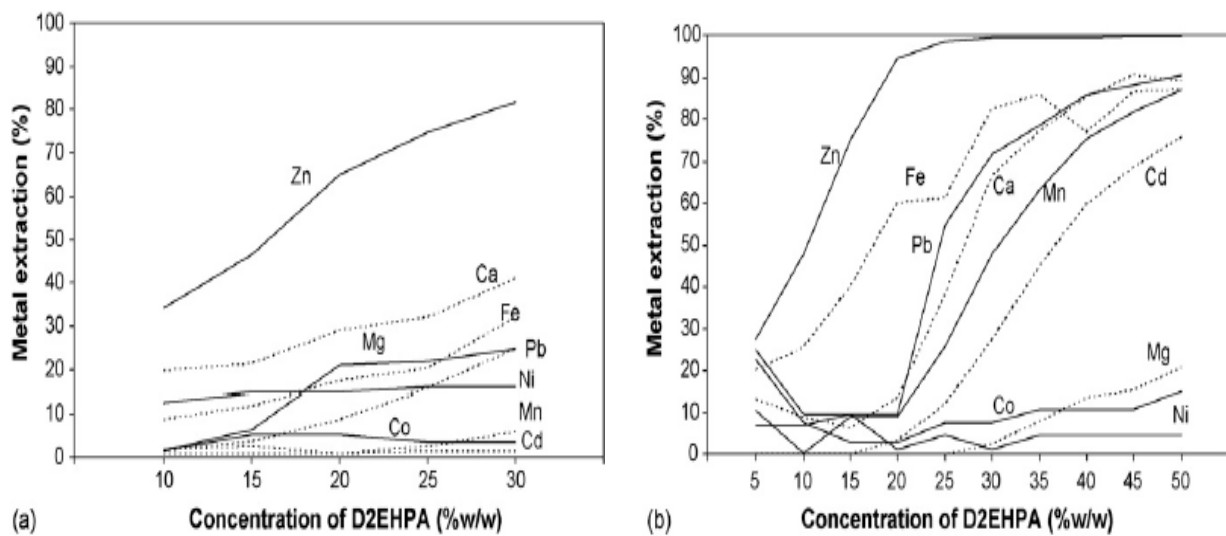


Figure I.8 : Effet de la [DEHPA] sur l'extraction des différents métaux [25].

(a) pH=1,5, (b) pH= 2,5, O/A=1

Ces travaux ont permis de montrer que l'ordre d'extraction des métaux considérés en fonction du pH est

- à pH=1,5 : l'ordre de la réaction est Zn>>Ca>Fe~Mg~Ni~Pb>Cd~Co~Mn.

- à pH=2,5 : Zn>>Fe>Pb~Ca~Mn~Cd>Mg~Co~Ni.

A. Ali, et al[26] ont pu démontrer que l'extraction du zinc en utilisant comme extractant le bis (2, 4,4-trimethylpentyl) phosphinique (connu sous le nom de Cryanex 272), se fait selon l'ordre suivant HNO<sub>3</sub> > HCl > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

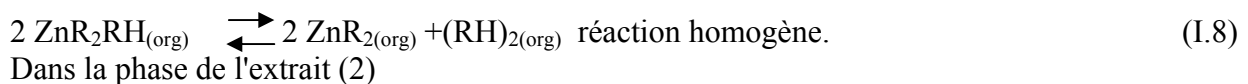
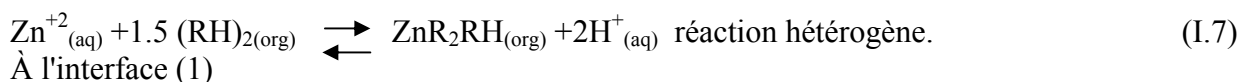
Les travaux entrepris par Son-Ki Ihm et al [27] traitent de la cinétique d'extraction du cuivre (II) par le DEHPA en milieu nitrique. Les résultats obtenus en utilisant une cellule de Lewis et le Kérosène comme solvant, ont démontré que la résistance au transfert de masse diffusionnelle joue un rôle très important dans le mécanisme de la réaction interfaciale, et cela, en faisant varier différents paramètres physico-chimiques comme le pH de la phase aqueuse, la concentration en cuivre (II), et la concentration en DEHPA.

Ils proposent un mécanisme d'extraction passant par la formation d'un complexe intermédiaire  $\text{CuR}^+$  avec (R=DEHPA-H) à l'interface.

Ruey. et al. [28] ont quant à eux, traité en milieu sulfaté. Ils ont montré que le complexe majoritairement formé est le  $\text{CuR}_2(\text{HR})_2$ . La vitesse d'extraction est décrite comme l'effet combiné de la réaction interfaciale, de la diffusion du complexe dans le film organique stagnant et de la vitesse d'agitation.

En 1992 M. SAMAR Mohamed El hadi[29], a étudié la mise au point d'un procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée échangeuse de cations composée d'un extractant l'acide di(2-ethylhexyl)phosphorique (DEHPA), d'un tensioactif le SPAN 80 et d'un diluant le dodécane. Son objectif est de réaliser un procédé en discontinu dans un réacteur agité et d'optimiser le pH, la concentration de l'extractant. Les teneurs initiales en Pb et Mg ont été fixées à 100 mg/l. Il a trouvé qu'avec des concentrations de 5% de DEHPA, 5% de SPAN et 80 % de dodécane, le rendement d'extraction atteint 99,8%. Dans les mêmes conditions il a examiné la desextraction par des acides minéraux ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) et par l'EDTA. Le meilleur rendement 95,65% est obtenu à pH=5,5 en présence d'EDTA à 0,059 mole/l.

M.B. Mansur et al [30], proposent que la séparation d'un soluté par extraction liquide-liquide peu ce produire par différence de la solubilité ou par une réaction interfacial chimique. C'est la cause qui fait que le procédé d'extraction où l'extractant est dissous dans la phase organique réagie sélectivement avec le métal intéressé, et que les réactions de l'équilibre d'extraction du zinc par le DEHPA sont les suivantes :



Belkhouche et al [31] proposent que l'extraction du cuivre se produit par une réaction en deux étapes.

1<sup>er</sup> étape : Elle a lieu entre l'ion cuivrique et les molécules de DEHPA absorbées à l'interface.



2<sup>ème</sup> étape : Elle a lieu dans la phase de l'extrait.



## I.5. Généralités sur la méthode des plans d'expériences

Afin de rentabiliser un procédé, il est recommandé de trouver les meilleures conditions d'utilisation. Pour ce faire nous avons utilisé la méthode des plans d'expériences cette méthode d'expérimentation consiste à réaliser une série d'essais selon un programme qui permet de

réduire le nombre d'essais expérimentaux, d'évaluer les effets des paramètres et de leurs interactions et de modéliser le phénomène étudié [32].

**I.5.1 plan factoriel à deux niveaux**

Le plan factoriel le plus utilisé est le plan factoriel à deux niveaux noté  $2^n$  ; la lettre n représente le nombre de facteurs à étudier ; le chiffre 2 signifie que chaque facteur prend deux niveaux, un niveau bas indiquant la borne inférieure retenue par l'expérimentateur et un niveau haut, indiquant la borne supérieure. Un plan factoriel à deux niveaux nécessite donc  $2^n$  essais correspondant au total des combinaisons des n variables. Ce choix des valeurs extrêmes pour chaque paramètre conduit à une meilleure estimation des chiffres principaux et des interactions des variables considérées. [33]

*1- Modèle associé aux plans d'expériences*

Dans le cas ou le plan factoriel est  $2^k$  il s'écrira :

$$Y=A_0+A_1X_1+A_2X_2+A_{1+3}X_3+\dots+A_kX_k+A_{12}X_1X_2+A_{13}X_1X_3+\dots+A_{1k}X_1X_k+A_{23}X_2X_3+\dots+A_{2k}X_2X_k+A_{34}X_3X_4+\dots+A_{3k}X_3X_k+A_{4k}X_4X_k+\dots+A_{12k}X_1X_2X_k\dots\dots\dots(I.8)$$

Y : Réponse du phénomène étudié.

$X_i$  : Variable réduite du paramètre i (i=1, 2, 3, .....,k)

$A_0$  : Coefficient du polynôme représentant la moyenne des réponses

$A_i$  : Coefficient du paramètre i (i=1, 2, 3, ....., k)

$A_{12}, A_{13},\dots, A_{1k},\dots, A_{(k-1)k}$ : Coefficients représentant les effets d'interaction de deux paramètres.

$A_{123}, A_{124},\dots, A_{12k},\dots, A_{(k-2)(k-1)k}$ : Coefficients représentant les effets d'interaction de trois paramètres.

$A_{1234}, A_{1235},\dots, A_{124k},\dots, A_{(k-3)(k-2)(k-1)k}$ : Coefficients représentant les effets d'interaction de quatre paramètres.

$A_{12\dots(k-3)(k-2)(k-1)k}$  : Coefficient représentant l'effet d'interaction de k paramètres.

*2- Coordonnées réduites*

Dans la théorie des plans d'expériences les coordonnées réduites notées  $X_i$ , sont définies et calculées à l'aide de la relation :

$$X_i = \frac{V_i - \bar{V}_i}{\Delta V_i} \dots\dots\dots (I.9)$$

Où :

$V_i$  Est la valeur réelle du paramètre « i »

$\bar{V}_i$  Représente la valeur réelle moyenne des deux bornes du paramètre « i »; elle est donnée par la relation

$$\bar{V}_i = \frac{V_{i\text{sup}} + V_{i\text{inf}}}{2} \dots\dots\dots (\text{I.10})$$

$\Delta V_i$  Représente l'écart moyen entre les deux niveaux du paramètre « i » ; elle est définie par la relation :

$$\Delta V_i = \frac{V_{i\text{sup}} - V_{i\text{inf}}}{2} \dots\dots\dots (\text{I.11})$$

## II.1. Introduction

La présence des métaux lourds dans les effluents aqueux constitue une préoccupation majeure dans le domaine de la protection de l'environnement. Cela tient à la diversité et à la dispersion des sources de rejets chargées de métaux lourds mais aussi à l'importance quantitative de ces données d'autant plus qu'ils ne sont pas biodégradables et que leur toxicité (à très faibles concentrations) est directement liée à leur réactivité avec la matière vivante [34].

L'application des réglementations fixant les teneurs limites en métaux lourds dans les effluents liquides a donné lieu au développement de diverses techniques conventionnelles. Parmi ces derniers, l'extraction liquide-liquide reste une des méthodes les plus utilisées, non seulement elle est économique, fiable, compacte et efficace mais aussi, elle assure la séparation dans les conditions de température et de pression ambiantes, avec une excellente sélectivité et une cinétique d'échange rapide.

Dans le but de contribuer à la lutte contre ce type de pollution, nous nous sommes proposé d'appliquer ce procédé à l'extraction du cuivre et du zinc en milieux sulfaté et chloré. Ce chapitre sera consacré à la recherche des meilleures conditions d'extraction du cuivre et du zinc.

## II.2. Matériels et méthodes

### 1). Représentations des phases aqueuse et organique

#### *Phase aqueuse*

La concentration de cette phase, fixée à 100mg/l de Cu et Zn, est obtenue en faisant dissoudre dans de l'eau distillée, selon le milieu désiré, les sulfates ou les chlorures de cuivre et de zinc

Les caractéristiques des produits utilisés sont données en annexe 2 (tableau A.2.1).

#### *Phase organique*

La phase d'extraction est une phase organique composée de

⌘ Diluant : n-heptane

⌘ Extractant : - DEHPA

- TBP

-Ou le mélange « DEHPA –TBP » dont les concentrations en TBP sont 20%, 50% et 80% de la concentration de l'extractant.

Les caractéristiques des produits utilisés sont données en annexe 2 (tableau A.2.2).

### 2). Dispositif et protocole expérimentaux de l'extraction liquide-liquide

Deux mêmes volumes (50ml) de phases aqueuse et organique sont introduits dans la cellule (1) dont le diamètre et la hauteur sont égales à 7,5 et 6,2 cm, respectivement (Figure II.1). Les deux phases sont intimement mélangées à l'aide d'un agitateur électrique (2) à tige incliné en verre (3). Après 30 min d'agitation les deux phases sont séparées dans une ampoule à décanter.

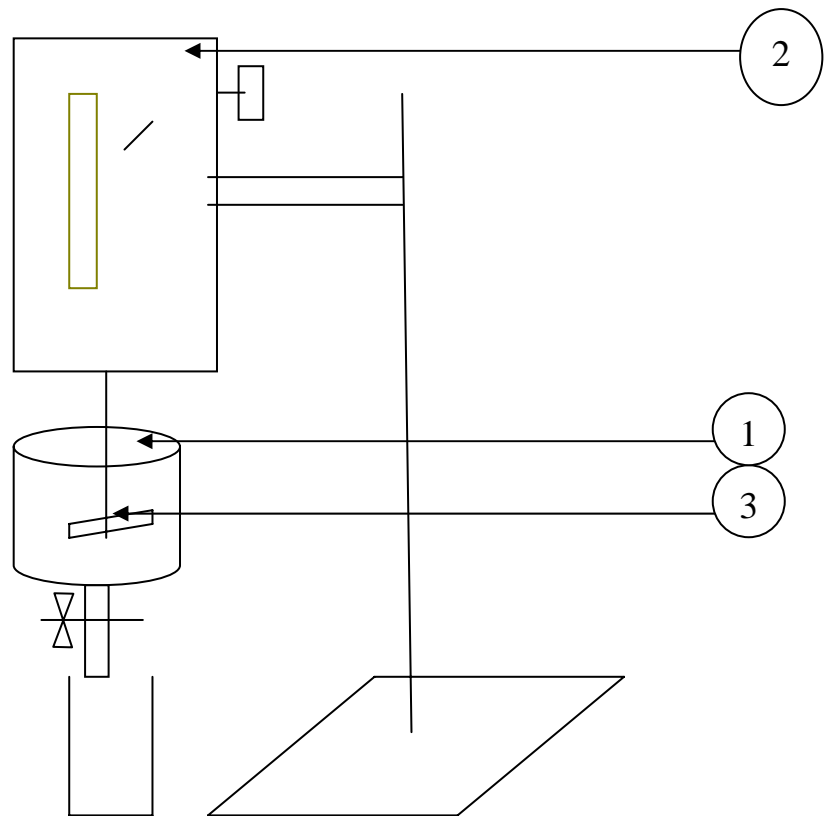


Figure II.1 : Dispositif expérimental l'extraction liquide-liquide

### 3). Méthode d'analyse du cuivre et du zinc

L'absorption atomique permet le dosage des métaux en solution. Avec cet appareil nous pouvons procéder de deux façons selon la plage de concentration en ion métallique contenue dans les échantillons [35] :

- ◆ absorption atomique à flamme pour des gammes de concentration de l'ordre du mg/l (ppm)
- ◆ absorption atomique au four graphite pour des gammes de concentration de l'ordre du  $\mu\text{g/l}$ , (ppb)

L'analyse utilisée dans notre cas du cuivre et du zinc a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à atomique à flamme type PYE UNICAM SOLAAR 969.

## II.3. présentation des résultats expérimentaux et discussion

### II.3.1. Recherche du temps d'équilibre thermodynamique

Dans le procédé d'extraction liquide-liquide, la détermination du temps d'équilibre, c'est à dire le temps au bout duquel l'équilibre de la réaction d'extraction est atteint, est d'une importance capitale.

Les essais expérimentaux ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- $[\text{Cu}^{+2}] = 100 \text{ mg/l}$ ,
- $[\text{Zn}^{+2}] = 100 \text{ mg/l}$
- $[\text{DEHPA}] = 10\%$  de la phase organique.
- $\text{pH} = 6,5$
- $T = 21^\circ\text{C}$ ,
- $A/O = 1$

Les résultats de l'étude de la cinétique de l'extraction du cuivre en milieux sulfaté et chloré sont représentés sur les figures II.2 (a, b) et II.3 (a, b).

Selon les figures, nous constatons que la cinétique de la réaction d'extraction du cuivre et du zinc, dans les deux milieux considérés est relativement rapide. Les temps d'équilibre obtenus en milieux sulfaté et chloré est de 10 min pour le cuivre et de 15 et 10 min, respectivement, pour le zinc. Par ailleurs, on note qu'à l'équilibre et en milieu chloré, la totalité du cuivre est extraité.

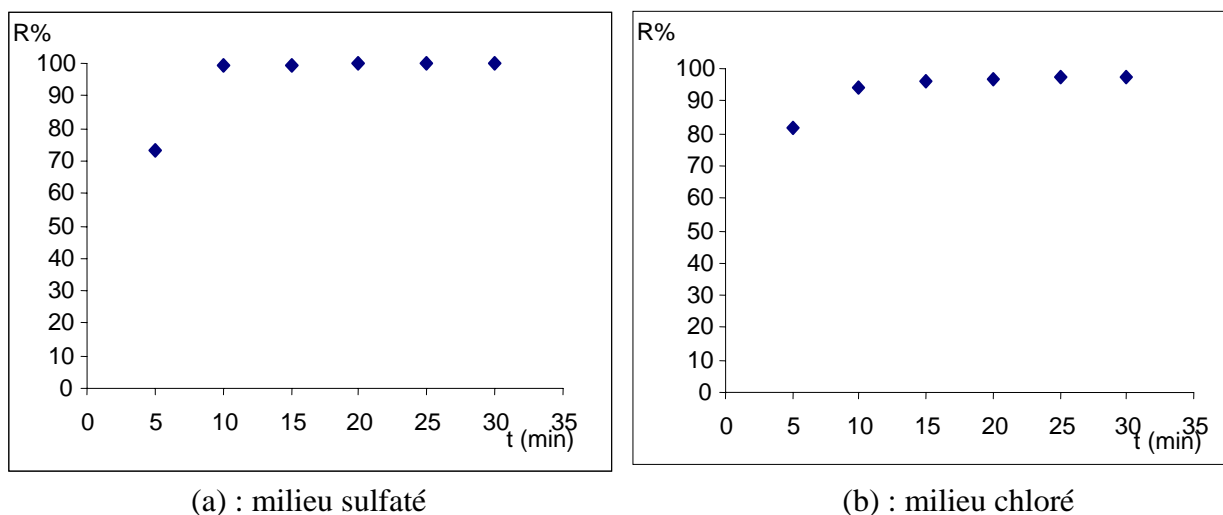
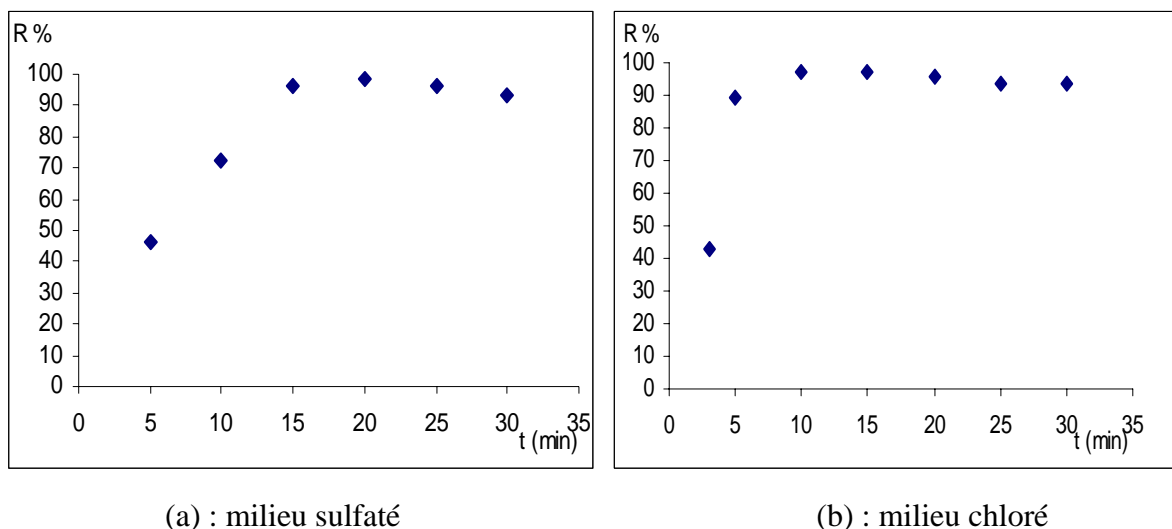


Figure II.2 : Cinétique d'extraction de  $\text{Cu}^{2+}$

Figure II.3 : Cinétique d'extraction de Zn<sup>2+</sup>

### II.3.2. Recherche des conditions d'extraction du cuivre et du zinc

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé deux solutions aqueuses de sulfate et chlorure de cuivre et de zinc ajustées à des pH initiaux variant de 2,5 à 6,5. La vitesse d'agitation a été fixée à 450 tr/min de tel sorte a avoir un bon mélange tout en évitant le vortex, un rapport volumique A/O=1. Dans ces conditions nous avons testé, en milieu sulfaté et chloré, deux extractants le DEHPA et le TBP ainsi que leur mélange. La desextraction des deux polluants a également été étudiée.

#### II.3.2.1. Extraction par le DEHPA

Pour les deux milieux, tous les essais d'extraction du cuivre et du zinc ont été effectués dans les conditions suivantes :

- [DEHPA] = 10% en volume de la phase organique.
- [Cu<sup>2+</sup>] = [Zn<sup>2+</sup>] = 100 mg/l.

#### *En milieu sulfate*

La figure II.4 a, b montre l'évolution du rendement en fonction du pH des solutions aqueuses en milieu sulfate du cuivre et du zinc. Dans ces cas, on note un accroissement du rendement avec l'augmentation du pH. En effet à pH = 6,5 le taux d'extraction atteint 96,94 % pour le cuivre et 92,69% pour le zinc.

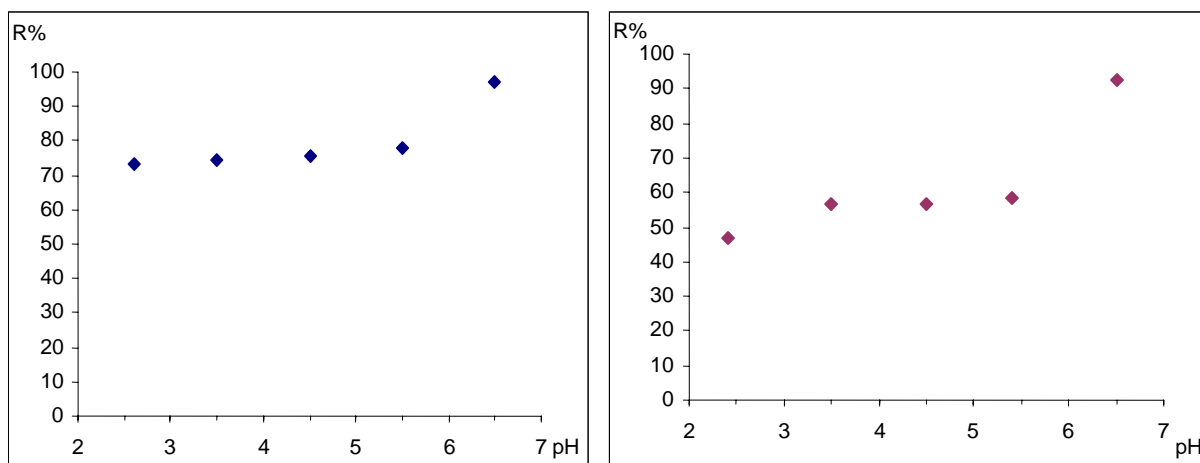
(a) : extraction de Cu<sup>2+</sup>(b) : extraction de Zn<sup>2+</sup>

Figure II.4 : Evolution du rendement d'extraction de Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> par le DEHPA en fonction du pH en milieu sulfate.

### En milieu chlorure

Les courbes représentant l'évolution du rendement d'extraction du cuivre et du zinc par le DEHPA en fonction du pH, en milieu chloré (figure II.5 (a, b)) montrent que l'extraction des deux métaux est faiblement influencé par l'augmentation du pH. A pH= 6,5, les rendements d'extraction du cuivre et du zinc sont 96,67 % et 97,32 %, respectivement.

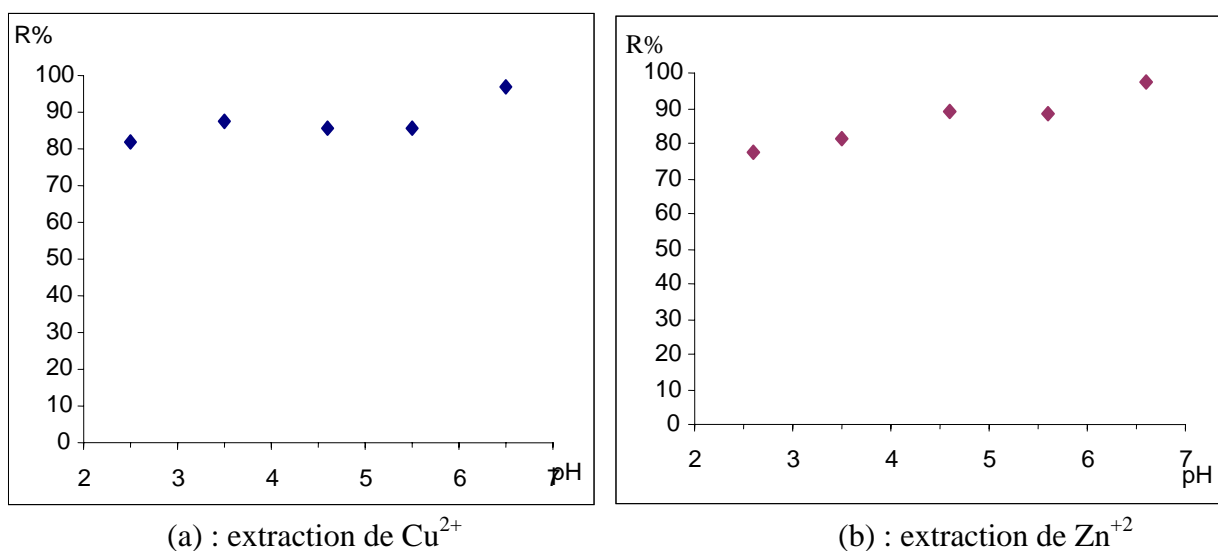
(a) : extraction de Cu<sup>2+</sup>(b) : extraction de Zn<sup>2+</sup>

Figure II-5 : évolution du rendement d'extraction de Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> par le DEHPA en fonction du pH en milieu chlorure.

### II.3.2.2. Extraction par le TBP

L'extraction du cuivre et du zinc par le TBP, a aussi été étudiée en milieux sulfaté et chloré, pour une gamme de pH variant entre 2,5 et 6,5. La concentration du TBP a été fixée à 10% en volume de la phase organique, celle du cuivre et du zinc à 100 mg/l.

*En milieu sulfate*

Les résultats obtenus de l'extraction en présence du TBP sont représentés sur la figure II.6(a, b) :

La figure montre qu'en présence du TBP, l'effet du pH sur le rendement d'extraction du cuivre et du zinc est faible. Les valeurs maximales respectives de l'extraction du  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{+2}$ , égales à 69 et 20.6 % sont obtenues à  $\text{pH}= 4,5$ .

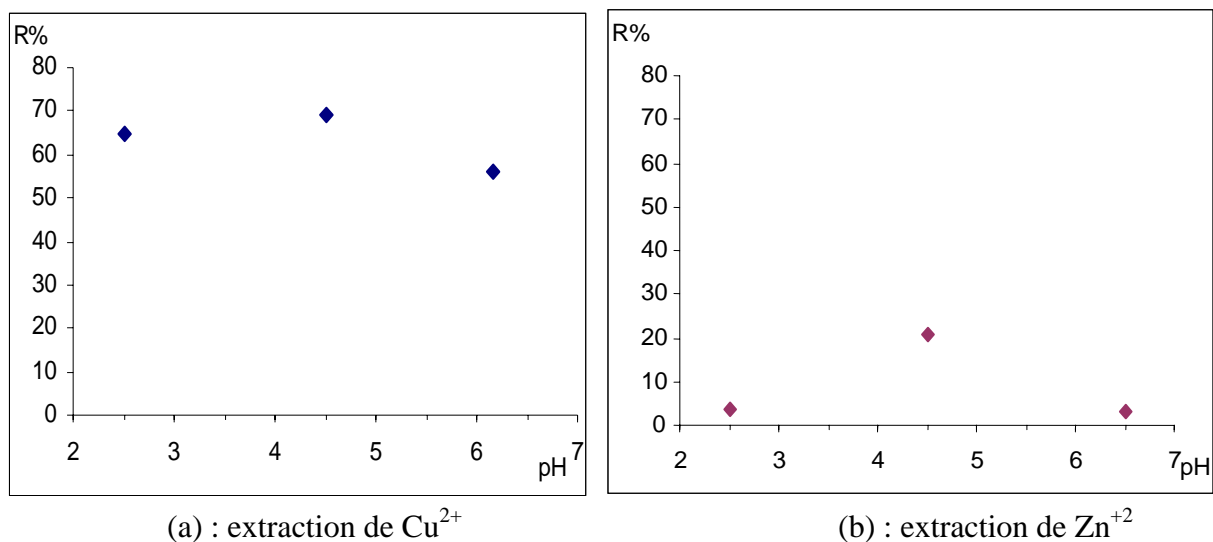


Figure II.6 : évolution du rendement d'extraction de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{+2}$  par le TBP en fonction du pH en milieu sulfate.

*En milieu chlorure*

La représentation graphique (figure II.7(a, b)) de la variation du rendement d'extraction de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{+2}$ , en fonction du pH, en milieu chlorure, montre que le rendement maximum d'extraction du cuivre est de 52,11 % est obtenu à  $\text{pH}= 3,5$ . L'extraction du zinc, quant à elle, n'est pas importante.

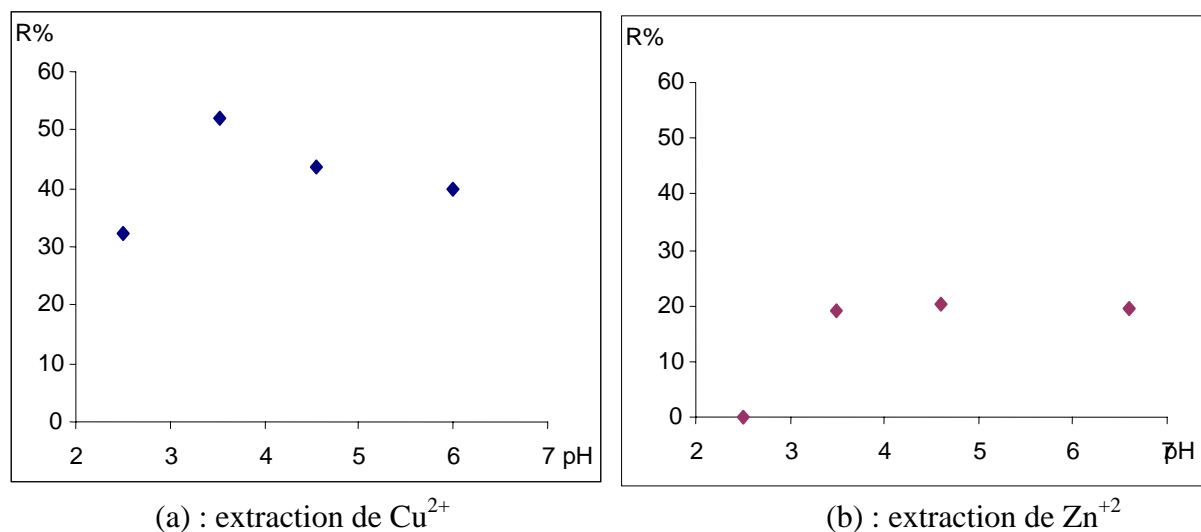


Figure II.7 : évolution du rendement d'extraction de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{+2}$  par le TBP en fonction du pH en milieu chlorure.

## II.3.2.3. Extraction par le mélange « DEHPA- TBP »

Afin d'examiner l'extraction du cuivre et du zinc par le mélange des deux extractants (DEHPA et TBP), des essais ont été réalisés dans avec trois concentrations en TBP (20%, 50%, 80%). La concentration du mélange « DEHPA- TBP » a été fixée 10% en volume de la phase organique, celle du cuivre et du zinc à 100 mg/l.

*En milieu sulfate*

Des essais d'extraction du cuivre par le mélange « DEHPA- TBP » ont été réalisés à pH= 6,5. Pour l'extraction du zinc deux valeurs de pH (4,5, 6,5) ont été testées.

Les courbes représentant l'évolution du rendement d'extraction en fonction de la composition du mélange des deux extractants figure (II.8 (a, b)) montrent que le taux du cuivre extrait décroît avec l'augmentation de la concentration du TBP ; un comportement similaire a été observé par N. BELKHOUCHE [36]. La baisse de l'extrabilité du cuivre et zinc par le mélange est probablement due au caractère polaire du TBP et à l'interaction qui a lieu entre ces deux extractants.

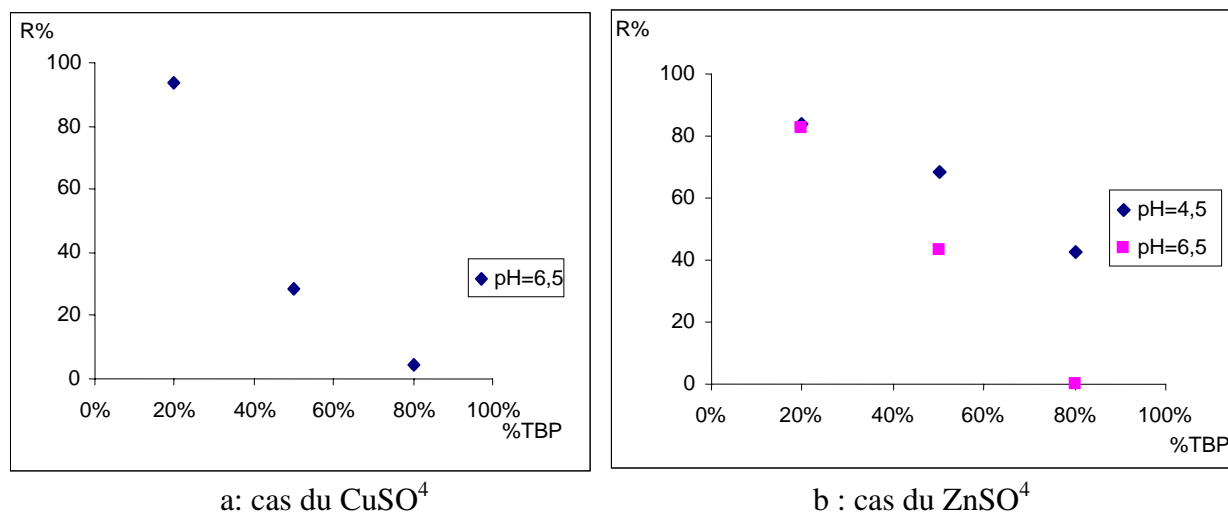


Figure II.8 : Evolution du rendement d'extraction de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{+2}$  en fonction de la concentration du mélange des deux extractants (DEHPA+TBP) en milieu sulfate.

Le tableau II.1 où nous avons rassemblé les meilleurs résultats des essais d'extraction par le DEHPA, le TBP et le mélange, montre que pour les faibles concentrations de TBP, le rendement d'extraction est amélioré, et ce, quel que soit le pH considéré.

Tableau II.1 : Comparaison rendement d'extraction par DEHPA, TBP et leurs mélanges en milieu sulfate

Extractant	Métal	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Zn}^{2+}$	
		pH	R %	pH	R %
DEHPA		6,5	96,94	6,5	92,69
TBP		4,5	69	4,5	20,6
DEHPA- TBP		6,5	93,38	4,5	83,78
20% en TBP				6,5	82,89

*En milieu chlorure*

De la même manière que l'étude qui précède les essais expérimentaux ont été réalisés au pH correspondant aux meilleurs rendements. Les pH retenus sont donc 3,5 et 6,5 pour l'extraction du cuivre, 4,5 et 6,5 pour celle du zinc.

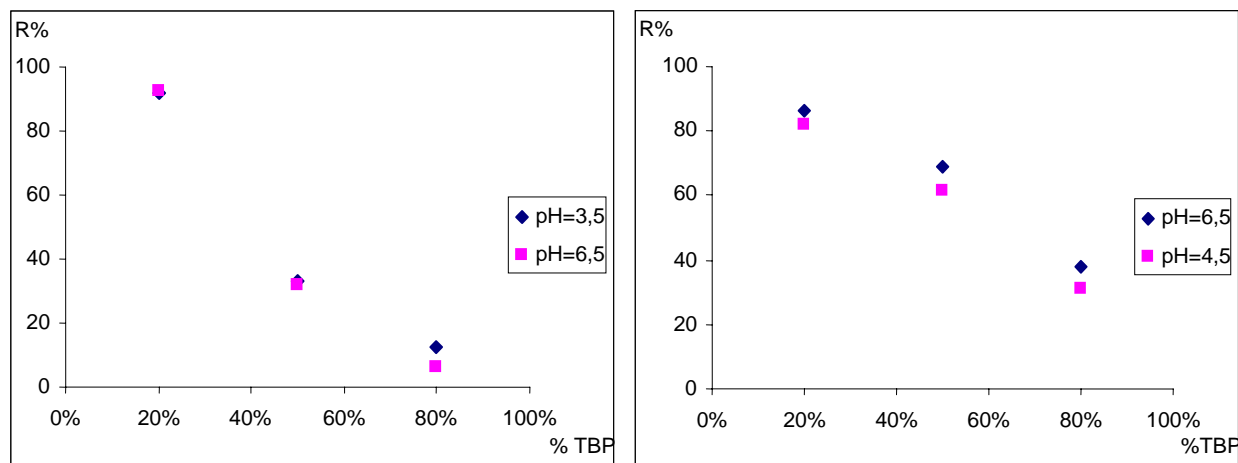
a : cas du  $\text{CuCl}_2$ b : cas du  $\text{ZnCl}_2$ 

Figure II.9 : Evolution du rendement d'extraction de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  en fonction de la concentration du mélange des deux extractants (DEHPA+TBP) en milieu chlorure.

L'examen de la figure II.9 (a, b) et du tableau II.2 montre que le comportement système considéré est identique à celui observé en milieu sulfate. En effet, il semble que le phénomène de synergie améliore de manière significative le rendement d'extraction du zinc au faible teneur en TBP, et ce quelque soient les valeurs de pH.

Tableau II.2 : Comparaison rendement d'extraction par DEHPA, TBP et leurs mélanges en milieu chlorure

Extractant	Métal	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Zn}^{2+}$	
		pH	R %	pH	R %
DEHPA		6,5	96,67	6,5	97,32
TBP		3,5	52,11	4,5	20,39
DEHPA- TBP 20% en TBP		3,5	92,4	4,5	81,7
		6,5	92,1	6,5	86,2

## II.3.2.4. Analyse des résultats

Afin de mieux analyser les effets des paramètres considérés au cours de cette étude, nous avons représenté pour le cuivre et le zinc (figure II.10), l'évolution du rendement d'extraction par le DEHPA, TBP et le mélange des deux extractants à 20% en TBP en milieu sulfate (a) et chlorure (b).

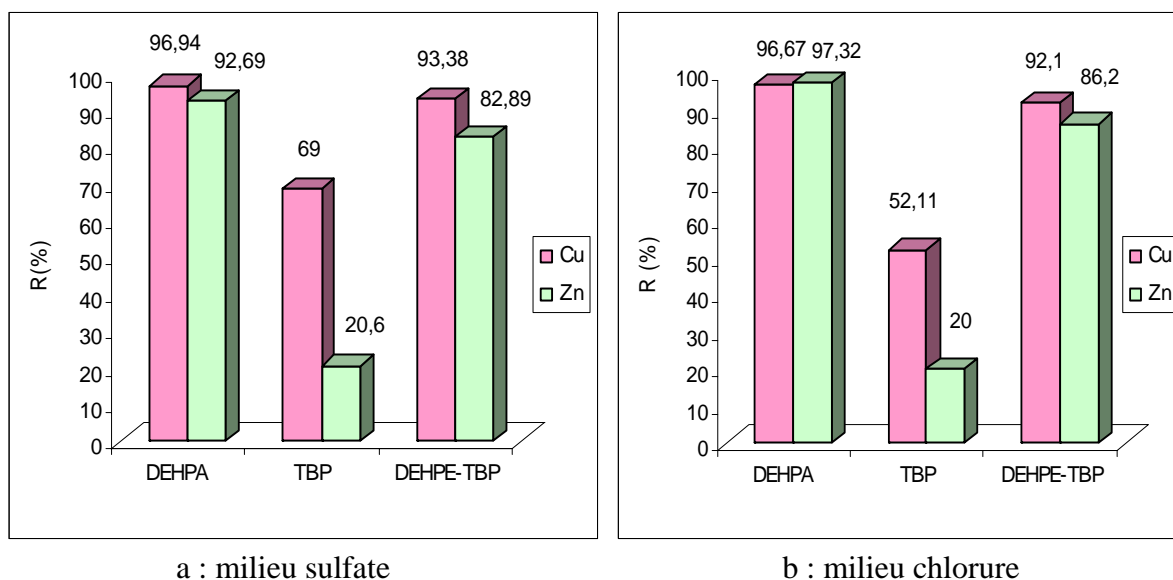


Figure II.10 : Effet du type d'extractant sur l'évolution du rendement de l'extraction du  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$

Les histogrammes montrent que les meilleurs rendements d'extraction sont obtenus par le DEHPA à pH= 6.5. Leur classement par ordre d'importance est :

$$R_{\text{Zn}}(\text{milieu chlorure}) > R_{\text{Cu}}(\text{milieu sulfate}) > R_{\text{Cu}}(\text{milieu chlorure}) > R_{\text{Zn}}(\text{milieu sulfate})$$

Par ailleurs, on note que le meilleur rendement d'extraction du cuivre (69%) par le TBP est obtenu en milieu sulfate à pH4,5. En milieu chlorure, l'extraction de ce métal par le TBP n'atteint que 52,11%. Quant au taux d'extraction de Zn par le TBP, il est de l'ordre de 20% dans les deux milieux.

Les résultats de la synergie des effets des deux extractants nous permettent de conclure que l'augmentation de la teneur en TBP de la phase organique s'accompagne d'une baisse importante du rendement d'extraction. Par ordre d'importance, les meilleurs rendements obtenus sont :

$$R_{\text{Cu}}(\text{milieu sulfate, pH}=6,5) > R_{\text{Cu}}(\text{milieu chlorure, pH}=3,5) > R_{\text{Zn}}(\text{milieu chlorure, pH}=6,5) > R_{\text{Zn}}(\text{milieu sulfate, pH}=4,5)$$

Il est important d'ajouter qu'avec les effets combinés des deux extractants, les rendements d'extraction du cuivre et du zinc ne sont pas améliorés.

## II.4. Essais de desextraction du cuivre et du zinc

Après avoir étudié l'extraction du cuivre et du zinc, nous avons tenté de récupérer ces métaux par une opération de desextraction qui se traduira par une régénération de la phase organique. Pour la desextraction nous utiliserons l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA).

Nous avons réalisé la desextraction de 4 phases organique issues de l'extraction du cuivre et du zinc séparément pour les deux milieux. Il est important de rappeler que les conditions d'extraction identiques pour les quatre cas sont :

- [Polluant]=100mg/l
- Phase organique d'extraction : 10% DEHPA ; 90% n-heptane
- (A/O)=1
- Temps de contacte 30 min
- $V_{ag}=450$  tr/min, pH=6,5.

Les étapes de la desextraction dans l'ordre sont :

### Etape 1

La mise en contact de solution de DEHPA avec une solution aqueuse de sel de sodium de l'EDTA, a comme conséquence la formation du sel NaDEHP peu soluble dans les diluants apolaires. La formation de ce précipité est préjudiciable au procédé, car le DEHPA sera ainsi bloqué à l'interface interne et ne pourra plus jouer son rôle de transporteur. Afin d'éliminer le sodium de l'EDTA on dissout une quantité du sel dissodique de l'acide éthylénique tétraacétique dans l'eau distillée en agitant. Puis on fait précipiter l'EDTA sous forme acide en diminuant le pH de l'eau distillée jusqu'à 2, le sodium reste en solution [29].

### Etape 2

On filtre l'EDTA précipité dans l'étape 1 pour le récupérer sous forme acide, puis on dissout ce précipité dans une solution d'ammoniaque  $NH_4OH$  0,1 mole/l. [29].

On procède à une desextraction de la même manière que l'extraction, c'est-à-dire mettre en contact la phase organique de l'étape 2 avec la nouvelle phase aqueuse d'EDTA pour récupérer nos métaux sous les conditions :

- Phase aqueuse dés-extraction: [EDTA] =0,059 mol/l
- Temps de contact pour la dés-extraction : 15 min
- $V_{agt}=450$  tr/min
- 

Nous avons réalisé plusieurs essais pour différents milieux. Les tableaux II.1 et II.2 regroupent les résultats obtenus

Tableau II.1 : résultats de la desextraction du cuivre et du zinc dans les deux milieux

	cuivre		zinc	
	Milieu sulfate	Milieu chlorure	Milieu sulfate	Milieu chlorure
$R_{ext}$ (%)	96,94	96,67	92,69	97,32
$R_{desext}$ (%)	98,95	97,48	97,06	75,24

$R_{\text{ext}}$ ,  $R_{\text{desext}}$ : Rendement d'extraction et de desextraction.

Nous constatons qu'il est possible de récupérer le cuivre. La desextraction est presque totale. Le rendement de récupération du cuivre en milieu sulfate est légèrement supérieur à celui obtenu en milieu chloré. La récupération du zinc est également possible, le milieu sulfaté est beaucoup plus favorable pour la récupération.

## II.5. conclusion

Dans cette étude traitant de l'influence de certains paramètres sur le rendement d'extraction du cuivre et du zinc, on peut retenir les résultats suivants :

- ↪ Les meilleurs rendements du cuivre et du zinc lors de l'extraction par le DEHPA sont obtenus à un pH= 6,5, le milieu chlorure est plus favorable.
- ↪ Quant aux rendements d'extraction des deux métaux par le TBP sont obtenus à un pH= 4,5, néanmoins les rendements restent très faibles.
- ↪ En ce qui concerne les rendements d'extraction par le mélange des deux extractants, ils sont moins importants que ceux obtenus avec le DEHPA, mais nettement améliorés par rapport à ceux obtenus par le TBP.
- ↪ Il est possible de récupérer le cuivre et le zinc. Toutefois la récupération du zinc par l'EDTA est favorisée en milieu sulfate.

### III.1 Introduction

La méthode des plans d'expérience, outil indispensable à toute étude faisant intervenir plusieurs paramètres, consiste à élaborer un programme fixant le nombre et les conditions des essais à réaliser. Il a été constaté que cette méthode est au moins trois à quatre fois plus efficace que les démarches habituelles de conduite des essais [37].

Dans cette étude, des essais d'extraction ont été planifiés selon un plan factoriel à deux niveaux. Cette méthode nous permet de réduire le nombre d'essais expérimentaux, d'évaluer les effets des paramètres considérés, et enfin de modéliser et d'optimiser le phénomène étudié.

### III.2. Planification des résultats des essais expérimentaux

Les essais de l'étude paramétrique de l'extraction du mélange cuivre et du zinc à partir de solution aqueuse, ont été planifiés selon un plan factoriel à deux niveaux. Cinq paramètres ont été examinés :

- ◆ pH initial de la solution (pH)
- ◆ la concentration initiale du polluant ( $C_0$ )
- ◆ la concentration initiale de l'extractant ( $C_{ext}$ )
- ◆ la vitesse d'agitation ( $V_{ag}$ )
- ◆ Milieu (chlorure, sulfate)

Les valeurs minimales et maximales des paramètres étudiés sont groupées dans le tableau III1 :

Tableau III.1 : Domaine de variation des paramètres étudiés

Paramètres	$X_i$	Niveau inférieur	Niveau supérieur
pH initial de la solution	$X_1$	4,5	6,5
Concentration du polluant (Cu) (%)	$X_2$	25	75
Concentration du DEHPA (%)	$X_3$	5	10
Milieu	$X_4$	sulfate	Chlorure
Vitesse d'agitation (tr/min)	$X_5$	400	500

Les conditions opératoires et les résultats des 32 essais programmés sont rassemblés dans le tableau III2:

Tableau III.2 : conditions opératoires et résultats des essais planifiés selon le plan factoriel 2<sup>5</sup>

Essai (N°)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	R (%) Zn	R (%) Cu
1	-1	-1	-1	-1	-1	90,09	96,47
2	1	-1	-1	-1	-1	93,38	96,7
3	-1	1	-1	-1	-1	83,75	96,12
4	1	1	-1	-1	-1	85,92	96,76
5	-1	-1	1	-1	-1	96,69	98,39
6	1	-1	1	-1	-1	96,97	98,77
7	-1	1	1	-1	-1	93,71	98,50
8	1	1	1	-1	-1	98,29	98,81
9	-1	-1	-1	1	-1	95,87	95,83
10	1	-1	-1	1	-1	97,17	95,94
11	-1	1	-1	1	-1	95,05	95,29
12	1	1	-1	1	-1	96,62	99,54
13	-1	-1	1	1	-1	99,27	98,36
14	1	-1	1	1	-1	99,01	98,58
15	-1	1	1	1	-1	91,89	98,06
16	1	1	1	1	-1	97,32	98,2
17	-1	-1	-1	-1	1	97,96	96,08
18	1	-1	-1	-1	1	94,79	96,7
19	-1	1	-1	-1	1	88,06	96,01
20	1	1	-1	-1	1	94,47	97,41
21	-1	-1	1	-1	1	97,04	94,32
22	1	-1	1	-1	1	97,05	98,21
23	-1	1	1	-1	1	89,53	98,49
24	1	1	1	-1	1	93,45	98,9
25	-1	-1	-1	1	1	94,42	96,19
26	1	-1	-1	1	1	95,37	96,69
27	-1	1	-1	1	1	89,28	95,69
28	1	1	-1	1	1	88,10	98,38
29	-1	-1	1	1	1	97,99	98,50
30	1	-1	1	1	1	96,78	98,53
31	-1	1	1	1	1	85,84	97,93
32	1	1	1	1	1	90,71	98,23

### III.3 Modèles établis

L'exploitation des résultats des essais planifiés a été conduite à l'aide d'un programme élaboré au laboratoire. Les modèles établis pour le cuivre et le zinc sont présentés ci-dessous :

$$Y_{Cu} = 97,4 + 0,51X_1 + 0,26X_2 + 0,78X_3 + 0,1X_4 - 0,13X_5 + 0,13X_1X_2 - 0,15X_1X_3 + 0,01X_1X_4 + 0,11X_1X_5 - 0,03X_2X_3 - 0,08X_2X_4 + 0,12X_2X_5 + 0,02X_3X_4 - 0,16X_3X_5 + 0,15X_4X_5 - 0,34X_1X_2X_3 + 0,28X_1X_2X_4 - 0,14X_1X_2X_5 - 0,28X_1X_3X_4 + 0,11X_1X_3X_5 - 0,18X_1X_4X_5 - 0,32X_2X_3X_4 + 0,17X_2X_3X_5 - 0,24X_2X_4X_5 + 0,14X_3X_4X_5 - 0,04X_1X_2X_3X_4 - 0,04X_1X_2X_3X_5 + 0,05X_1X_2X_4X_5 - 0,04X_1X_3X_4X_5 + 0,06X_2X_3X_4X_5 + 0,19X_1X_2X_3X_4X_5 \quad (III.1)$$

$$Y_{Zn} = 93,81 + 0,9X_1 - 2,43X_2 + 1,29X_3 + 0,61X_4 - 0,63X_5 + 0,83X_1X_2 + 0,2X_1X_3 - 0,19X_1X_4 - 0,24X_1X_5 - 0,07X_2X_3 - 0,13X_2X_4 - 0,81X_2X_5 - 0,85X_3X_4 - 0,92X_3X_5 - 1,48X_4X_5 + 0,42X_1X_2X_3 - 0,21X_1X_2X_4 + 0,26X_1X_2X_5 + 0,19X_1X_3X_4 + 0,09X_1X_3X_5 - 0,05X_1X_4X_5 - 0,78X_2X_3X_4 - 0,35X_2X_3X_5 - 0,45X_2X_4X_5 + X_3X_4X_5 + 0,43X_1X_2X_3X_4 - 0,26X_1X_2X_3X_5 - 0,38X_1X_2X_4X_5 + 0,01X_1X_3X_4X_5 + 0,46X_2X_3X_4X_5 + 0,4X_1X_2X_3X_4X_5 \quad (III.2)$$

Pour mieux visualiser l'importance des coefficients traduisant l'effet des différents paramètres et de leurs interactions lors de l'extraction du cuivre et du zinc, nous les avons représentés sous forme d'histogramme sur les figures III-1 et III-2, respectivement.

Nous constatons que certains paramètres sont influents alors que d'autres le sont moins, ou très peu. Il est donc possible de simplifier les deux modèles établis.

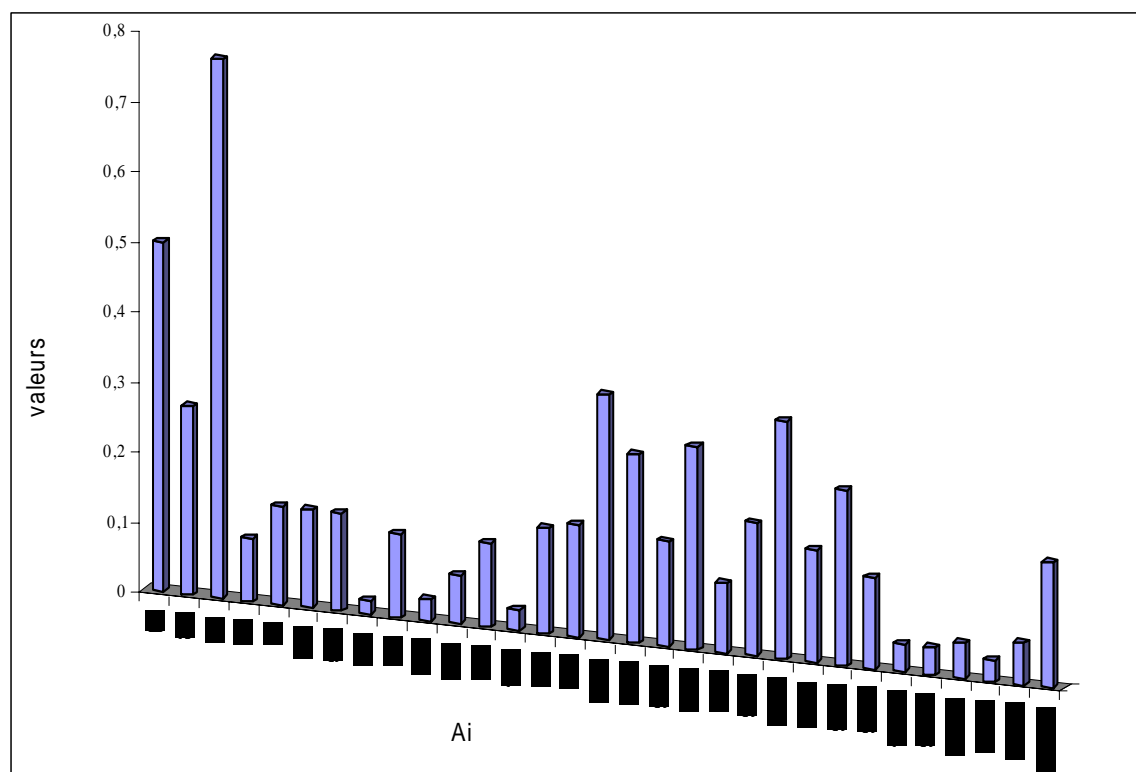


Figure III.1 : Effets des facteurs principaux et de leurs interactions sur l'extraction du cuivre

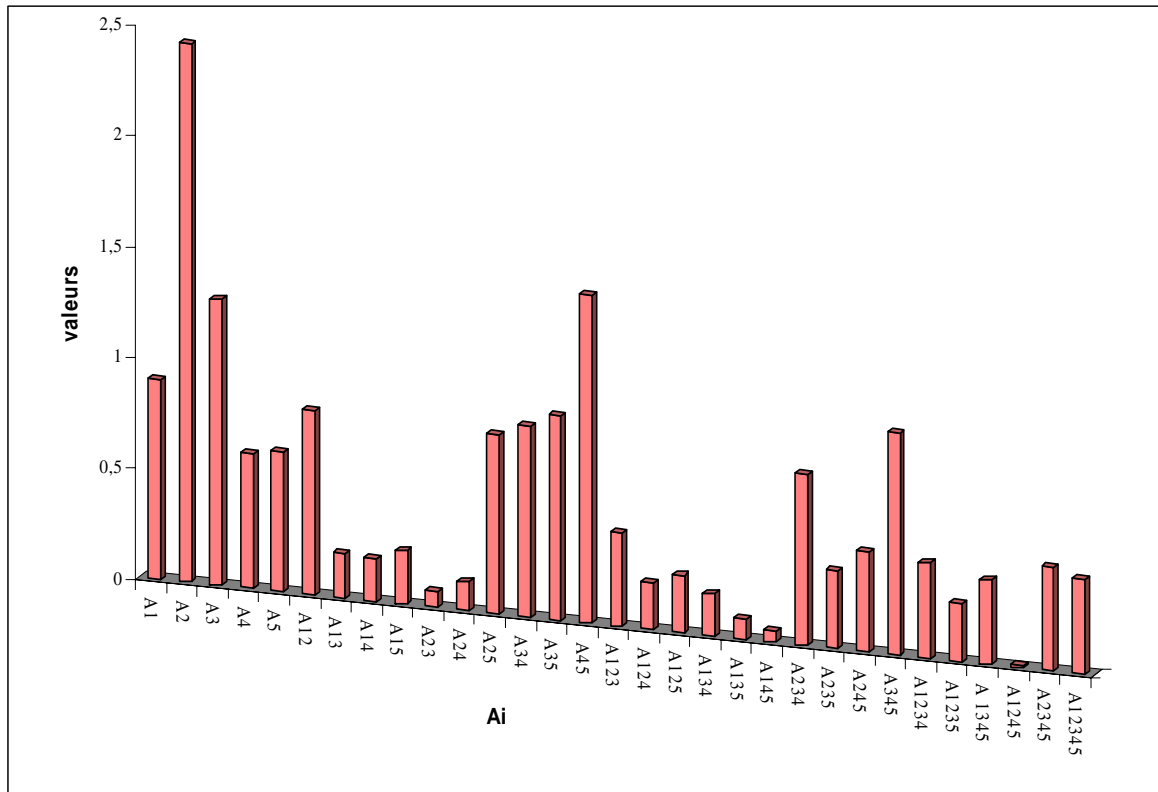


Figure III.2 : Effets des facteurs principaux et de leurs interactions sur l'extraction du zinc

### III.4. Simplification des modèles établis

Pour juger de l'importance de chaque coefficient nous avons utilisé une méthode mathématique consistant à négliger tout facteur dont la valeur est inférieure à l'erreur type moyenne définie par la relation (III.3)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (A_i)^2}{N}} \dots\dots\dots(III.3)$$

(A<sub>i</sub>)<sup>2</sup> : Représente variance d'interaction des coefficients d'ordre 4 et 5.

N : nombre de variances.

Les valeurs des variances d'interaction et de l'erreur type moyenne de chaque métal sont données dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : variances d'interactions d'ordre 4 et 5

Polluant	Cu <sup>+2</sup>		Zn <sup>+2</sup>	
	Variance d'interaction	Erreur type moyenne	Variance d'interaction	Erreur type moyenne
A <sub>1234</sub>	0	0,08	0,18	0,37
A <sub>1235</sub>	0		0,07	
A <sub>1345</sub>	0		0,14	
A <sub>1245</sub>	0		0	
A <sub>2345</sub>	0		0,22	
A <sub>12345</sub>	0,03		0,18	

En tenant compte des erreurs types moyennes respectives, et cela en éliminant les coefficients inférieurs aux erreurs types, les modèles mathématiques (III.1) et (III.2) exprimant les rendements d'extraction du cuivre et du zinc, se redisent aux expressions (III.4) et (III.5), respectivement.

$$Y_{Cu} = 97,4 + 0,51X_1 + 0,26X_2 + 0,78X_3 + 0,1X_4 - 0,13X_5 + 0,13X_1X_2 - 0,15X_1X_3 + 0,11X_1X_5 + 0,12X_2X_5 - 0,16X_3X_5 + 0,15X_4X_5 - 0,34X_1X_2X_3 + 0,28X_1X_2X_4 - 0,14X_1X_2X_5 - 0,28X_1X_3X_4 + 0,11X_1X_3X_5 - 0,18X_1X_4X_5 - 0,32X_2X_3X_4 + 0,17X_2X_3X_5 - 0,24X_2X_4X_5 + 0,14X_3X_4X_5 + 0,19X_1X_2X_3X_4X_5 \dots \dots \dots (III.4)$$

$$Y_{Zn} = 93,81 + 0,9X_1 - 2,43X_2 + 1,29X_3 + 0,61X_4 - 0,63X_5 - 0,81X_2X_5 - 0,85X_3X_4 - 0,92X_3X_5 - 1,48X_4X_5 + 0,42X_1X_2X_3 - 0,78X_2X_3X_4 - 0,45X_2X_4X_5 + X_3X_4X_5 + 0,43X_1X_2X_3X_4 - 0,38X_1X_2X_4X_5 + 0,46X_2X_3X_4X_5 + 0,4X_1X_2X_3X_4X_5 \dots \dots \dots (III.5)$$

Pour mieux visualiser les effets des facteurs principaux et des interactions intervenant dans les modèles réduits (III.4) et (III.5), nous les avons représentés sous forme d'histogramme (figures III.3 et III.4).

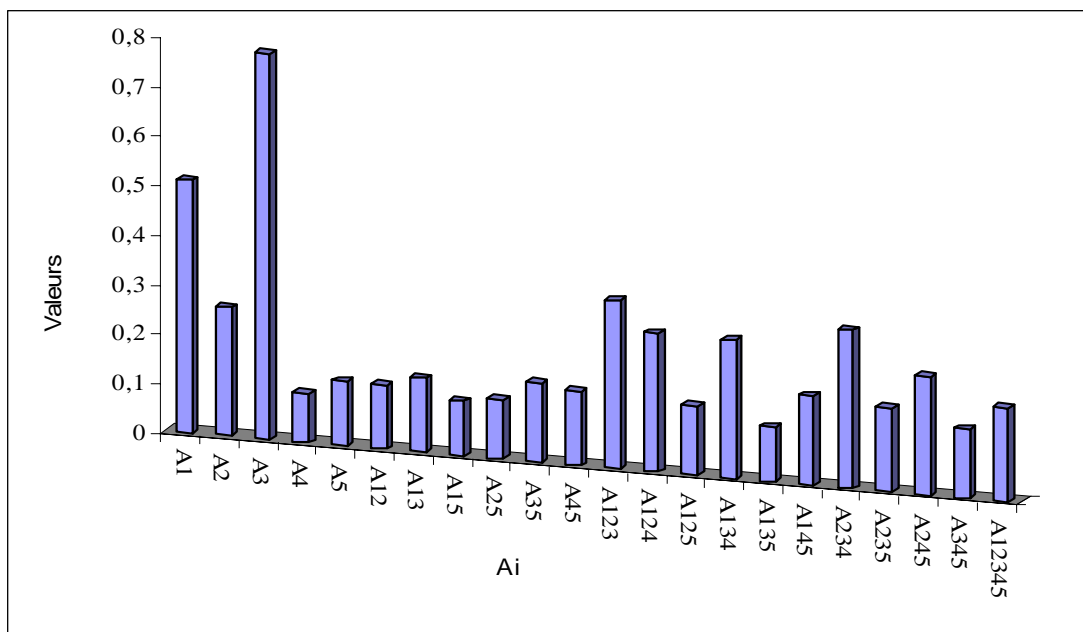


Figure III.3 : Effets des facteurs et interactions significatifs sur l'extraction du cuivre

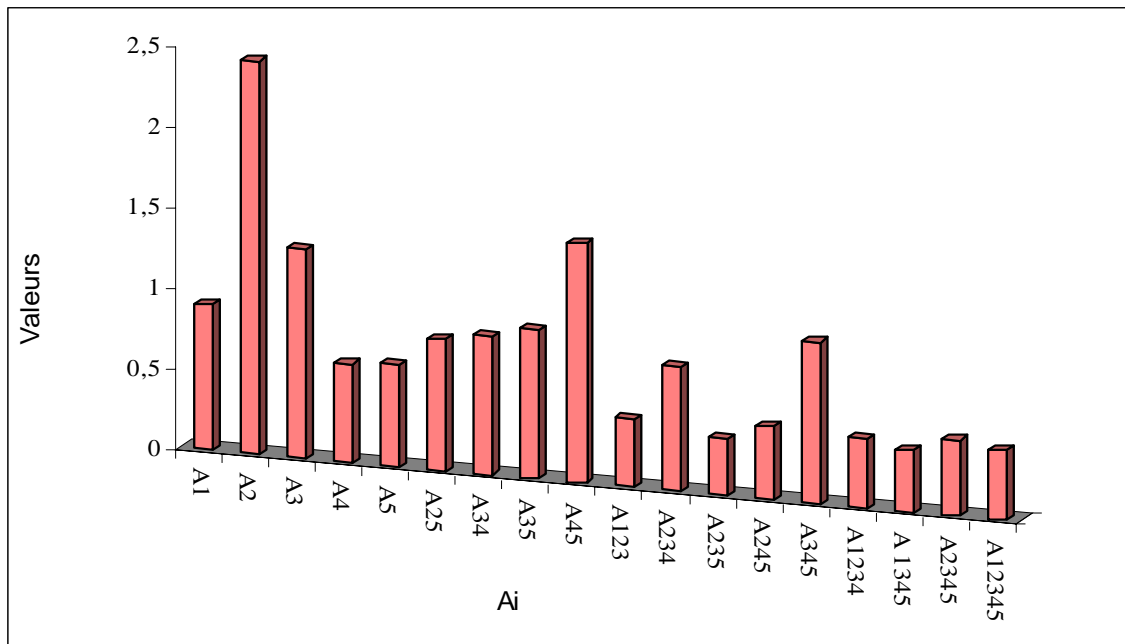


Figure III.4: Effets des facteurs et interactions significatifs sur l'extraction du zinc

### III.5. Vérification de la validité des modèles simplifiés

La validité des équations III.4 et III.5 a été vérifiée pour le cuivre et le zinc en milieux sulfate et chlorure dans le domaine d'étude et hors de ce domaine. Les écarts entre les rendements calculés à partir de ces modèles simplifiés sont déterminés à l'aide de l'équation (III.6)

Les écarts des résultats expérimentaux par rapport aux valeurs calculées à partir du modèle réduit sont déterminés à l'aide de la relation :

$$E(\%) = \left( \frac{|R_{exp} - R_{theo}|}{R_{MAX}} \right) \dots\dots\dots(III.6)$$

Ou :  $R_{MAX}$  représente le rendement maximum entre la valeur expérimentale et théorique.

#### *Dans le domaine d'étude*

Afin de vérifier la validité du modèle dans le domaine d'étude, des essais expérimentaux de l'extraction des deux métaux en milieu sulfaté et chloré ont été réalisés dans les conditions suivantes :

- \* [DEHPA]=10% de la phase organique,
- \*  $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 50 \text{ mg/l}$ ,
- \*  $V_{agt} = 450 \text{ tr/min}$
- \*  $pH = 5,5$

Les résultats obtenus dans les deux milieux sont rassemblés dans le tableau III.4 ou nous avons également ajouté les valeurs déduites des modèles réduits.

L'examen de ce tableau montre que quelque soit le milieu considéré les rendements d'extraction du cuivre et du zinc calculés à partir des modèles simplifiés respectifs sont en bon accord avec ceux déterminés expérimentalement. En effet l'écart moyen est inférieur à 2%.

Tableau III.4 : Vérification de la validité du modèle étudié dans le domaine milieu sulfate

Milieu	Sulfate			chlorure		
	R <sub>exp</sub> (%)	R <sub>theo</sub> (%)	E (%)	R <sub>exp</sub> (%)	R <sub>theo</sub> (%)	E (%)
Métal						
Cu	99,22	98,28	0,95	99,07	98,08	1,07
Zn	95,56	96,52	0,99	96,98	95,34	1,69

#### *Hors du domaine d'étude*

Afin de vérifier la validité des deux modèles réduits en dehors du domaine étudié, nous avons effectué quelques essais d'extraction.

Pour chaque milieu, deux valeurs de pH (2.5, 7) et de teneur en Cu et Zn (25 et 75 % en masse) ont été testé. Quant à la concentration du DEHPA et la vitesse d'agitation, leurs valeurs respectives ont été fixées à 15% et 450 tr/min.

Le tableau III.5 où nous avons rassemblé les rendements théoriques et expérimentaux, montre que l'extraction des deux modèles en dehors du domaine d'étude ne peut se faire en aucun cas.

Tableau III.5 : Rendements calculés à partir des modèles réduits comparés à ceux déterminés expérimentalement hors du domaine d'étude

Milieu	sulfate						Chlorure					
	Essais 1 [Cu]=25% ;[Zn]=75% ; pH=2,5			Essais2 [Cu]=75% ;[Zn]=25% pH=7			Essais1 [Cu]=25% ;[Zn]=75% ; pH=2,5			Essais2 [Cu]=75% ;[Zn]=25% pH=7		
	R <sub>exp</sub> (%)	R <sub>theo</sub> (%)	E (%)	R <sub>exp</sub> (%)	R <sub>theo</sub> (%)	E (%)	R <sub>exp</sub> (%)	R <sub>theo</sub> (%)	E (%)	R <sub>exp</sub> (%)	R <sub>theo</sub> (%)	E (%)
Cu	82,67	101,71	18,72	93,91	101,58	7,55	83,33	95,76	12,98	69,58	101,59	31,51
Zn	79,85	102,82	22,34	87,56	108,85	19,56	7,69	106,2	92,82	93,51	99,6	6,11

## Exploitation des modèles simplifiés

### III.6.1. Courbes iso-rendement

Les courbes iso-rendement représentent des surfaces délimitant un volume. L'importance du volume ou de la surface dans un domaine d'étude bien déterminé correspond au champ d'application du modèle.

Elle, sont tracées à partir du modèle simplifié en faisant varier à chaque fois trois variables et en maintenant les rendements constants.

Le modèle simplifié étant de la forme :  $Y=f(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5)$ , trois variables  $X_i, X_j,$  et  $X_k$  seront choisies pour tracer les courbes iso-rendement; toutes les autres variables seront maintenues constantes.

Pour établir les différents domaines d'application des modèles et leur prévision en terme de rendement maximum à atteindre, nous avons choisi de fixer la vitesse d'agitation ( $X_4$ ), car nous constatons qu'elle est peu influente sur le rendement, et le milieu ( $X_5$ ). Ce choix nous permettra d'étudier et comparer les deux milieux.

En fixant  $Y$ , il est possible de tracer  $X_3=f(X_1, X_2)$ , soit la concentration de l'extractant en fonction du pH, et de la teneur en polluants.

Dans ce qui suit, nous présenterons pour le cuivre et le zinc en milieu sulfaté et chloré seules les courbes permettant de cerner le domaine correspondant aux meilleurs rendements. Les autres courbes sont présentées en annexes 3 et 4.

### III.6.2. Optimisation de l'extraction

#### III.6.2.1 Milieu sulfate

##### Cas 1 : $V_{ag}= 400$ tr/min

Nous représenterons successivement le cas de l'extraction du cuivre puis celui de l'extraction du zinc

##### *Extraction du cuivre*

Dans ce cas  $(x_4, x_5)= (-1, -1)$ , l'équation du modèle simplifié devient :

$$Y = 97,02 - 0,73X_1 - 0,62X_2 - 0,29X_1X_2 + X_3(0,48 + 0,31X_1 + 0,49X_2 - 0,53X_1X_2) \Leftrightarrow$$

$$X_3 = \frac{Y - 97,02 - 0,73X_1 + 0,62X_2 - 0,29X_1X_2}{0,48 - 0,31X_1 + 0,49X_2 - 0,53X_1X_2}$$

La figure III.5 représente différentes courbes dans un domaine où il est possible d'atteindre en milieu sulfate un rendement en cuivre de 98% avec une vitesse de 400tr/min. Ce domaine correspond à:

- ▶  $X_1 = \text{pH} \in [4,5, 5]$
- ▶  $X_2 = [\text{Cu}^{+2}] \in [25, 75]$
- ▶  $X_3 = [\text{DEHPA}] \in [8,4, 10]$

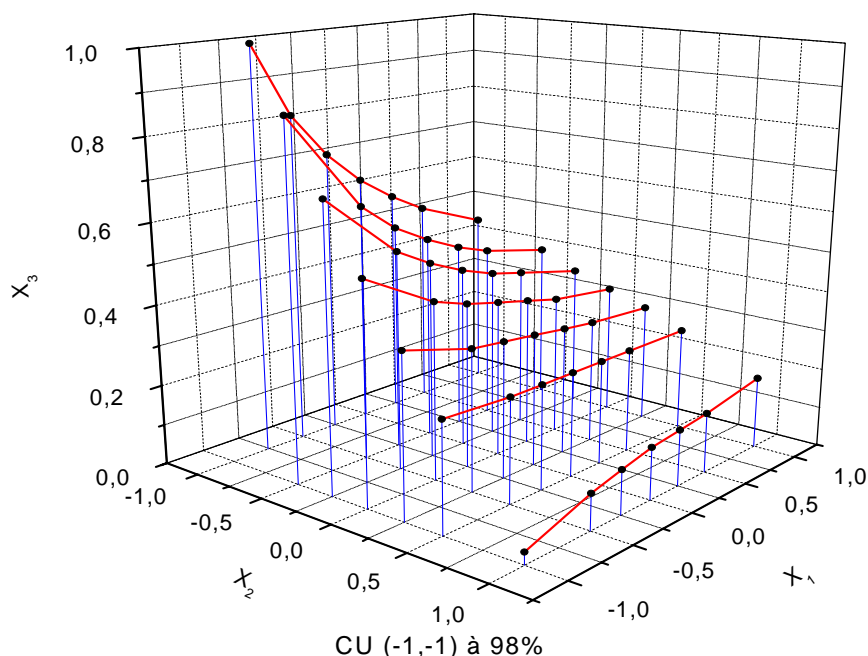


Figure III-5 : Evolution de la concentration du DEHPA en fonction du pH et de la concentration du Cu pour R=98% (milieu sulfate,  $V_{\text{agt}} = 400 \text{tr/min}$ )

### Extraction du zinc

Dans les conditions  $(x_4, x_5) = (-1, -1)$ , l'équation du modèle réduit III.5 prend la forme :

$$Y = 93,83 + 0,9X_1 - 2,07X_2 + 0,38X_1X_2 + X_3(4,06 + 1,24X_2 + 0,42X_1X_2)$$

Elle peut aussi s'écrire

$$X_3 = \frac{Y - 93,83 - 0,9X_1 + 2,07X_2 - 0,38X_1X_2}{4,06 + 1,24X_2 + 0,42X_1X_2}$$

Dans ce cas (figure III.6) le modèle prévoit la possibilité d'obtention d'un rendement en zinc de 98% en milieu sulfate à une vitesse d'agitation de 400 tr/min. Ce domaine correspond à :

- ▶  $X_1 = \text{pH} \in [4,5, 5,5]$
- ▶  $X_2 = [\text{Zn}^{+2}] \in [25, 71,25]$
- ▶  $X_3 = [\text{DEHPA}] \in [9,15, 10]$

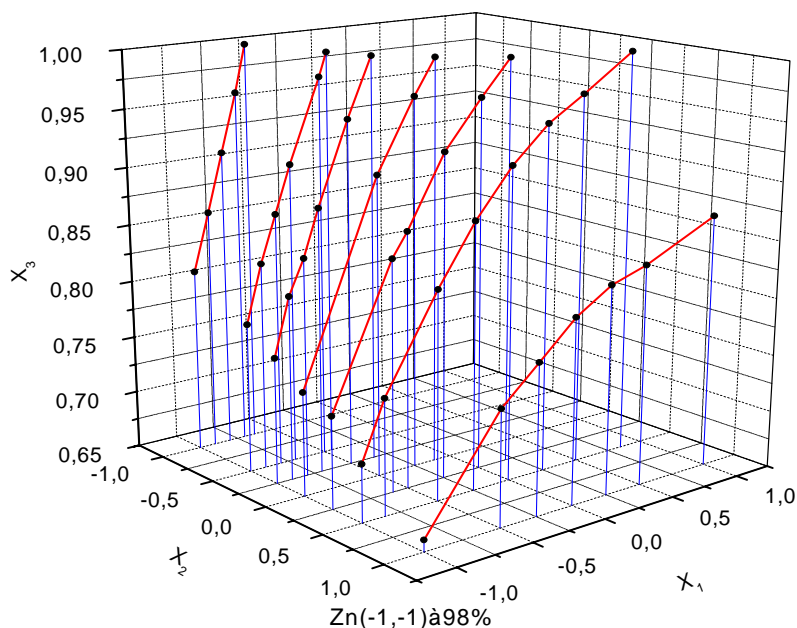


Figure III.6 : Evolution de la concentration du DEHPA en fonction du pH et de la concentration du Zn pour R=98% (milieu sulfate,  $V_{agt}= 400tr/min$ )

**Cas 2 :  $V_{agt}= 500 tr/min$**

*Extraction du cuivre*

Dans le cas où  $(x_4, x_5) = (-1, 1)$ , l'équation du modèle réduit s'écrit :

$$Y = 97,58 + 0,29X_1 - 0,1X_2 - 0,01X_1X_2 + X_3(1,08 - 0,05X_1 + 0,49X_2 - 0,15X_1X_2)$$

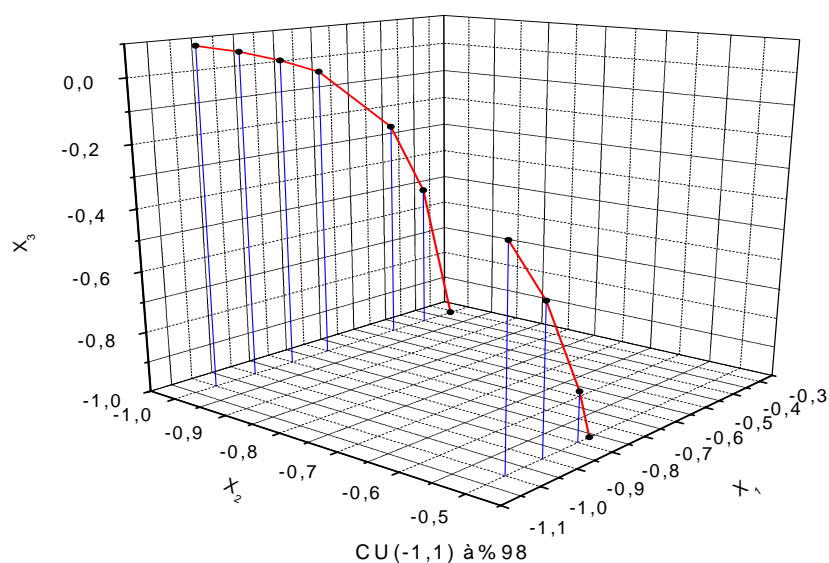
$$X_3 = \frac{Y - 97,58 - 0,29X_1 + 0,1X_2 - 0,01X_1X_2}{1,08 - 0,05X_1 + 0,49X_2 - 0,15X_1X_2}$$

La figure III-7 (a) montre que le modèle prévoit la possibilité d'obtenir en milieu sulfate un rendement de 98%, mais dans un domaine très restreint, limité aux conditions suivantes :

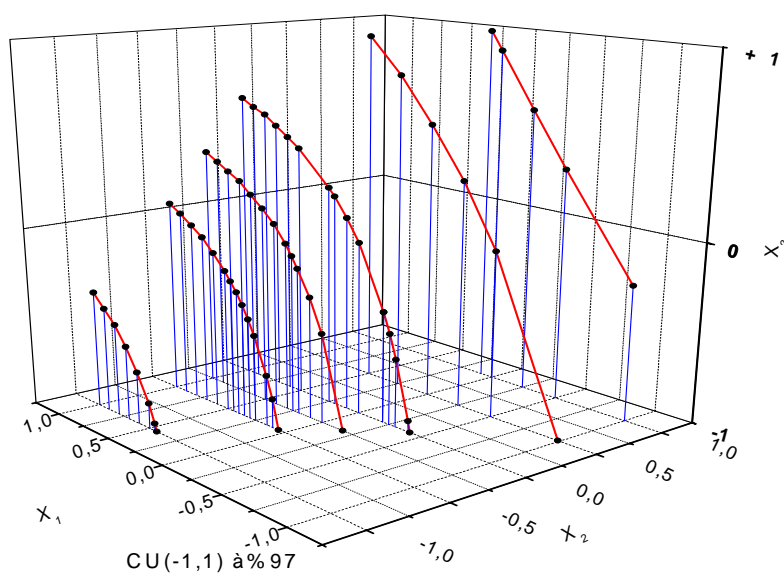
- ▶  $X_1 = pH \in [4,5, 4,75]$
- ▶  $X_2 = [Cu^{+2}] \in [25, 62,5]$
- ▶  $X_3 = [DEHPA] \in [8,975, 10]$

Par contre, pour un rendement en cuivre de 97% (figure III-7 (b)), le domaine de travail est plus vaste :

- ▶  $X_1 = pH \in [4,5, 4,875]$
- ▶  $X_2 = [Cu^{+2}] \in [25, 75]$
- ▶  $X_3 = [DEHPA] \in [7,175, 10]$



(a) R= 98%



(b) R= 97%

Figure III.7 : Evolution de la concentration du DEHPA en fonction du pH et de la concentration du Cu pour (milieu sulfate,  $V_{agt}=500tr/min$ )

### Extraction du zinc

Aux conditions  $(x_4, x_5) = (-1, 1)$ , l'équation du modèle réduit devient :

$$Y = 93,98 + 0,9X_1 - 2,78X_2 + 0,38X_1X_2 + X_3(0,22 + 0,32X_2 - 0,44X_1X_2)$$

Elle peut aussi s'écrire

$$X_3 = \frac{Y - 93,98 - 0,9X_1 + 2,78X_2 - 0,38X_1X_2}{0,22 + 0,32X_2 - 0,44X_1X_2}$$

La figure III.8 montre qu'en milieu sulfate et à une vitesse d'agitation égale à 500tr/min, il est possible d'atteindre un rendement en zinc de 97% dans le domaine suivant :

- ▶  $X_1 = \text{pH} \in [4,875, 5,25]$
- ▶  $X_2 = [\text{Zn}^{+2}] \in [69,125, 75]$
- ▶  $X_3 = [\text{DEHPA}] \in [5, 10]$

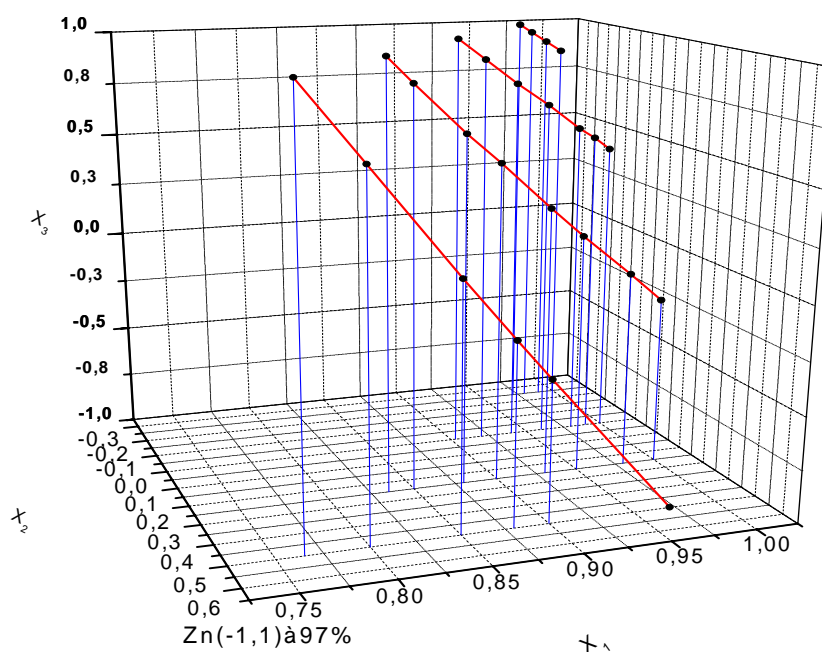


Figure III.8 : Evolution de la concentration du DEHPA en fonction du pH et de la concentration du Zn pour R=97% (milieu sulfate,  $V_{agt}=500\text{tr/min}$ )

### III.6.2.2 Milieu chlorure

#### Cas 1 : $V_{ag}=400 \text{ tr/min}$

##### *Extraction du cuivre*

Dans le cas où  $(x_4, x_5) = (1, -1)$ , l'équation du modèle réduit prend la forme suivante:

$$Y = 97,58 + 0,29X_1 - 0,1X_2 - 0,01X_1X_2 + X_3(1,08 - 0,05X_1 + 0,49X_2 - 0,15X_1X_2)$$

Ou encore

$$X_3 = \frac{Y - 97,58 - 0,29X_1 + 0,1X_2 - 0,01X_1X_2}{1,08 - 0,05X_1 + 0,49X_2 - 0,15X_1X_2}$$

La figure III9 (a) montre que le modèle (III.4) prévoit la possibilité d'obtenir un rendement en cuivre de 99% mais dans un domaine très restreint. Il s'agit de :

- ▶  $X_1 = \text{pH} \in [4,5, 4,75]$
- ▶  $X_2 = [\text{Cu}^{+2}] \in [25, 62,5]$
- ▶  $X_3 = [\text{DEHPA}] \in [8,975, 10]$

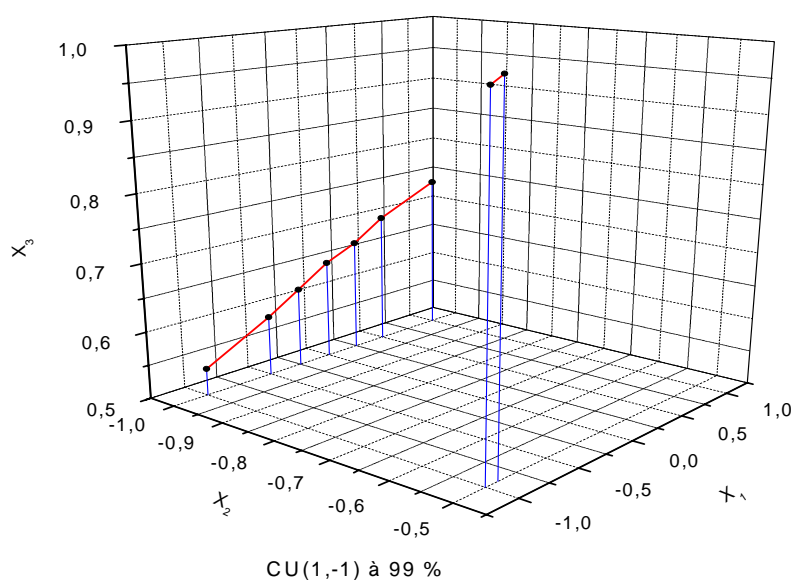
Par contre pour un rendement en cuivre de 98% (figure III9 (b)), deux zones d'étude sont possibles :

La première correspond au domaine de variation des paramètres suivant :

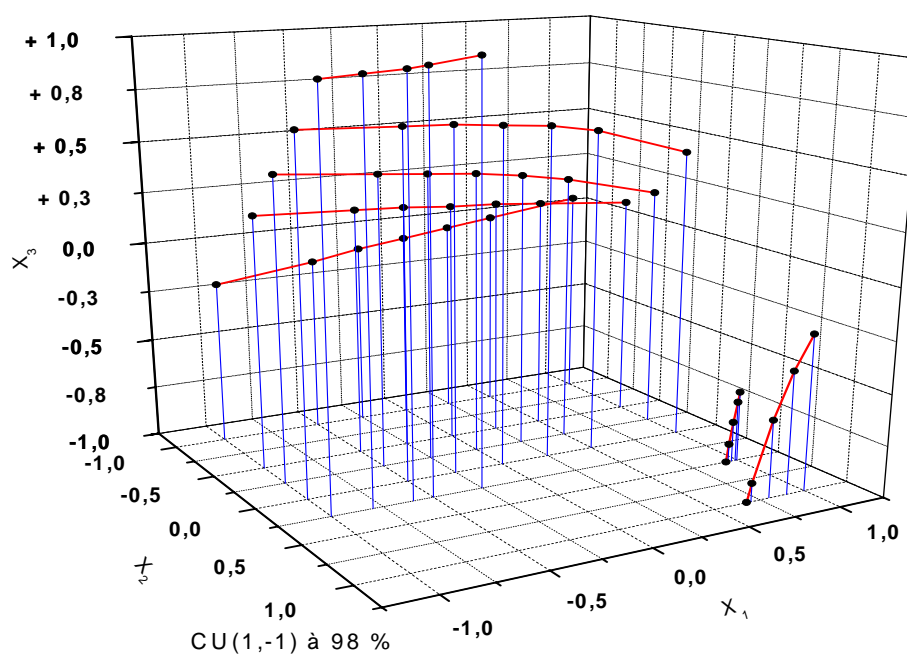
- ▶  $X_1 = \text{pH} \in [4,5, 4,875]$
- ▶  $X_2 = [\text{Cu}^{+2}] \in [25, 75]$
- ▶  $X_3 = [\text{DEHPA}] \in [7,175, 10]$

La deuxième correspond au domaine de travail suivant :

- ▶  $X_1 = \text{pH} \in [5,25, 5,5]$
- ▶  $X_2 = [\text{Cu}^{+2}] \in [66,9, 75]$
- ▶  $X_3 = [\text{DEHPA}] \in [5, 6,9]$



(a) R=99%



(b) R=98%

Figure III.9 : Evolution de la concentration du DEHPA en fonction du pH et de la concentration du Cu pour (milieu chlorure,  $V_{agt}=500tr/min$ )

### Extraction du zinc

Dans le cas où  $(x_4, x_5) = (1, -1)$ , l'équation du modèle réduit s'écrit :

$$Y = 96,53 + 0,9X_1 - 1,17X_2 + 0,38X_1X_2 + X_3(0,36 - 1,24X_2 + 0,42X_1X_2)$$

Ou bien :

$$X_3 = \frac{Y - 96,53 - 0,9X_1 + 1,17X_2 - 0,38X_1X_2}{0,36 - 1,24X_2 + 0,42X_1X_2}$$

D'après la figure III.10, il existe un domaine dans lequel il est possible d'atteindre, en milieu chlorure et à une vitesse de 400tr/min, un rendement 98%. Dans ce cas les domaines de travail sont :

- ▶  $X_1 = \text{pH} \in [4,5, 5,5]$
- ▶  $X_2 = [\text{Zn}^{+2}] \in [25, 46,6]$
- ▶  $X_3 = [\text{DEHPA}] \in [5,42, 10]$

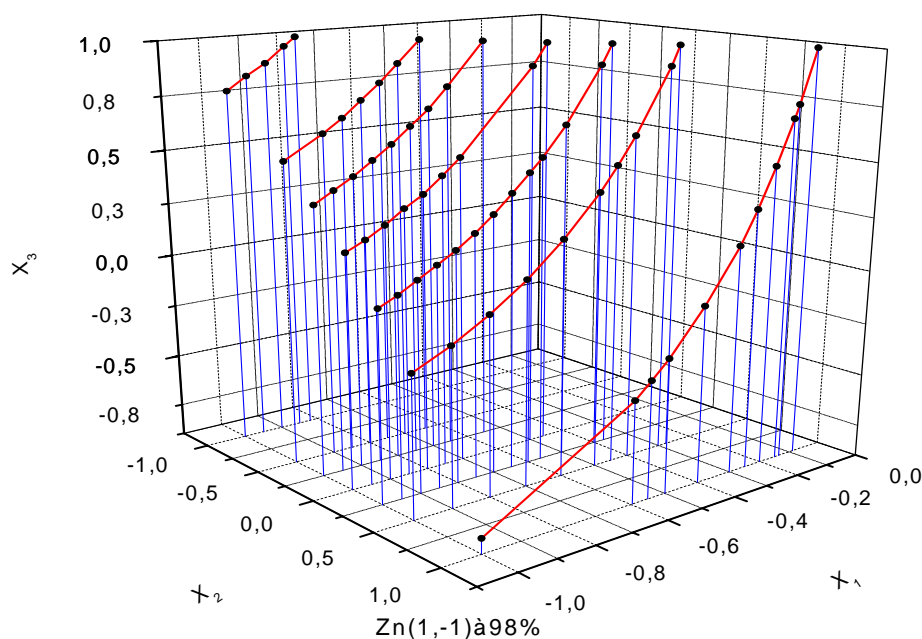


Figure III.10 : évolution de la concentration du DEHPA en fonction du pH et de la concentration du Zn pour R=98% (milieu chlorure,  $V_{agt}=400\text{tr/min}$ )

**Cas 2 :  $V_{agt}= 500 \text{ tr/min}$**

*Extraction du cuivre*

Dans le cas où  $(x_4, x_5) = (1, 1)$ , l'équation du modèle réduit devient :

$$Y = 97,48 - 0,61X_1 - 0,38X_2 + 0,55X_1X_2 + X_3(0,8 - 0,61X_1 - 0,49X_2 - 0,53X_1X_2)$$

Elle peut aussi s'écrire

$$X_3 = \frac{Y - 97,48 + 0,61X_1 - 0,38X_2 - 0,55X_1X_2}{0,8 - 0,61X_1 - 0,49X_2 - 0,53X_1X_2}$$

La figure III.11 montre qu'en milieu chlorure et à une vitesse d'agitation égale à 500tr/min, il est possible d'atteindre un rendement en cuivre de 98% dans le domaine suivant :

- ▶  $X_1 = \text{pH} \in [4,5, 5,5]$
- ▶  $X_2 = [\text{Cu}^{+2}] \in [25, 75]$
- ▶  $X_3 = [\text{DEHPA}] \in [7,05, 10]$

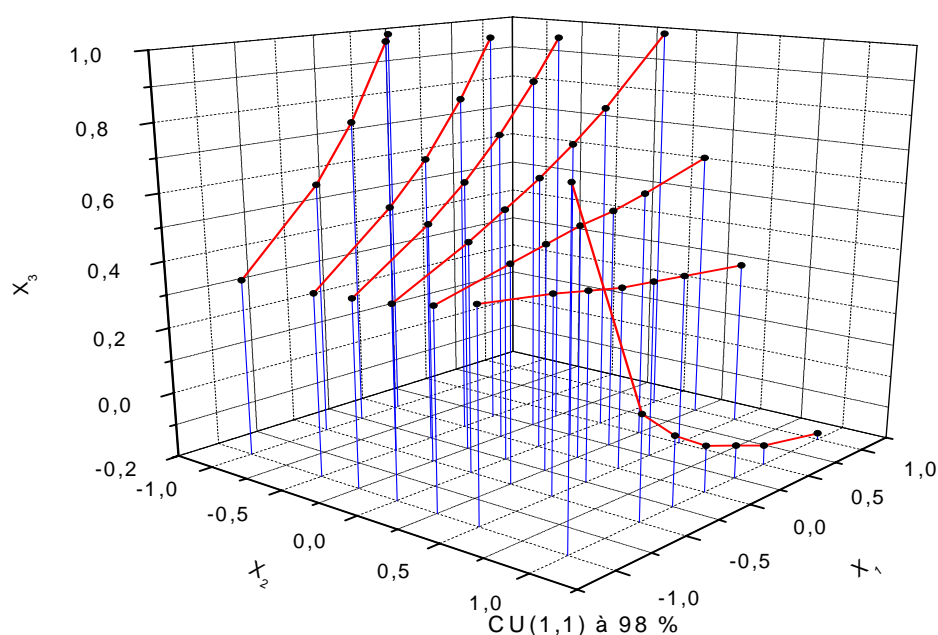


Figure III.11 : évolution de la concentration du DEHPA en fonction du pH et de la concentration du Cu pour R=98% (milieu chlorure,  $V_{agt}=500tr/min$ )

### Extraction du zinc

Dans le cas ou  $(x_4, x_5) = (1, 1)$ , l'équation du modèle réduit s'écrit:

$$Y = 92,31 + 0,9X_1 - 3,68X_2 + 0,38X_1X_2 + X_3(0,52 + 0,32X_2 + 1,28X_1X_2)$$

Elle peut également prendre la forme suivante :

$$X_3 = \frac{Y - 92,31 - 0,9X_1 + 3,68X_2 - 0,38X_1X_2}{0,52 - 0,32X_2 + 1,28X_1X_2}$$

Cette figure III.12 montre qu'en travaillant certaines conditions, il est possible d'obtenir en milieu chlorure et à une vitesse d'agitation de 500 tr/min, un rendement d'extraction de 96%. Ce domaine correspond à :

- ▶  $X_1 = \text{pH} \in [4,5, 5,5]$
- ▶  $X_2 = [\text{Zn}^{+2}] \in [25, 33,67]$
- ▶  $X_3 = [\text{DEHPA}] \in [5, 10]$

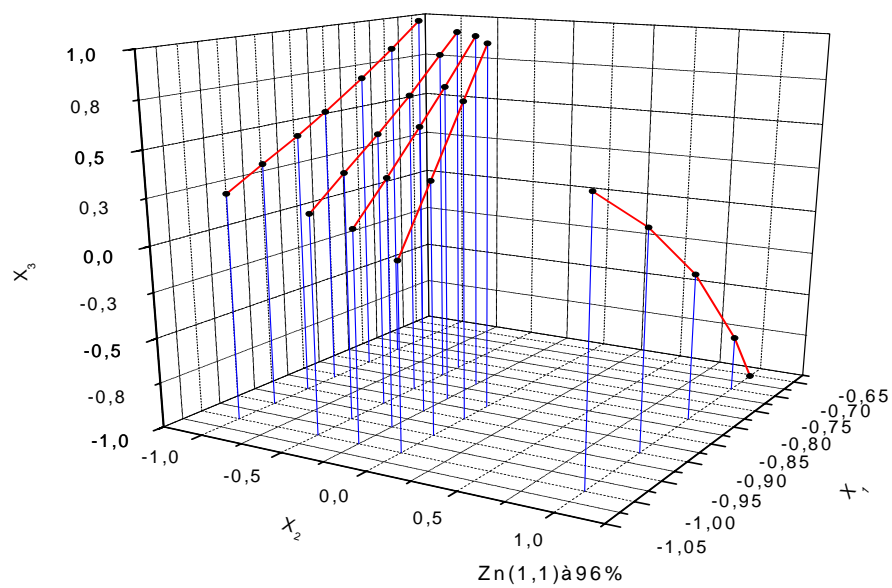


Figure III.12 : évolution de la concentration du DEHPA en fonction du pH et de la concentration du Zn pour R=96% (milieu chlorure,  $V_{agt}=500tr/min$ )

### III.7. Synthèse et conclusion

L'élaboration d'un modèle mathématique regroupant cinq paramètres opératoires différents à l'aide de la méthode des plans d'expérience nécessite la réalisation de  $2^5$  essais.

L'importance d'un paramètre est exprimée par un facteur représentant un terme du modèle.

Dans ce contexte, nous avons établis un modèle mathématique reliant le rendement d'élimination ou de récupération de deux métaux (Zn, Cu) en fonction d'un certain nombre de paramètres à savoir :

- Le pH
- La concentration du polluant
- La concentration de l'extractant
- La vitesse d'agitation

L'analyse des facteurs reflétant l'importance des paramètres des modèles a montré qu'il est possible de le simplifier, cependant, il est à remarquer que tous les paramètres opératoires sont influant individuellement, mais leur influence mutuelle est sans effet.

La validation des modèles obtenus a été vérifiée à moins de 2% d'écart dans le domaine d'études, cependant, hors domaine, l'écart est plus important, ceci est dû principalement à la nature des modèles mathématique.

La prévision des cas d'études peut être déduite en réalisant des systèmes de courbes. Trois cas peuvent être traités pour déterminer :

- Les conditions d'obtention d'un rendement donné
- Les conditions défavorables
- Les conditions optimales

Nous nous sommes intéressés à ce 3ème cas.

L'équation permettant d'obtenir les courbes de rendement est déduite à partir du modèle simplifié.

En milieu sulfaté, le rendement optimal que l'on peut obtenir est de 98% dans le cas des deux métaux. Ces conditions optimales sont :

	PH	[DEHPA]
Cu	[4,5, 5]	[8,4, 10]
Zn	[4,5, 5,5]	[9,15, 10]

Tous effluent liquide chargé de Zn et Cu doit être traité dans ces conditions pour pouvoir atteindre 98% de rendement.

Nous avons établis qu'il est possible d'élargir le domaine expérimental, sans trop influencer la rentabilité de l'extraction. Il est important de signaler qu'une vitesse d'agitation plus importante n'améliore pas l'extraction dans les deux cas (Cu ou Zn)

En milieu chlorure, le rendement d'extraction peut atteindre les 99% d'extraction, dans des conditions expérimentales restreintes, les 98% de rendement offre un domaine expérimental plus vaste.

Multitudes de cas on été traités et qui ont donnés les conditions d'obtention des rendements inférieurs à 98% , ces cas doivent être tenu en compte pour le choix des conditions opératoires lors de la mise en œuvre de cette opération.

Enfin il est à signaler que cette étude a permis de mettre en évidence la possibilité d'extraire les 2 métaux en même temps, avec des rendements très important, ce qui constitue un avantage dans le cas d'une purification d'un effluent chargé de métaux, mais un inconvénient dans le cas d'une séparation ou valorisation des métaux.

## Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail est de modéliser et optimiser l'extraction liquide-liquide du cuivre et du zinc à partir de solutions aqueuses préparées en laboratoire. L'extraction des deux métaux a été étudiée en milieux sulfate et chlorure.

- \* L'étude de la cinétique d'extraction du cuivre et du zinc aussi bien en milieu sulfaté qu'en milieu chloré, a montré que l'équilibre est rapide ; en effet le temps d'équilibre du cuivre est de 10 min pour les deux milieux ; celui du zinc est de 15 min en milieu chloré et 10 min en milieu sulfaté.
- \* L'extraction par le DEHPA est optimale à pH 6,5. Le taux d'extraction atteint en milieu sulfate pour le cuivre et le zinc sont : 96,94 %, 92,69 % respectivement ; en milieu chlorure qui semble plus favorable pour l'extraction, il est respectivement de 96,67 % et 97,32 %, du cuivre et du zinc.
- \* Le meilleur rendement en présence du TBP est atteint à un pH proche de 4,5. Les taux d'extraction respectifs du cuivre et du zinc, relativement faibles, sont de 69 % et 20 % en milieu sulfate et de 52 % et 20 % en milieu chlorure.
- \* L'extraction par le mélange DEHPA-TBP montre que le rendement décroît avec l'augmentation de la concentration du TBP dans la phase organique. Or à une faible concentration du TBP, le rendement est amélioré par rapport à celui obtenu par le TBP seul, mais pas à celui obtenu par le DEHPA seul et cela quelque soit le milieu.
- \* La récupération du cuivre par desextraction à l'EDTA est presque totale pour les deux milieux ; la récupération du zinc est favorisée en milieu sulfate (97%) ; en milieu chlorure les rendements de la desextraction de ce métal n'est que de 75 %.
- \* L'extraction du cuivre et du zinc par le DEHPA a été conduite selon un plan factoriel à deux niveaux. Le modèle mathématique lié à cette méthode d'expérimentation représente de manière très satisfaisante les résultats expérimentaux correspondants au domaine étudié, en effet l'écart moyen est inférieur à 2 %.

Vu l'importance de ce procédé de traitement des eaux chargées par les métaux lourds, des études approfondies portant sur les points suivants méritent d'être entreprises :

- Extension de ce procédé à l'extraction d'autres métaux.
- Application des systèmes d'extraction établis à l'étude des effluents réels.
- Transfert de masse du mélange Zn-Cu afin de localiser la zone de transfert dans la couche limite, ou dans le film liquide et de définir le type de réaction.
- Etablissement de modèles mathématiques de degré supérieur peut constituer un autre volet de la modélisation par les plans d'expériences.

## Références bibliographiques

- [1] **B.TRIMILLON**, « Electrochimie analytique et réaction en solution », tome 1, édition MASSON, Paris (1993).
- [2] **D.S FLETT, D. R. SPINK**, «Solvent extraction of non ferrous metals», Hydrometallurgy, I, p.207, a review (1972-1974).
- [3] **G. M. Ritcey and A. W. Ashbook**, «Solvent Extraction principles and Applications to process Metallurgy», Part I; pp.91-97, ELSEVIER, (1984).
- [4] **A.AZZOUZ, M. A.DIDI.**, «physico-chimie des agents complexant Organophosphorés». Ed. gama-IASI-Roummanie, (1998).
- [5] **J. A.ADAM, E. BOOTH AND J. D. H. STRICKLAND**, Anal. Chim; Acta, 6,462 (1952).
- [6] **A.W.FLETCHER and J.C.WILSON**, Bull, of Int. Of Min. Met. 652, 355, (1961).
- [7] **A.W.FLETCHER and D.S.FLETT**, J. Appl.Chem., 14, 250, (1964).
- [8] **L.MGINDIN**, «Solvent extract». Chem., Proc.Int. Conf., Geotborg, 438.
- [9] **R. DUMON** ; «Le phosphore et les composés phosphorés» ; Edition Masson, (1980).
- [10] **A.ELIAS** : «Etude par résonance magnétique nucléaire de la récupération de synthèse de l'acide D2HPA, synthèse et caractérisation d'agents extractants organophosphorés», Mémoire de magister, Centre de développement des matériaux CDM/COMENA, (1993).
- [11] **S. N. BHATTACHARYYA et B. GANGULY**, «Journal of Colloïde and interface science». 118(1), 1519, (1987).
- [12] **A.FAURE**, «Structure et dynamique des phase organique de Di(2-éthylhexyl)phosphate de sodium», thèse de doctorat et sciences, université de Nancy I, France, (1987).
- [13] **G.M.RITCEY et A.W. ASHERBROOK**, «Solvent Extraction», Vol.2, Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Netherlands, 167, (1979).
- [14] **K.AlcockGgrimley, T.VHealy, Kennedy and H.AC.Mc Kay**, trans.farady Soc., 52.39 (1956) in CHEGROUCHE Salah., THSE DOCTORAT. «Devloppement des procédés de traitement des résidus de zinc».
- [15] Wikipedia, l'encyclopédie libre 15 octobre (2006).
- [16] **Holleman, A. F. ; Wiberg**, édition académique, «chimie inorganique». Edition: San Diego. ISBN 0-12-352651-5, (2001).
- [17] **R.PRUNET, D.BOURDIN et D.PREVOTEAU**, «Structure de la matière» (chimie organique), Science et technologie de laboratoire, édition (1996).

- [18] Encyclopedia universsalis, France (1985).
- [19] Wikipedia, l'encyclopédie libre juin (2007).
- [20] **George Owusu**, «Selective extraction of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant». Hydrometallurgy 47, 205-215. ELSEVIER (1998).
- [21] **George Owusu**, «Selective extraction of copper from acidic Zn sulphate leach solution using LIX 622». Hydrometallurgy 51 1-8 ELSEVIER. (1999).
- [22] **Chu Yong Chang**, «purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using DEHPA» Hydrometallurgy. 56, 369-386. ELSEVIER. (2000).
- [23] **Taleb H. Ibrahim. Ronald Newman**, «Molecular modelling study of the aggregation behaviour of nickel (II), cobalt (II), lead (II) and zinc (II) bis (2-ethylhexyl) phosphate complexes». Journal of colloid and interface Science.294, 321-327. ELSEVIER. (2006).
- [24] **A.Mellah, D.Benachour**, «the solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluents». Chemical Engineering and processing 45, 684-690. ELSEVIER. (2006).
- [25] **Daniel Dayrell Pereira**, «Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using DEHPA (di-2-ethyl hexyl phosphoric acid) ». Separation and purification technology 53, 89-96.ELSEVIER. (2007).
- [26] **A. M. I. Ali, I. M. Ahmed, J. A Daoud**, «CYANEX 272 for the extraction and recovery of zinc from aqueous waste solution using a mixer-settler unit», Sep. Prif. Technol. 47, 135-140. (2006).
- [27] **Son-Ki Ihm**, «Analitical Science», Vol 10, April (1994).
- [28] **R. S. JUANG and Y.T. CHANG**, Ind. Eng. Chem.Res. 32, 207-213. (1993).
- [29] **M. SAMAR Mohamed El hadi**, «Epuration d'un effluent contenant des métaux toxique par un procédé de membrane liquide émulsionnée». Thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie et de l'école centrale paris. (1992).
- [30] **M.B. Mansur, M.J. Slater, E.C. Biscaia Jr**, «Equilibrium analysis of the reactive liquid-liquid test system ZnSO<sub>4</sub>/D2EHPA/n-heptane», Hydrometallurgy 63,117-126. (2002).
- [31] **Mohamed Amine DIDI, Nasr-eddine BELKHOUCHE**. «Separation of nickel and cooper by solvent extraction using D-2Ethylhexyl phosphoric acid-based synergy mixture». Taylor et Francis group. Solvent extraction and ion exchange, 23: 677-693, (2005).
- [32] **Maurice PILLET**, «Les plans d'expériences par la méthode Taguchi». édition d'organisation.Troisième tirage (2001).
- [33] **JAQUES GOUPY**, «plans d'expériences», Techniques de l'ingénieur, 230,1.996.

[34] **Hanane Bousfiha a,b, El-Housseine Rifi a, Azzouz Essamri b, Zineb Hatim c.** «L'extraction liquide–solide du zinc par des supports à base de phosphate de calcium ». C. R. Chimie 8, 215–218. Publié par Elsevier SAS. (2005).

[35] **Floréal Daniella.** «Spectrométrie d'absorption atomique». Centre de recherches sur la conservation des documents graphiques (CRCDG).

[36] **Nasr-eddine BELKHOUCHE.** «Contribution a l'étude de l'extraction liquide- liquide d'un mélange de sels d'acétate de Cu(II) et Ni(II) par DEHPA». Thèse de Magistère, faculté des sciences département de chimie-Tlemcen. (2003).

[37] **JAQUES GOUPY,** «Introduction aux plans d'expériences», 2<sup>ème</sup> édition, Dunod, paris, (2001).

## Annexe 1

### Propriétés du n-heptane

Tableau A.1.1 : Propriétés physico-chimiques du n-heptane [15]

Propriétés	Valeurs
Masse molaire (g/mol)	100.22
Densité (l'eau=1)	0.684
Hydrosolubilité	Non miscible
Point de fusion (°C) à 182.55 K	-90.61
Point d'ébullition (°C) à 182.55 K	98.42
Viscosités (Cp) à (25 °C)	0.386
Point d'inflammabilité (°C)	-4
Température d'auto allumage (°C)	285
Densité relative de vapeur (air=1)	3.46
Pression de vapeur (kPa) à 20°C	4.6

## Annexe 2

Tableau A.2.1 : Caractéristiques des produits utilisés en phase aqueuse

Caractéristique produit	Formule chimique	Masse molaire	Pureté (%)	origine
chlorure de zinc	ZnCl <sub>2</sub>	136,28	98	Panréac
Sulfate de zinc	ZnSO <sub>4</sub> .7 H <sub>2</sub> O	287	99.5	Panréac
chlorure de cuivre	CuCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O	170.48	100	EMerk
Sulfate de cuivre	CuSO <sub>4</sub> .5 H <sub>2</sub> O	249.68	99	Fluka

Tableau A.2.2 : Caractéristiques des produits utilisés en phase organique

Caractéristique produit	Masse molaire	Densité	Pureté (%)	origine
n-heptane	100.22	0.68	99	Panréac
DEHPA	322.43	1.026	98	Fluka
TBP	266.32	0.979	97	Aldrich.
EDTA	292.24	-	99.4	Panréac

## Annexe 4

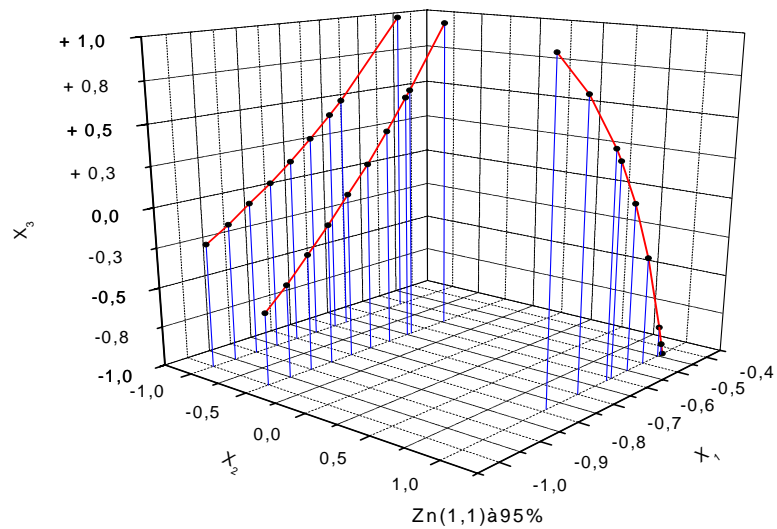
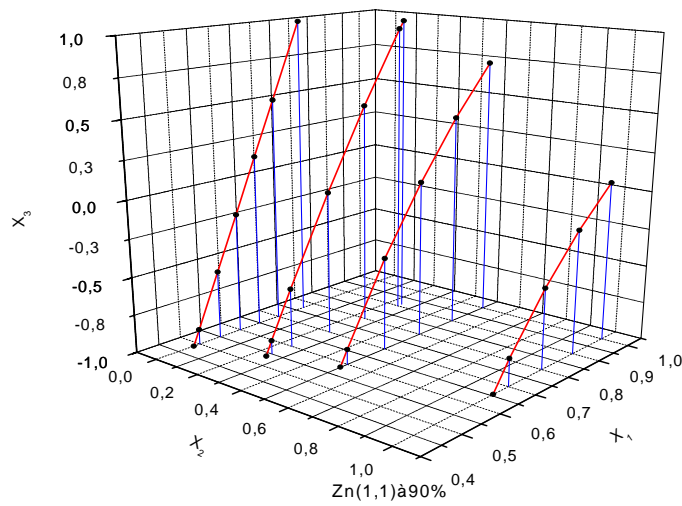
### Iso-rendement milieu chlorure

Vitesse d'agitation=500 tr/min

#### Zinc Cas (1,1)

$$Y = 92,31 + 0,9X_1 - 3,68X_2 + 0,38X_1X_2 + X_3(0,52 + 0,32X_2 + 1,28X_1X_2)$$

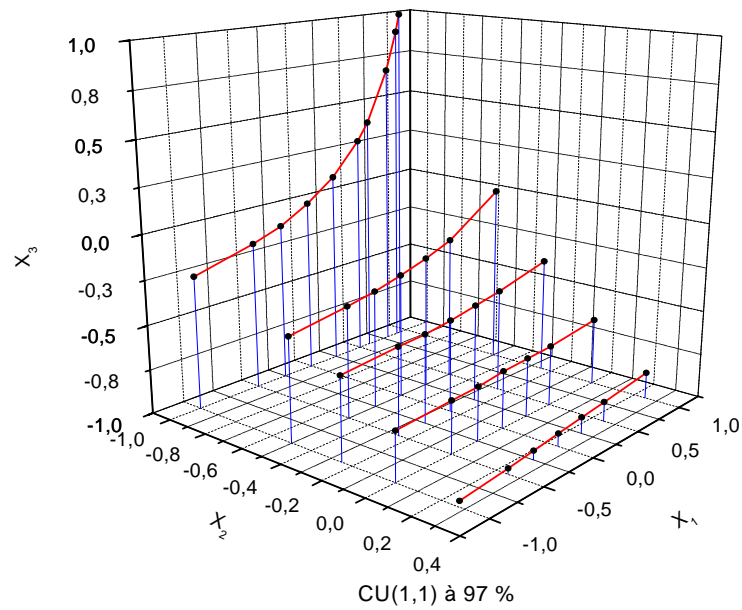
$$X_3 = \frac{Y - 92,31 - 0,9X_1 + 3,68X_2 - 0,38X_1X_2}{0,52 - 0,32X_2 + 1,28X_1X_2}$$



**Cuivre****Cas (1,1)**

$$Y = 97,52 + 0,51X_1 - 0,14X_2 + 0,27X_1X_2 + X_3(0,76 - 0,25X_1 + 0,15X_2 + 0,5X_1X_2)$$

$$X_3 = \frac{Y - 97,52 - 0,51X_1 + 0,14X_2 - 0,27X_1X_2}{0,76 - 0,25X_1 - 0,15X_2 + 0,53X_1X_2}$$

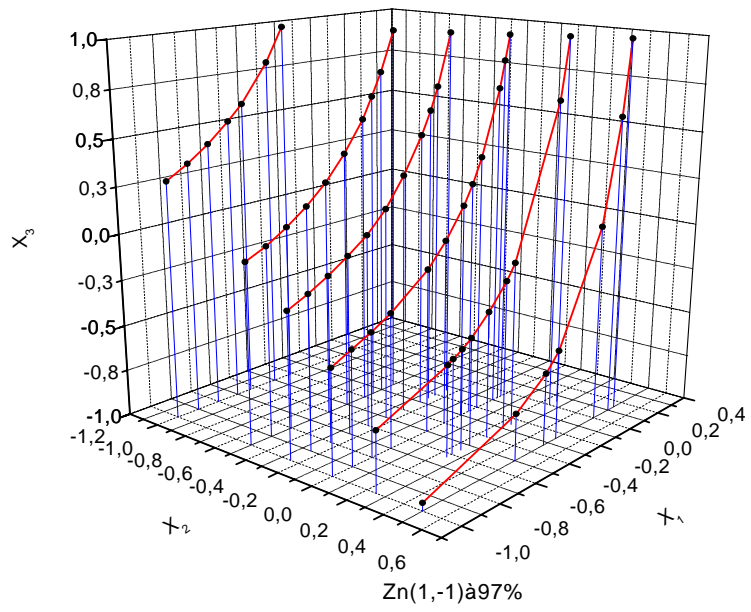
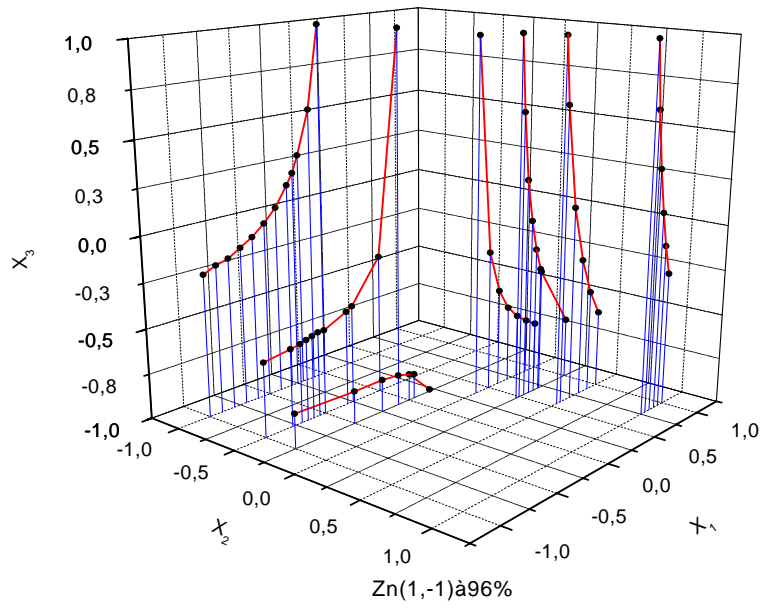


**Vitesse d'agitation=400 tr/min**

**Zinc Cas (1,-1)**

$$Y = 96,53 + 0,9X_1 - 1,17X_2 + 0,38X_1X_2 + X_3(0,36 - 1,24X_2 + 0,42X_1X_2)$$

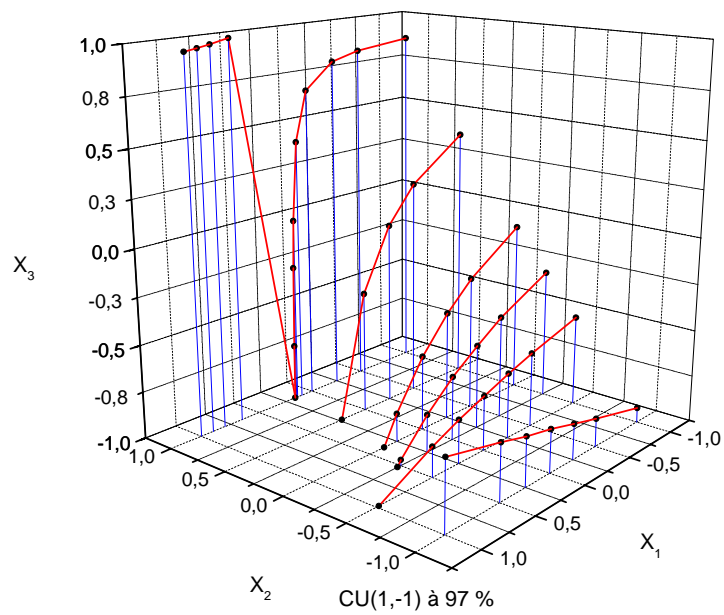
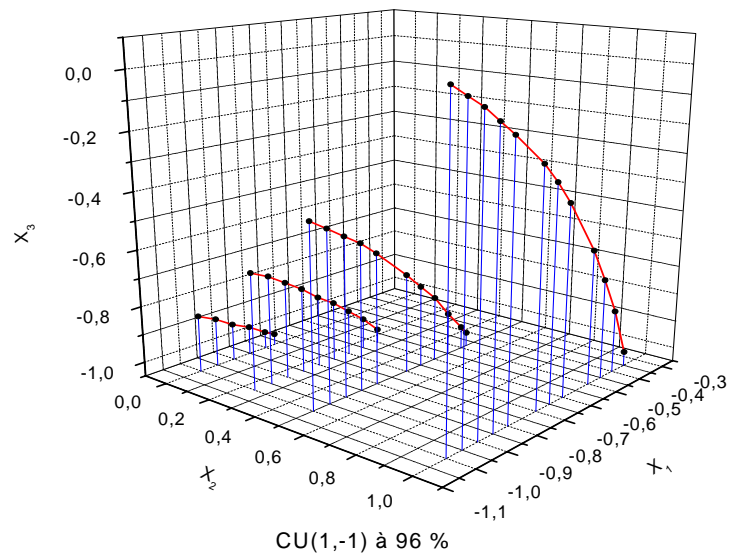
$$X_3 = \frac{Y - 96,53 - 0,9X_1 + 1,17X_2 - 0,38X_1X_2}{0,36 - 1,24X_2 + 0,42X_1X_2}$$



## Cuivre Cas (1,-1)

$$Y = 97,48 - 0,61X_1 - 0,38X_2 + 0,55X_1X_2 + X_3(0,8 - 0,61X_1 - 0,49X_2 - 0,53X_1X_2)$$

$$X_3 = \frac{Y - 97,48 + 0,61X_1 - 0,38X_2 - 0,55X_1X_2}{0,8 - 0,61X_1 - 0,49X_2 - 0,53X_1X_2}$$



## Annexe3

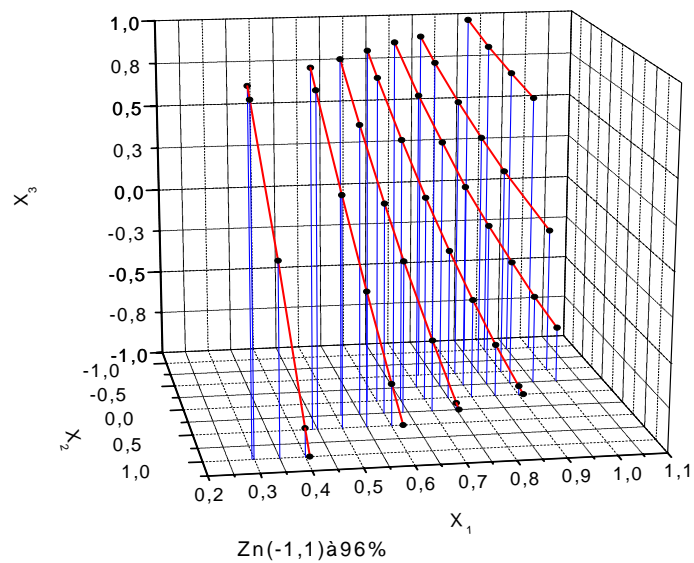
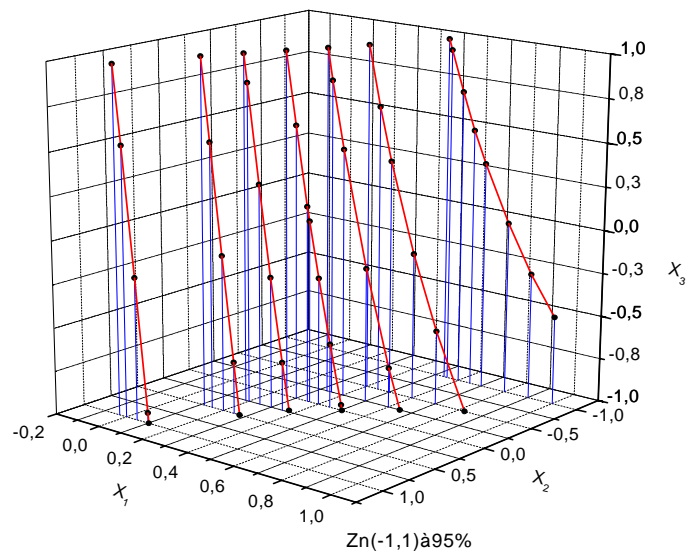
## Iso-rendement milieu sulfate

Vitesse d'agitation=500 tr/min

Zinc Cas (-1,1)

$$Y = 93,98 + 0,9X_1 - 2,78X_2 + 0,38X_1X_2 + X_3(0,22 + 0,32X_2 - 0,44X_1X_2)$$

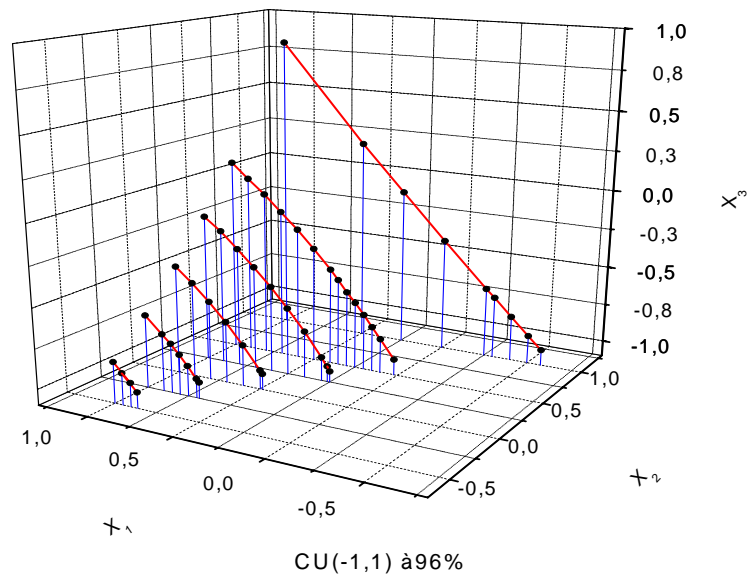
$$X_3 = \frac{Y - 93,98 - 0,9X_1 + 2,78X_2 - 0,38X_1X_2}{0,22 + 0,32X_2 - 0,44X_1X_2}$$



**Cuivre****Cas (-1,1)**

$$Y = 97,02 - 0,73X_1 - 0,62X_2 - 0,29X_1X_2 + X_3(0,48 + 0,31X_1 + 0,49X_2 - 0,53X_1X_2)$$

$$X_3 = \frac{Y - 97,02 - 0,73X_1 + 0,62X_2 - 0,29X_1X_2}{0,48 - 0,31X_1 + 0,49X_2 - 0,53X_1X_2}$$

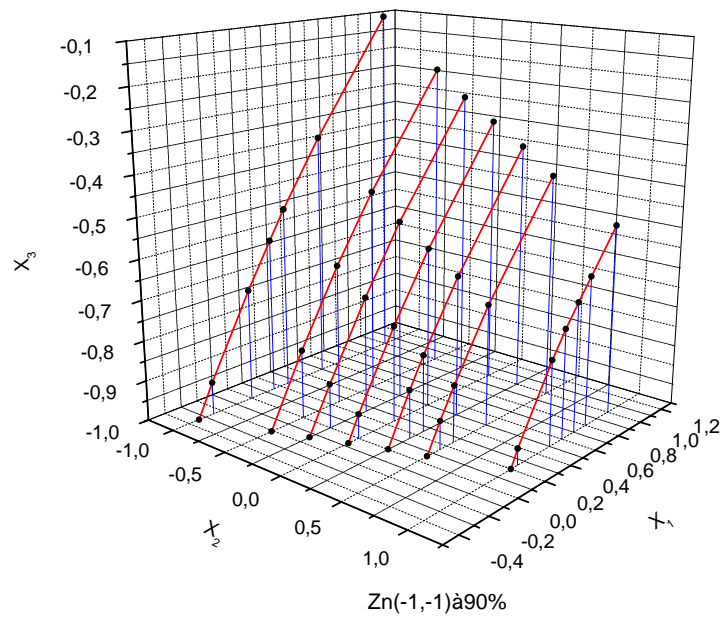
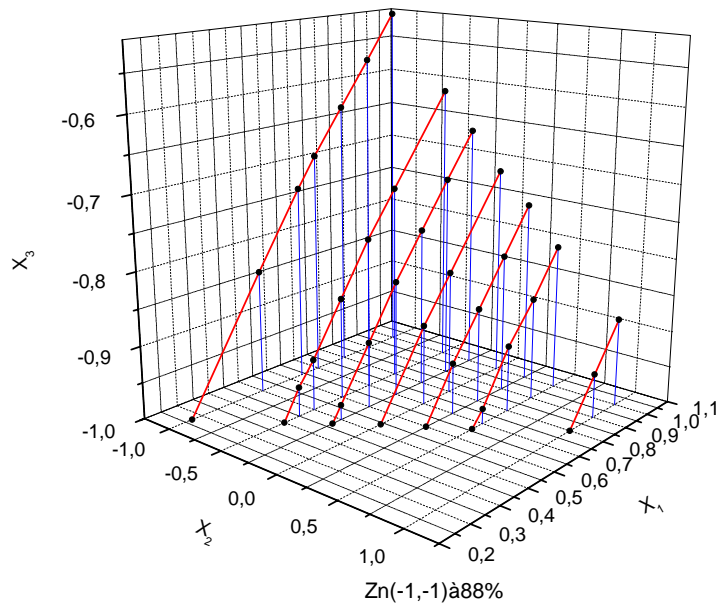


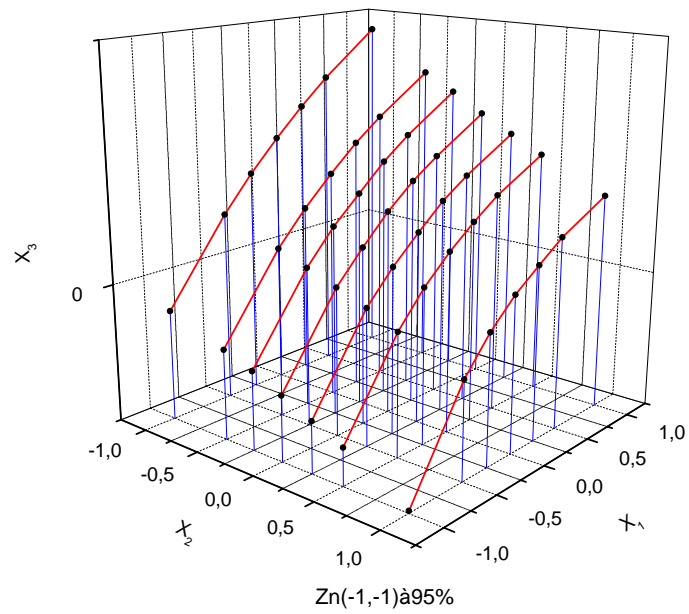
**Vitesse d'agitation=400 tr/min**

**Zinc Cas (-1,-1)**

$$Y = 93,83 + 0,9X_1 - 2,07X_2 + 0,38X_1X_2 + X_3(4,06 + 1,24X_2 + 0,42X_1X_2)$$

$$X_3 = \frac{Y - 93,83 - 0,9X_1 + 2,07X_2 - 0,38X_1X_2}{4,06 + 1,24X_2 + 0,42X_1X_2}$$





### Cuivre Cas (-1,-1)

$$Y = 97,58 + 0,29X_1 - 0,1X_2 - 0,01X_1X_2 + X_3(1,08 - 0,05X_1 + 0,49X_2 - 0,15X_1X_2)$$

$$X_3 = \frac{Y - 97,58 - 0,29X_1 + 0,1X_2 - 0,01X_1X_2}{1,08 - 0,05X_1 + 0,49X_2 - 0,15X_1X_2}$$

