

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
Université des Sciences et de la technologie  
Houari Boumediene (U.S.T.H.B) -ALGER  
FACULTE DE CHIMIE



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques

Par : Mr. GRAICHE Mohamed

**Thème**

**PROCEDE DE PURIFICATION ET DE RECUPERATION  
DU ZINC CONTENU DANS LES REJETS INDUSTRIELS  
ET URBAINS**

Soutenu publiquement le : 11 / 02 / 2011, devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> Djamel-Eddine AKRETCHE	Professeur	U.S.T.H.B.	Président
M <sup>me</sup> Fatma SADI	Professeur	U.S.T.H.B.	Directeur de thèse
M <sup>me</sup> Farida KAOUAH	Maître de Conférences/A	U.S.T.H.B.	Examinatrice
M <sup>r</sup> Madjid IDOUHAR	Maître de Conférences/A	U.S.T.H.B.	Examineur

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ceux qui m'ont donné la vie symbole de fierté et  
patience.*

*A ceux qui m'ont offert le bonheur, mes très chers parents  
et ma grand-mère.*

*A mes frères : Hassen et Hanafi.*

*A mes chères sœurs : Souad, Farida, Soraya et Lydia.*

*A mon frère Akli et son épouse Karima.*

*A mes amis de la promotion : Noureddine, Sofiane, Fatima  
et Chafia.*

*A tous ceux que j'aime et dont je n'ai pas cité leurs noms.*

*MOHAMED*

## *REMERCIEMENTS*

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

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

Je remercie très chaleureusement le Professeur Djamel-Eddine AKRETCHE à l'U.S.T.H.B, qui me fait l'honneur de présider ce jury.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Madame Farida KAOUAH, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B et Monsieur Madjid IDOUHAR, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer à ce jury et d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent à ceux qui m'ont permis d'effectuer les analyses par absorption atomique, en particulier, M<sup>me</sup> F. Aissani de l'université de Bejaia et M<sup>f</sup> A. Aknoun, M<sup>f</sup> T. Shemaouni du centre de recherche à draria (CRD).

Mes vifs remerciements sont adressés à M<sup>f</sup> M. Yabda Directeur de l'entreprise nationale des produits d'électrochimie (L'ENPEC) de Oued-Smar et au personnel de laboratoire de m'avoir aidé.

Mes remerciements vont à tous les membres de laboratoire en particulier. Mr A. Khouider, Mr M. Boufatit, Mme H. Saouli, Mme M. Bouchena et Mme H. Bouchabou, Mme N. Iddir et Mme R.Maachou pour leurs encouragements.

Je n'oublierai pas le soutien de mes amis, qui m'ont encouragé. Que N. Madaoui, L. Bait, A. Boudaa, B. Idir, A. Bestani, A. Saadi et S. Bourabe, trouvent ici ma profonde gratitude.

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

***PROCEDE DE PURIFICATION ET DE  
RECUPERATION DU ZINC CONTENU  
DANS LES REJETS INDUSTRIELS ET  
URBAINS***

# ***SOMMAIRE***

	Page
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>

## **CHAPITRE I : PARTIES BIBLIOGRAPHIQUES**

<b>I.1 GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS.....</b>	<b>4</b>
I.1.1 Définition des métaux lourds.....	4
I.1.2 Origine des métaux lourds.....	4
I.1.3 Impact des métaux lourds sur l'environnement.....	6
I.1.4 Différentes techniques de récupération des métaux lourds.....	7
<b>I.2 APERÇU GENERAL SUR LE ZINC.....</b>	<b>8</b>
I.2.1 Propriétés physico-chimiques.....	8
I.2.2 Minerais du Zinc.....	8
I.2.3 Utilisations du Zinc.....	8
I.2.4 Effet du Zinc sur la santé et l'environnement.....	9
I.2.4.1 Effet sur la santé.....	9
I.2.4.2 Effet sur l'environnement.....	9

## **CHAPITRE II : PRINCIPES GENERAUX DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE. APPLICATIONS**

<b>II.1 PRINCIPES GENERAUX DE L'EXTRACTION PAR SOLVANT.....</b>	<b>11</b>
II.1.1 Principe de base.....	11
II.1.2 Paramètres d'extraction.....	12
II.1.2.1 Choix de l'agent extractant.....	13
II.1.2.2 Choix du diluant.....	15
II.1.3 Loi de distribution-constante de distribution.....	16
II.1.4 Coefficient de distribution $D_M$ .....	17
II.1.5 Rendement ou efficacité de l'extraction ( $E_M$ ).....	18

II.1.6	Processus d'extraction.....	18
II.1.6.1	Extraction de cations métalliques par solvatation.....	19
II.1.6.2	Extraction de cations métalliques par échange de cations.....	20
II.1.6.3	Extraction de cations métalliques par échange d'anions.....	21
II.1.6.4	Extraction de cations métalliques par chélation.....	23
<b>II.2</b>	<b>APPLICATION DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....</b>	<b>22</b>
II.2.1	Applications industrielles.....	22
II.2.2	Application à l'extraction du Zinc(II).....	23

### CHAPITRE III : PROCEDES MEMBRANAIRES

<b>III.1</b>	<b>PROCEDES MEMBRANAIRES.....</b>	<b>25</b>
III.1.1	Définition d'une membrane.....	25
III.1.2	Les procédés membranaires et leurs principes de fonctionnement.....	26
<b>III.2</b>	<b>TRANSPORT A TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE.....</b>	<b>28</b>
III.2.1	Définition d'une membrane liquide.....	28
III.2.2	Types de transport.....	29
	a. Transport simple.....	30
	b. Transport facilité simple.....	30
	c. Transport couplé.....	31
	❖ Co-transport.....	32
	❖ Contre-transport .....	33
III.2.3	Les différents types de membranes liquides.....	34
III.2.3.1	les membranes épaisses.....	34
III.2.3.2	les membranes liquides émulsionnées.....	34
III.2.3.3	les membranes liquides supportées.....	35

III.2.3.4	Membranes polymères à inclusion.....	35
<b>III.3</b>	<b>APPLICATION DES MEMBRANES LIQUIDES.....</b>	<b>36</b>

## **CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

<b>IV.1</b>	<b>PROCEDURE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU ZINC.....</b>	<b>38</b>
<b>IV.2</b>	<b>TRANSPORT DU ZINC (II) À TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE.....</b>	<b>39</b>
IV.2.1	Schéma expérimental.....	39
IV.2.2	Déroulement des expériences.....	40
<b>IV.3</b>	<b>METHODE D'ANALYSE.....</b>	<b>41</b>
IV.3.1	Spectrométrie d'absorption atomique (SAA).....	41
IV.3.2	Appareillage.....	41
IV.3.3	Principe.....	42
IV.3.4	La loi d'absorption en absorption atomique.....	43
IV.3.5	Applications analytiques.....	43
IV.3.6	Préparation des étalons.....	43
<b>IV.4</b>	<b>PARAMETRES D'EXTRACTION ET DE REEXTRACTION.....</b>	<b>45</b>
IV.4.1	Paramètres physico-chimiques.....	45
IV.4.2	Calcul des rendements d'extraction et du coefficient de distribution.....	46

## **CHAPITRE V : EXTRACTION DU ZINC (II) EN MILIEU NITRIQUE ET EN MILIEU SULFURIQUE**

<b>V.1</b>	<b>EXTRACTION DU ZINC (II) EN MILIEU ACIDE NITRIQUE....</b>	<b>47</b>
V.1.1	Extraction par le tri-n-butylphosphate (TBP).....	47
V.1.1.1	Influence de la concentration de l'acide nitrique.....	47
V.1.1.2	Influence du pH.....	48

V.1.1.3	Influence de la concentration en TBP.....	49
V.1.2	Extraction par l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO).....	50
V.1.2.1	Influence de l'acidité sur l'extraction du Zinc(II).....	50
V.1.2.2	Effet du pH sur l'extraction.....	51
V.1.2.3	Mécanisme d'extraction.....	51
V.1.3	Extraction par la tri-n-octylamine (TOA).....	52
V.1.3.1	Effet de l'acidité sur l'extraction.....	53
V.1.3.2	Influence du pH.....	53
V.1.3.3	Influence de la concentration de TOA.....	54
<b>V.2</b>	<b>EXTRACTION DU ZINC (II) EN MILIEU ACIDE</b>	
	<b>SULFURIQUE.....</b>	<b>56</b>
V.2.1	Extraction par le tri-n-butylphosphate (TBP).....	56
V.2.1.1	Influence de la concentration de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	56
V.2.1.2	Influence du pH.....	57
V.2.1.3	Influence de la concentration en TBP.....	58
V.2.2	Extraction par l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO).....	59
V.2.2.1	Effet de la concentration en acide sulfurique.....	59
V.2.2.2	Influence de la concentration en TOPO.....	59
V.2.3	Extraction par la tri-n-octylamine (TOA).....	61
V.2.3.1	Influence de l'acidité sur l'extraction du Zinc (II).....	61
V.2.3.2	Effet du pH.....	61
V.2.3.3	Influence de la concentration en TOA.....	62
<b>V.3</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>64</b>

**CHAPITRE VI : TRANSPORT DU ZINC(II) PAR UNE MEMBRANE  
LIQUIDE. APPLICATION A UNE SOLUTION REELLE**

<b>VI</b>	<b>TRANSPORT DU ZINC (II) PAR UNE MEMBRANE LIQUIDE...</b>	<b>65</b>
<b>VI.1</b>	<b>TRANSPORT DU ZINC(II) PAR LA TRI-N OCTYLAMINE (TOA).....</b>	<b>66</b>

---

---

VI.1.1	Influence de la phase de réextraction constituée de carbonate de sodium.....	66
VI.1.2	Influence de la phase de réextraction constituée de l'acide sulfurique.....	67
VI.1.3	Influence de la phase réceptrice constituée de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	68
VI.1.4	Mécanismes de transport membranaire.....	69
<b>VI.2</b>	<b>TRANSPORT DU ZINC(II) PAR LE TRI-N-BUTYLPHOSPHATE (TBP).....</b>	<b>70</b>
VI.2.1	Influence de la phase de réextraction constituée de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	71
VI.2.2	Influence de la phase de réextraction constituée de $\text{NaNO}_3$ .....	71
VI.2.3	Influence de la phase de réextraction constituée de l'acide nitrique.....	72
VI.2.4	Mécanismes de transport par membrane.....	74
<b>VI.3</b>	<b>APPLICATION DU PROCEDE MEMBRANAIRE A UNE SOLUTION REELLE.....</b>	<b>75</b>
VI.3.1	Présentation de la société.....	75
VI.3.2	Prélèvement et Caractérisation des échantillons.....	76
VI.3.3	Résultats expérimentaux.....	76
	VI.3.3.1 Transport du Zinc (II) par la tri-n-octylamine (TOA) 0.01M.....	77
	VI.3.3.2 Transport du Zinc (II) par la tri-n-octylamine (TOA) à 0.1M.....	78
<b>VI.4</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>79</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>80</b>
	<b>REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>82</b>
	<b>ANNEXE.....</b>	<b>88</b>

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## **INTRODUCTION GENERALE**

Le Zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en Zinc de façon non naturelle provient des rejets par les activités humaines, par les activités industrielles telles que l'exploitation minière, la combustion du charbon, des déchets de l'industrie de l'acier (galvanoplastie, métallisation, traitement par immersion) [1-2] , aussi par le fait de sa production mondiale qui ne cesse d'augmenter, ceci entraîne alors sa présence de plus en plus significative dans les eaux usées et avoir un impact sur l'environnement.

Afin de réduire la quantité des rejets industriels et urbains [3] car ils contiennent souvent des quantités notables des acides et des métaux lourds tels que le Zn, Cd, Cr, Pb, et Ni, etc [4]. L'extraction par solvant est l'une de différentes techniques qui peut être employée pour récupérer le Zinc (II) à partir des solutions à faibles teneurs [5]. C'est une technique qui a connue le plus important développement, conséquemment à la hausse des prix de matières premières minérales et au souci généralisé de protection de l'environnement. Elle est rentable pour la récupération, la séparation et la purification des métaux [6 -7].

Par ailleurs, l'extraction liquide-liquide a également connu une évolution, il s'agit des membranes liquides [8-9] qui comportent les avantages de l'extraction par solvant [10] et qui utilisent la phase organique comme membrane liquide épaisse et les deux phases aqueuses, l'une d'alimentation et l'autre réceptrice, sont mises en contact grâce à celle-ci.

Ce travail qui s'inscrit dans le cadre des axes de recherche développés dans notre laboratoire, est relatif à la mise en œuvre des procédés de purification et de récupération des métaux contenus dans les effluents à l'état de trace.

Dans cette étude, nous avons examiné l'extraction par solvant et le transport à travers une membrane liquide du Zn (II) en milieu acide à savoir :

L'extraction par solvant du Zinc (II) en milieu acide nitrique et en milieu acide sulfurique par le tri-n-butylphosphate (TBP), par l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) et par la tri-n-octylamine (TOA). L'étude des variables conventionnelles d'extraction par solvant (milieu, pH, concentration de l'extractant), nous a permis d'obtenir des rendements d'extraction optimums et de déterminer les mécanismes réactionnels.

L'application du procédé de purification-concentration qui est caractérisé par l'association extraction-réextraction [11] aux systèmes suivants :

- $Zn^{2+}, 2H^+, SO_4^{2-} / TOA / Na_2CO_3$  ou  $H_2SO_4$  ou  $Na_2SO_4$
- $Zn^{2+}, H^+, NO_3^- / TBP / Na_2CO_3$  ou  $HNO_3$  ou  $NaNO_3$

Les paramètres fondamentaux influençant le transport du Zn (II) à travers une membrane liquide (nature du transporteur, nature de la phase réextraction, temps de transport) ont été examinés. Le couplage qui se fait grâce à la phase organique (extractant + diluant) permet de définir les différentes phases de transfert et de déterminer les mécanismes de transport membranaire.

Nous avons fait une application du procédé membranaire aux rejets industriels provenant de l'entreprise nationale des produits de l'électrochimie (ENPEC) pour la récupération du Zinc.

Dans le chapitre (I), nous avons donné un aperçu général du Zinc.

Aux chapitres (II) et (III), nous avons rappelé les principes généraux de l'extraction par solvant et des phénomènes de transports membranaires, et donné quelques applications.

Le chapitre (IV) décrit les techniques expérimentales présentant la procédure d'extraction et d'extraction-réextraction ainsi que la méthode d'analyse utilisée pour le dosage Zn (II) présent en solution aqueuse.

Dans le chapitre (V) nous avons entrepris une étude des systèmes d'extraction du Zn (II) en milieu acide par différents extractants.

Dans le dernier chapitre (VI), nous avons appliqué le procédé de purification-concentration aux systèmes contenant le Zn(II) et à une solution réelle.

Enfin nous terminons notre étude par une conclusion générale.

***CHAPITRE I***

***PARTIES BIBLIOGRAPHIQUES***

Nous verrons dans cette partie bibliographique quelques généralités sur les métaux lourds, puis on va s'intéresser au Zinc. Ce dernier présente des risques de pollution, engendré par sa concentration élevée dans les effluents industriels et urbains.

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Ces métaux considérés comme moyens vitaux pour l'homme, les plus toxiques, mercure(Hg), chrome(Cr), cadmium(Cd), plomb(Pb), cuivre(Cu), zinc(Zn) [12,13].

## **I.1. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS**

### **I.1.1. Définition des métaux lourds**

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser [14].

Dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et pour l'homme.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn).

Il faut savoir que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité...).

### **I.1.2. Origine des métaux lourds**

Il existe de nombreuses sources de métaux lourds qui sont de natures différentes : produits agricoles, déchets urbains et industriels, et les retombées atmosphériques.

Le tableau I.1 récapitule l'origine de quelques métaux [15].

<b>Métaux</b>	<b>Origine de leurs présences dans certaines boues urbaines et industrielles</b>	<b>(1)</b>	<b>(2)</b>
<b>Cadmium (Cd)</b>	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc, colorants, eaux de ruissellement des voies de circulation.		★
<b>Cuivre (Cu)</b>	Canalisation d'eau, fabrication de fils électriques, radiateurs d'automobiles, industrie de galvanoplastique.	★	★
<b>Zinc (Zn)</b>	Produits pharmaceutiques ou domestiques, conduites d'eau, fabrication de piles ; galvanisation, eaux de ruissellement (toiture et voie).	★	★
<b>Nickel (Ni)</b>	Fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux pour le recouvrement de surface métallique par électrolyse, fabrication des peintures.		★
<b>Mercure (Hg)</b>	Produits pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d'appareils électriques, production électrolytique du chlore et de la soude, fabrication de chlorure de vinyle.		★
<b>Chrome (Cr)</b>	Tannerie, fabrication d'alliages spéciaux, industries de traitements de surfaces.	★	★
<b>Plomb (Pb)</b>	Canalisation d'eau, fabrication de bacs de batteries, peintures, additifs pour essence, stabilisants des chlorures polyvinyle (PVC)		★

**Tableau I-1. Origines des métaux lourds.**

**(1)** : oligo-élément nécessaire jusqu'à un certain seuil.

**(2)** : élément toxique et/ ou phytotoxique au-delà d'une certaine limite.

Les risques de pollution par les métaux lourds peuvent être immédiats ou être prévisibles à long terme ; l'accumulation dans le sol de doses minimales peut entraîner à long terme des effets toxiques. Les éléments dangereux peuvent également être transportés vers les nappes phréatiques après lessivage, être absorbés par les cultures (figure I.1) [16].

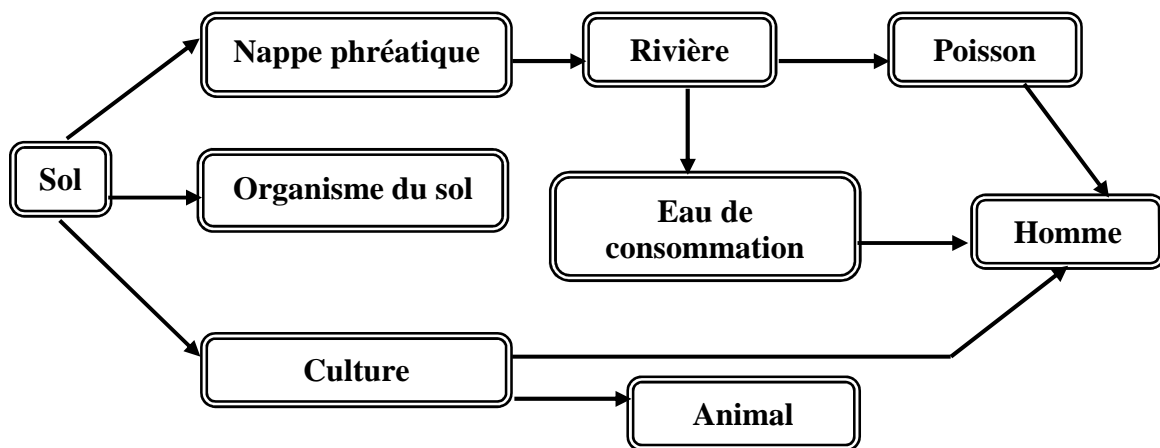


Figure I-1. Parcours possible des métaux lourds

### I.1.3. Impact des métaux lourds sur l'environnement

La contamination de l'environnement par les métaux lourds se fait par trois voies possibles :

- La pollution directe des sols et des eaux par les rejets industriels.
- Les précipitations atmosphériques : toutes les émissions de métaux toxiques dans l'atmosphère se retrouvent, à long terme, dans les oueds et la mer.
- Les éruptions volcaniques et les ruissellements des eaux sur les sols entraînent une accumulation des polluants en surface.

### I.1.4. Différentes techniques de récupération des métaux lourds

La forme physique du métal et sa composition conditionneront les possibilités d'application de ces technologies. Certaines technologies sont applicables à des déchets métalliques sous forme solide et d'autres à des déchets dissous dans l'eau ou dans des eaux usées. Le tableau I-2 ci-après récapitule les méthodes de récupération et leurs possibilités d'application aux divers métaux [17].

Méthode de récupération	Sb	As	Be	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Se	Te	Tl	Zn
<b>A partir de déchets sous forme solide</b>												
Lixiviation	★	★		★		★	★		★	★	★	★
Fusion	★				★	★	★					★
<b>A partir de déchets sous forme dissoute</b>												
Adsorption	★	★		★	★	★	★	★				★
Cémentation						★						
Précipitation		★		★	★	★	★					★
Extraction par un solvant				★	★	★	★	★				★

**Tableau I.2: Les méthodes de récupération des métaux lourds et de leurs possibilités d'application**

**Sb** = antimoine, **As** = arsenic, **Be** = beryllium, **Cd** = cadmium, **Cr** = chrome, **Cu** = cuivre, **Pb** = plomb, **Hg** = mercure, **Se** = sélénium, **Te** = tellure, **Tl** = thallium, **Zn** = zinc.

## I.2. APERÇU GENERAL SUR LE ZINC

### I.2.1. Propriétés physico-chimiques

Le Zinc est un élément chimique de transition de couleur bleuâtre, qui entre dans une grande variété d'applications. Il peut former facilement avec d'autres métaux des alliages, comme il peut également servir d'électrode dans les systèmes de protection cathodique et dans des accumulateurs et des piles sèches.

Les propriétés chimiques les plus importantes du Zinc, en vue de son utilisation comme matériau dans la vie courante, sont liées à son caractère réducteur ; en particulier, le Zinc est un matériau capable de protéger l'acier contre la corrosion [18].

### I.2.2. Minerais du Zinc

Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc (ZnS). On trouve aussi :

- Smithsonite :  $(\text{ZnCO}_3)$
- Hémimorphite :  $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$

Autres minéraux plus rares :

- Franklinite :  $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$
- Willemite :  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$
- Zincite :  $\text{ZnO}$

### I.2.3. Utilisations du Zinc

Le zinc est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion (galvanoplastie, métallisation, traitement par immersion). Il entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze, alliages légers).

Il est utilisé dans la construction immobilière, les équipements pour l'automobile, les chemins de fer et dans la fabrication de produits laminés ou formés. Il constitue un intermédiaire dans la fabrication d'autres composés du zinc et sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique [19]

#### **I.2.4. Effet du Zinc sur la santé et l'environnement**

##### **I.2.4.1. Effet sur la santé**

Le zinc est un élément essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe très peu de zinc, les blessures se cicatrisent lentement. On peut avoir aussi une perte d'appétit et une diminution de sensations du goût et d'odeur.

L'homme gère proportionnellement des quantités importantes de zinc, car ce dernier, à des teneurs élevées, peut provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac, des irritations de la peau, des vomissements, des nausées et de l'anémie. Il peut aussi endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines.

##### **I.2.4.2. Effet sur l'environnement**

La plupart des rejets de zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière, la combustion du charbon, les déchets et l'industrie de l'acier. Et sa production mondiale ne cesse d'augmenter, ce qui signifie basiquement que le zinc se retrouve de plus en plus dans l'environnement.

L'eau est polluée en zinc du fait de sa présence en grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives.

Sur un sol riche en zinc, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes, le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré cela, les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés.

Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait.

## ***CHAPITRE II***

# ***PRINCIPES GENERAUX DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE. APPLICATIONS***

L'extraction en phase liquide- liquide est une technique basée essentiellement sur les propriétés sélectives des solvants. Si l'hydrométallurgie représente son domaine de prédilection, car elle est apparue comme pouvant être avantageusement utilisée dans l'exploitation de minerais à faible teneur et la récupération de traces d'éléments précieux ou toxiques dans les effluents, ou dans la séparation de métaux. Elle est également utilisée dans d'autres domaines comme le nucléaire (purification de l'uranium, retraitement des combustibles usés), la pétrochimie (séparation d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, raffinage des huiles de graissage) ou encore l'environnement [20].

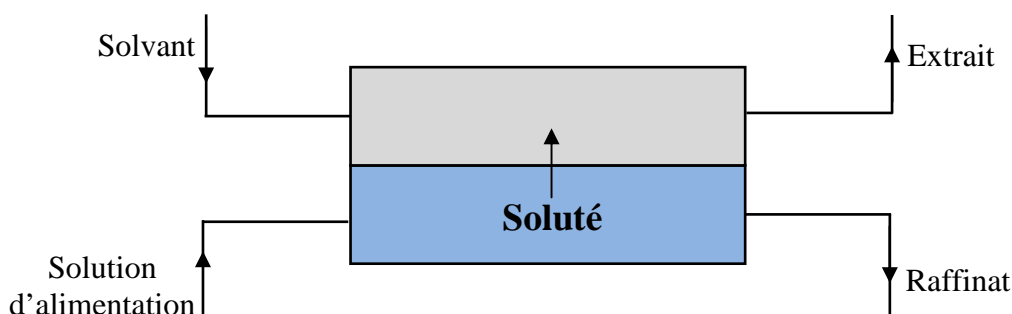
Dans ce chapitre, nous rappellerons d'abord les principes généraux de l'extraction liquide-liquide et nous montrerons l'intérêt de cette technique par la description de quelques applications importantes.

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

### II.1.1. Principe de base

Plus précisément, l'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles [21].

Généralement, on met en contact intime une **solution d'alimentation**, contenant les constituants à séparer (**solutés**) avec une seconde phase liquide appelée **solvant** qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'**extrait**, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée **raffinat** [22] (figure II.1).



**Figure II-1. Principe de l'extraction par solvant**

Les solvants utilisés dans l'extraction des éléments à partir des solutions aqueuses, sont des solvants organiques non miscibles avec l'eau (benzène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, l'éther diéthylique, dichlorométhane), et qui peuvent dissoudre des composés électriquement neutres des éléments à séparer.

### **II.1.2. Paramètres d'extraction**

L'extraction est conditionnée par différents paramètres physiques tels que la température et l'agitation, et dépend aussi d'un certain nombre de paramètres chimiques liés à la phase organique (concentration et nature de l'extractant, nature du diluant) et la phase aqueuse (concentration et nature des ions métalliques) [23].

### II.1.2.1. Choix de l'agent extractant

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement, il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquelles on peut citer [24] :

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



Agents solvatants	
Tri-n-butyl phosphate (TBP)	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}=\text{O}$
Oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO)	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}=\text{O}$
Triphényl phosphine (TPP)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{P}$

Tableau II-1. Principaux extractants industriels de la chimie minérale

### II.1.2.2. Choix du diluant

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

- la plupart des diluants organiques utilisés en extraction liquide-liquide sont exempts d'atomes fortement donneurs, ainsi ils ne forment pas de liaisons de coordination avec le métal.
- ce diluant doit avoir une grande inertie chimique, une faible volatilité et une densité suffisamment différente de celle de l'eau pour permettre une bonne séparation des phases. les solvants les plus utilisés sont les alcools volumineux, les composés substitués chlorés et les solvants polaires de grande constante diélectrique [26].

### II.1.3. Loi de distribution-constante de distribution

Le partage d'une espèce M entre deux phases liquides non miscibles, mises en contact par agitation, implique l'égalité des potentiels chimiques  $\mu$  de M entre les deux phases :

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)} \quad (I.1)$$

Les indices (aq.) et (org.) désignent respectivement les phases aqueuse et organique.

Les potentiels chimiques des espèces M dans des phases organiques et aqueuses sont [27] :

$$\begin{aligned} \mu_{M(aq)} &= \mu_{M(aq)}^{\circ} + RT \log a_{M(aq)} \\ \mu_{M(org)} &= \mu_{M(org)}^{\circ} + RT \log a_{M(org)} \end{aligned} \quad (1.2)$$

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

$\mu_{M}^{\circ}$  : potentiel chimique standard de M dans la phase aqueuse et organique.

R : la constante des gaz parfaits.

T : température (°K).

A l'équilibre d'extraction

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)} \iff \frac{a_{M(org)}}{a_{M(aq)}} = e^{\frac{+\Delta U^{\circ}}{RT}} = P_M \quad (1.3)$$

$\Delta U^{\circ}$  : la variation de potentiels chimiques standards.

L'équation (1.3), dite loi de distribution (loi thermodynamique), implique qu'à la température et pression constante, le rapport  $a_{M(org)}/a_{M(aq)}$  soit constant à l'équilibre

$$\frac{a_{M(org)}}{a_{M(aq)}} = e^{\frac{+\Delta U^{\circ}}{RT}} = P_M \quad P_M \text{ est la constante de distribution} \quad (1.4)$$

Dans chaque phase, l'activité thermodynamique « a » est liée à la concentration «  $C_M$  » par la loi de Nernst

$$a_M = f_M \cdot C_M \quad f_M : \text{facteur d'activité}$$

On a :

$$P_M = \frac{f_{M(\text{org})} \cdot C_{M(\text{org})}}{f_{M(\text{aq})} \cdot C_{M(\text{aq})}} = e^{\frac{-\Delta U^\circ}{RT}} \quad (1.5)$$

La détermination de la constante de distribution  $P_M$  pourra être réalisée :

- si l'on connaît les facteurs d'activités (calculés par la loi de Debye - Huckel pour les solutions électrolytiques) [28].
- Si on travaille avec des solutions diluées (alors  $f_M \approx 1$ ).

Cependant, si on travaille à force ionique constante dans la phase aqueuse,  $P_M$  peut être alors intégré dans une constante conditionnelle  $P'_M$  ( $P_M \approx 1$ )

$$P' = \frac{C_{M(\text{org})}}{C_{M(\text{aq})}} \quad (1.6)$$

#### II.1.4. Coefficient de distribution $D_M$

Les relations (1.2) et (1.3) ne sont valables que si le soluté se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme ce cas est rare, un paramètre utile est alors utilisé, le coefficient de distribution.

$$D_M = \frac{\sum C_{M(\text{org})}}{\sum C_{M(\text{aq})}} \quad (1.7)$$

$\sum C_M$  : concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse ou organique.

### II.1.5. Rendement ou efficacité de l'extraction ( $E_M$ )

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité ou le taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%)

$$E_M = \frac{C_{M(\text{org})} \cdot V_{M(\text{org})}}{C_{M(\text{org})} \cdot V_{M(\text{org})} + C_{M(\text{aq})} V_{M(\text{aq})}} 100 \quad (1.8)$$

$$= \frac{D_M}{D_M + \left(\frac{V_{M(\text{org})}}{V_{M(\text{aq})}}\right)} 100 \quad (1.9)$$

Dans le cas où les volumes des deux phases sont égaux ( $V_{M(\text{aq})} = V_{M(\text{org})} = 1$ )

$$E_M = \frac{D_M}{D_M + 1} 100 \quad (1.10)$$

### II.1.6. Processus d'extraction

Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse, les phénomènes d'extraction peuvent être classés en quatre catégories essentielles [29].

- a) extraction par solvation (extractants neutres).
- b) extraction par échange de cations (extractants acides).
- c) extraction par échange d'anions (extractants basiques).
- d) extraction par chélation (agents chélatants).

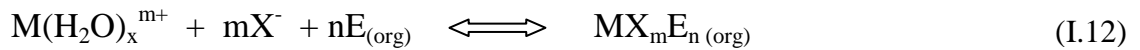
### II.1.6.1. Extraction de cations métalliques par solvation

L'extractant neutre possède des groupements donneurs (O, P, S) sans hydrogène labile. C'est une base de Lewis, hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les cations métalliques de la phase aqueuse. L'extraction se substitue aux molécules d'eau du cation, et solvate le métal. Celui-ci est alors coextrait avec un anion minéral sous forme de complexe neutre.

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



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



La constante d'extraction est :

$$K_{ex} = \frac{[MX_mE_{n(org)}]}{[M^{m+}] \cdot [X^-]^m \cdot [E_{(org)}]^n} \quad (I.13)$$

Le coefficient de distribution s'écrit :

$$D_{ex} = \frac{[MX_mE_{n(org)}]}{[M^{m+}]} = K_{ex} [X^-]^m [E_{(org)}]^n \quad (I.14)$$

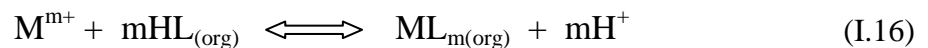
$$\text{Log}D_M = \text{Log}K_{ex} + m\text{Log}[X^-] + n\text{Log}[E_{(org)}] \quad (I.15)$$

Il est clair que l'augmentation de la concentration de l'extractant E accroît le rendement de l'extraction, ainsi que l'addition en phase aqueuse d'un sel NX, ou N est non extractible. De plus, l'étude de variation de  $\text{Log}D_M = f(\text{Log}[E_{(\text{org})}])$  renseignera sur la stœchiométrie des espèces extraites et permettra de déterminer la constante d'extraction  $K_{\text{ex}}$ .

### II.1.6.2. Extraction de cations métalliques par échange de cations

Dans ce système, l'extractant est un acide faible susceptible de libérer un proton. L'extraction se fait par un simple échange de proton entre l'extractant et le cation minéral, formant un complexe.

L'équilibre est le suivant :



La constante d'équilibre  $K_{\text{ex}}$ :

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{ML}_{m(\text{org})}] \cdot [\text{H}_{\text{aq}}^+]^m}{[\text{M}_{(\text{aq})}^{m+}] \cdot [\text{HL}_{(\text{org})}]^m} \quad (\text{I.17})$$

Le coefficient de distribution  $D_M$ :

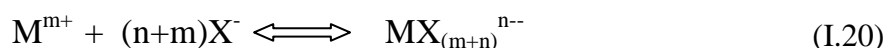
$$D_M = \frac{[\text{ML}_{(\text{org})}]}{[\text{M}_{(\text{aq})}^{m+}]} \quad (\text{I.18})$$

D'où la relation :

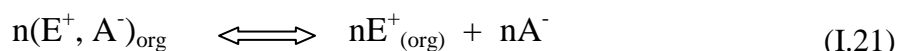
$$\text{Log}D_M = \text{Log}K_{\text{ex}} + m\text{pH} + m\text{Log}[\text{HL}_{(\text{org})}] \quad (\text{I.19})$$

### II.1.6.3. Extraction de cations métalliques par échange d'anions.

L'extraction d'un cation métallique par échange d'anion nécessite d'une part, que ce métal soit susceptible de former des espèces anioniques avec l'anion minéral  $X^-$  du type :



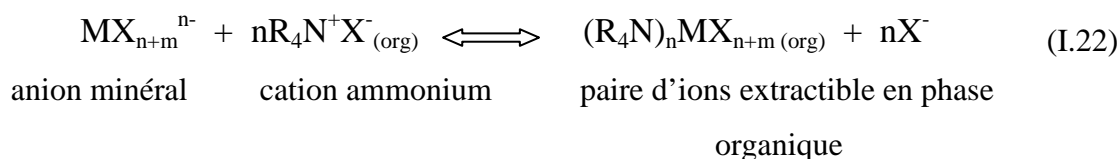
Et d'autre part, que le solvant ou l'extractant soit susceptible d'échanger des anions selon l'équilibre



Ces complexes anioniques ne peuvent être extraits, que s'il existe dans le milieu des cations à caractère organique marqués capables de s'associer aux complexes anioniques pour donner une paire d'ions soluble dans la phase organique. C'est le cas des sels d'ammonium.

Les sels d'ammonium quaternaires ( $R_4N^+$ ), d'arsonium (tetraphénylarsonium ( $Ph_4As^+$ ) et phosphonium ( $Ph_4P^+$ ), à haut poids moléculaire peuvent s'associer à un anion métallique et former ainsi une paire d'ions électriquement neutre et extractible. Dans anions ( $TcO_4^-$ ,  $ReO_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $MnO_4^-$ , etc.) peuvent aussi être extraits sous forme de paire d'ions avec des cations minéraux ou organiques [30,31].

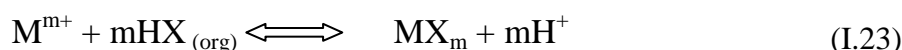
L'équilibre d'extraction s'écrit :



#### II.1.6.4. Extraction de cations métalliques par chélation

Les extractants chélatants sont des molécules qui possèdent d'une part, un groupement fonctionnel acide et d'autre part, un atome donneur de doublet électronique. Ils fonctionnent comme échangeurs de cation et comme agents solvatants.

L'extraction sera décrite par l'équilibre suivant



$$\text{Log}D_M = \text{Log}K_{ex} + m\text{Log} [HX_{(org)}] + mpH \quad (I.24)$$

L'extraction sera d'autant meilleure que si on travaille à pH élevé.

## II.2. APPLICATION DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

### II.2.1. Applications industrielles

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide [32].

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de pétrochimie ( séparation d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, raffinage des huiles de graissage) [33], le nucléaire ( purification de l'uranium, retraitement des combustibles usés) [34-35] ou encore l'environnement ( extraction et séparation des métaux lourds tels que le Cd (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) et Mn (II)...) [36-38].

Le tableau II.2 rassemble les différentes applications dans les industries mentionnées ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique [20].

Application et Etat d'activités de l'extraction liquide-liquide	Industrie	Application
	Pétrochimie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Production d'aromatique</li> <li>• Purification du pétrole</li> <li>• Alkylation</li> </ul>
	Chimie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Synthèse de polymères</li> <li>• Pesticides, Herbicides</li> </ul>
	Alimentaire et Pharmaceutique	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Récupération des antibiotiques et vitamines</li> <li>• Purification des produits génétiques</li> </ul>
	Métallurgie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Récupération et purification des métaux</li> </ul>
	Nucléaire	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Traitement des déchets</li> </ul>
	Environnement	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Traitement des eaux polluées</li> <li>• Récupération et recyclage</li> </ul>

**Tableau II-2. Applications de l'extraction liquide-liquide**

### II.2.2. Application à l'extraction du Zinc(II)

L'extraction liquide-liquide est également utilisée dans le cas des traitements des effluents [39-41]. Nous donnerons quelques travaux réalisés sur l'extraction du Zinc (II) par différents extractants:

J. Niemczewska et al [42] se sont intéressés à l'extraction du Zinc (II) par le TBP à partir d'un milieu chlorhydrique, ils ont montré que les espèces sont extraites sous les formes suivantes :  $ZnCl_2, 2TBP$  et  $H_2ZnCl_4, 2TBP$ .

M. Snigh et N. Tandan [43] ont également étudié l'extraction du Salicylate du Zinc (II) à partir d'une solution aqueuse, la concentration du TBP dans le cyclohexane a été fixée à 2M, l'espèce extraite est de type  $Zn(Hsal)_2$ , 2L.

Dans cet article, l'extraction par solvant du Zinc(II), à partir des solutions acides phosphoriques ( $H_3PO_4$ ) par le tri-n-butylphosphate (TBP) dans le kérosène a été étudiée par A. Mellah et D. Benachour [44], les résultats obtenus montre que nous avons un maximum d'extraction pour une concentration de  $H_3PO_4$  égale à 5.5 moles/l. L'entropie standard apparente  $\Delta S^0$  et l'énergie libre standard apparente  $\Delta G^0$  ont été déterminées.

Extraction du Zinc (II) avec un extractant à base d'organophosphoré de di(2- acide ethylhexyl) phosphorique (DEHPA) en présence d'un ligand hexadentate de TPEN (N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)éthylenediamine) a été étudiée par K. Takeshita et al. [45]. Le processus d'extraction se compose de deux étapes, à savoir, la formation complexe entre TPEN et le Zinc dans la phase aqueuse  $Zn(TPEN)^{2+}$ , et la formation d'un hydrophobe complexe entre  $Zn(TPEN)^{2+}$  et DEHPA dans la phase organique.

S. Ben Mousa et al [46] ont étudié l'effet de cétone sur l'extraction de chlorure de Zinc par l'oxyde de tri-n-octylphosphine ((TOPO), ils ont montré que l'extraction maximum de chlorure de Zinc avec 0.1M TOPO diminue dans l'ordre : acétone > méthanol > éthanol > 2-propanol > 2 butanol.

C.Y. Tai et al. [47] ont étudié l'extraction du Zinc avec Cyanex 302 comme l'agent de chélation et anhydride carbonique comme solvant, ils ont montré que l'extraction à 313 K change de 50 à 60 % quand la pression passe de 8.3 à 13.8 MPa.

A. Agrawal et al. [48] ont également étudié les différents paramètres de l'extraction du Zinc (II) par tris-(2-ethylhexyl) amine (TEHA) dans le kérosène telles que, la concentration de l'extractant [TEHA], la température et la concentration de l'acide sulfurique.

***CHAPITRE III***

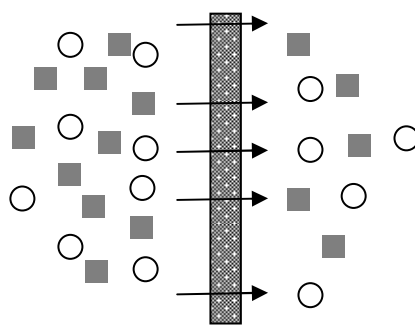
***PROCEDES MEMBRANAIRES***

Au cours de ces dernières années, les travaux de recherches se sont tournés de plus en plus vers la mise au point des nouveaux procédés. Il s'agit des procédés membranaires qui limitent les quantités des rejets nuisibles (l'électrodialyse, l'osmose inverse, l'ultrafiltration, et les membranes liquides) [49].

### III.1. PROCÉDES MEMBRANAIRES

#### III.1.1. Définition d'une membrane

En termes simples, une **membrane** peut être considérée comme une barrière sélective entre deux phases [50] (figure III.1). Qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare. La sélectivité ou *permsélective* correspond à l'ensemble des taux de perméabilité aux différentes substances contenues dans une solution. La force de transfert recouvre le gradient de pression, de concentration, d'activité, de potentiel électrique ou encore de température.



**Figure III-1. Représentation schématique de transport à travers une membrane**

### III.1.2. Les procédés membranaires et leurs principes de fonctionnement

On peut classer les procédés membranaires selon la nature de la membrane, la force motrice et la nature des phases. La force motrice peut être provoquée par un gradient de pression, de température, de potentiel chimique ou de potentiel électrique. Le tableau III-1 regroupe les expressions des flux de transfert en fonction de la nature de la force motrice, ainsi que le phénomène physico- chimique mis en jeu.

Type de Flux	Equation correspondante	Phénomène
Masse	$J_m = - D \cdot dC / dx$	Diffusion (Loi de Fick)
Volume	$J_v = - L_p \cdot dP / dx$	Perméabilité (loi de Darcy)
Température	$J_h = - K \cdot dT / dt$	Conductivité thermique (loi de Fourier)
Champ électrique	$J_e = - dE / R dx$	Conductivité électrique (loi d'Ohm)

**Tableau III-1. Différentes expressions des flux de transfert**

De ce fait, les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structures qui forment autant de possibilités de configuration et de classification.

Les procédés membranaires peuvent être :

- La microfiltration [51].
- L'ultrafiltration [52].
- La nanofiltration [53-54].
- L'osmose inverse [55].
- L'électrodialyse [56-57].
- La dialyse [58].

Le tableau III-2 regroupe l'ensemble des procédés de séparation basés sur l'utilisation des membranes.

<b>Procédés Membranaires</b>	<b>Type de membrane</b>	<b>Force motrice</b>	<b>Mode de séparation</b>	<b>Applications</b>
<b>Dialyse</b>	Poreuse et symétrique	Gradient de concentration	Diffusion moléculaire	Récupération d'acide hémodialyse
<b>Dialyse de Donnan</b>	Echangeuse d'ions	Gradient de concentration	Exclusion Donnan	Adoucissement de l'eau
<b>Electrodialyse</b>	Echangeuse d'ions	Potentiel électrique	Migration	Dessalement de l'eau
<b>Microfiltration</b>	<b>Symétrique poreuse</b> $R_p=0.05-5\mu\text{m}$	Pression hydrostatique 0.5-4 bar	Filtration (sélection par taille).	Purification de l'eau. stérilisation.
<b>Ultrafiltration</b>	<b>Asymétrique poreuse</b> $R_p=2-10\text{ nm}$	Pression hydrostatique 1-10 bar	Filtration (sélection par taille).	Purification de mélange moléculaire (grosse molécule)
<b>Nanofiltration</b>	<b>Asymétrique poreuse</b> $R_p=1-5\text{ nm}$	Pression hydrostatique 3-20 bars	Filtration (sélection par taille).	Purification de mélange moléculaire (taille faible).
<b>Osmose inverse</b>	Asymétrique type solution – diffusion	Pression hydrostatique 10-100 bars	Mécanisme de diffusion en solution	Dessalement de l'eau de mer

**Tableau III-2. Les procédés membranaires**

## III.2. TRANSPORT A TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE

### III.2.1. Définition d'une membrane liquide

Une **membrane liquide** est une phase liquide généralement organique interposée entre deux phases aqueuses (I) et (II) [59,60].

La phase aqueuse (I) appelée phase d'alimentation (extraction), contient l'espèce à transporter; la phase aqueuse (II) appelée phase réceptrice (réextraction) où l'on veut récupérer les espèces extraites de la phase (I), l'association se fait grâce à la phase organique (membrane) voir figure III.2.

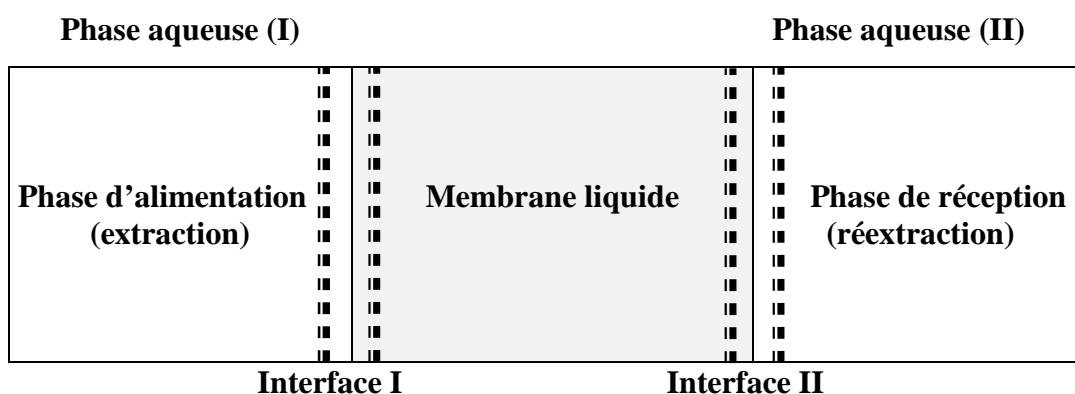


Figure III-2. Schéma d'une membrane liquide

Le transport de l'espèce M s'effectue à travers la membrane liquide de la première interface (extraction) à la deuxième interface (réextraction).

Une membrane liquide est la phase organique (extractant+diluant) non miscible à l'eau, elle permet la combinaison avantageuse de l'extraction liquide-liquide et de la membrane.

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

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

- complexation de l'espèce M à la première interface: phase aqueuse I-membrane



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

Les propriétés que doit posséder un transporteur sont:

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

### III.2.2. Types de transport

Le transport d'une espèce M d'une phase à une autre peut se faire par diffusion des molécules individuelles ou par un flux induit de concentration, un courant électrique, une température, une pression ou autres gradients.

On peut distinguer trois types de transport qui sont les suivants [3-9] :

### a. Transport simple

Ce transport se fait en accord avec les lois de l'osmose; l'espèce M diffuse à travers la membrane du milieu le plus concentré vers le milieu le moins concentré, autrement dit dans le sens de son gradient de concentration.

La diffusion est fonction de la qualité de la membrane (nature, charge et dimension des pores). Un équilibre est atteint et la vitesse avec laquelle l'équilibre s'établit dépend des propriétés chimiques et physiques de la membrane. Ce type de transport est toujours passif (figure III-3).

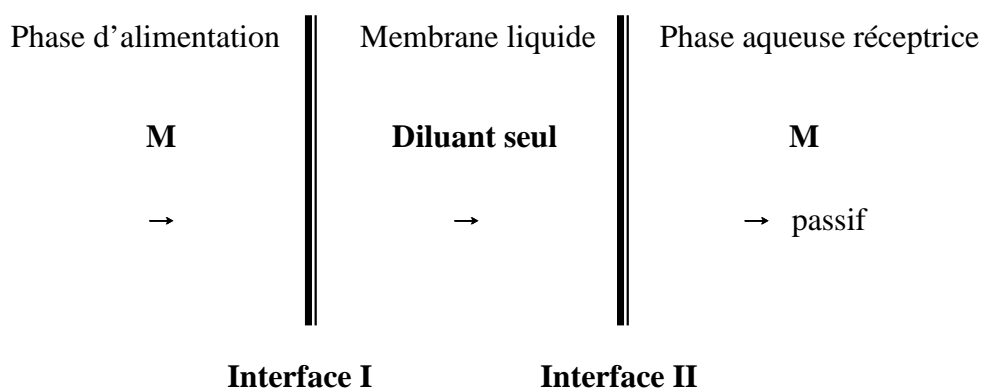
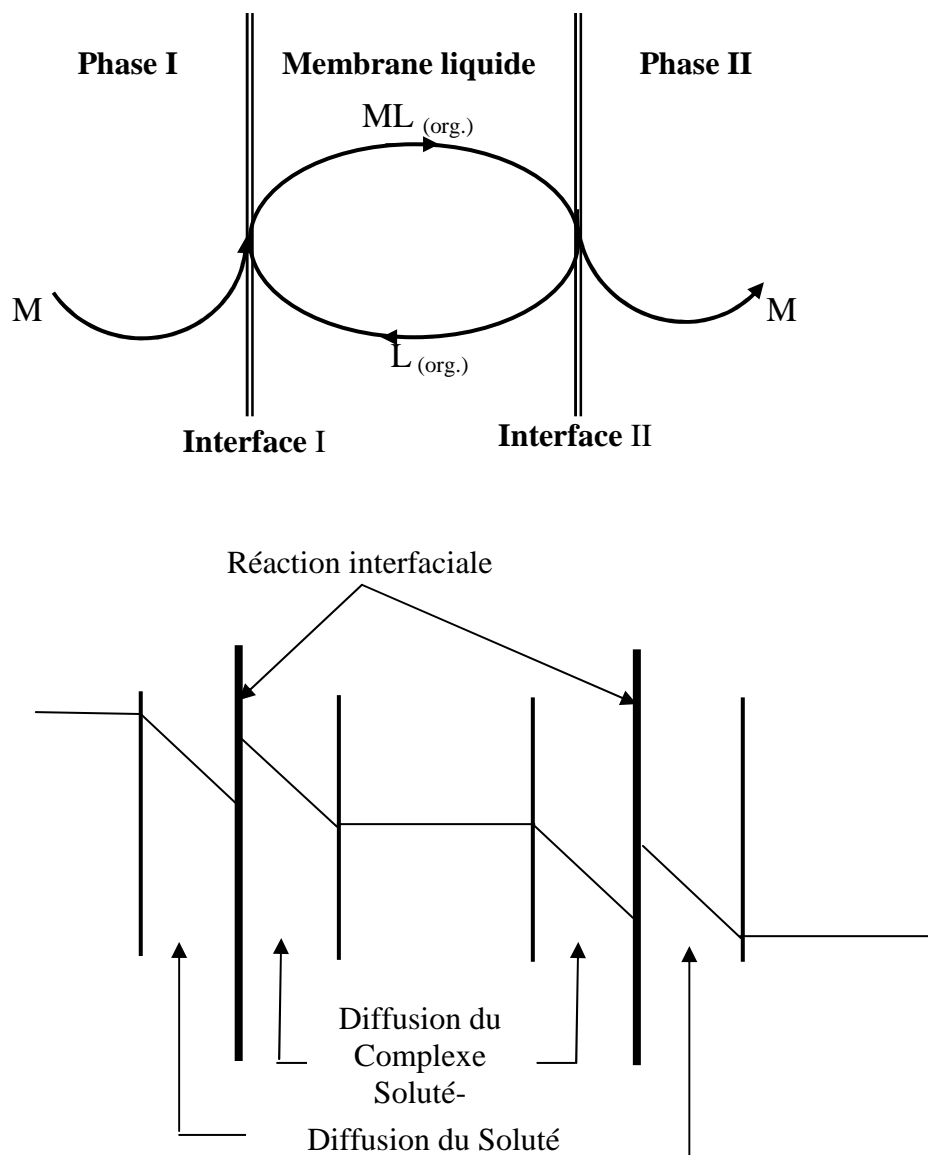


Figure III-3. Transport simple.

### b. Transport facilité simple

La phase aqueuse I ne renferme qu'une seule espèce M. Le transporteur complexe M à la première interface, diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce est libérée dans la phase II et le transporteur rediffuse vers la phase I. Le phénomène s'arrête quand la concentration dans les deux phases aqueuses s'égalise (figure III-4)



**Figure III-4. Description schématique du transport facilité à travers une membrane liquide.**

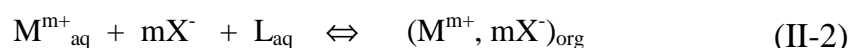
### c. Transport couplé

Le transport couplé dépend de la présence d'un transporteur dans la membrane et met en jeu plusieurs espèces chimiques dans les phases aqueuses. Le transport couplé peut se faire soit par le Co-transport, soit par le contre-transport.

### ❖ Co-transport

Dans le cas du Co-transport, nous sommes en présence de deux espèces M et X de charges opposées dans la phase aqueuse I qui diffuse dans le même sens.

L'équilibre suivant est réalisé:



Où :

-L est le transporteur

- M et X sont les ions transportés de la phase aqueuse I vers la phase aqueuse II

Les deux espèces M et X sont transportées sous forme d'une paire d'ions  $(M^{m+}, mX^{-})_{org}$ .

Le mécanisme de transport est schématisé sur la figure suivante:

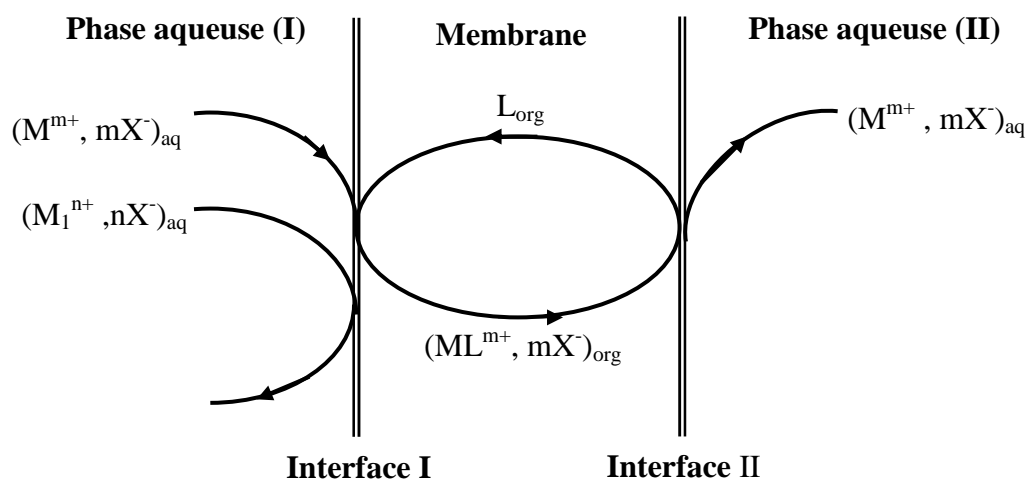
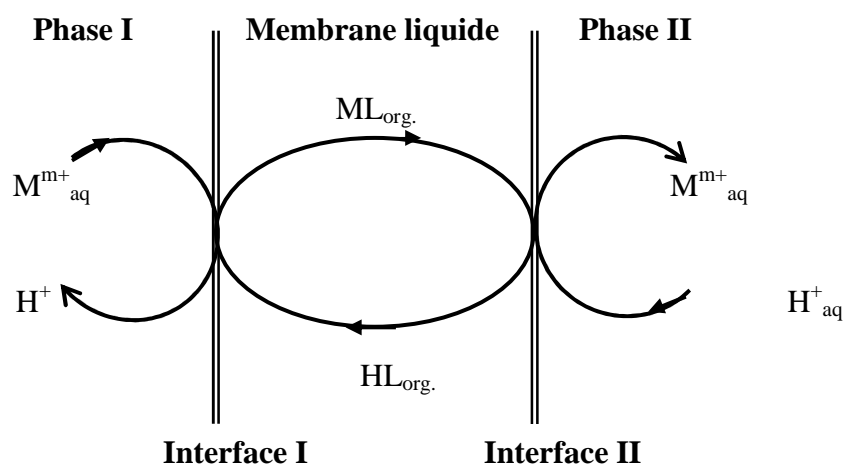
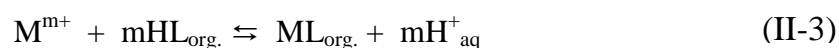


Figure III-5. Représentation schématique du principe du Co-transport

- le ligand L, présent dans la membrane, forme à la première interface un complexe  $(M^{m+}, mX^{-})_{org}$ .
- le complexe diffuse dans la membrane jusqu'à la deuxième interface où il se dissocie, et  $X^{-}$  sont libérés dans la phase aqueuse II.
- le ligand L diffuse en retour dans la membrane.

### ❖ Contre-transport

Lorsque la membrane contient un transporteur acide, le transport du cation se fait par échange cation-proton. Les directions du flux du cation et de proton sont inversées (figure III-6). L'échange cation-proton a lieu aux deux interfaces suivant l'équilibre.



**Figure III-6. Représentation schématique du principe Contre-transport**

La première interface, l'extractant (HL) échange son proton  $H^+$  avec un cation  $M^{m+}$  de la phase aqueuse I. Le complexe  $ML_m$  formé est soluble dans la membrane et diffuse à travers celle-ci jusqu'à la deuxième interface. L'extractant libère le cation  $M^{m+}$  et réagit avec un proton de la phase aqueuse II. Cette étape régénère le transporteur, qui diffuse de nouveau à travers la membrane dans le sens inverse.

L'électroneutralité des différentes phases est maintenue par le mouvement des protons dans le sens opposé. Le flux du métal est couplé au flux des protons, d'où la dénomination « pompe à pH ».

### III.2.3. Les différents types de membranes liquides

#### III.2.3.1. les membranes épaisses

Elles sont constituées par un diluant organique, non miscible à l'eau, contenant le ligand, appelé dans ce cas transporteur, et séparant deux phases aqueuses. La figure III.7, illustre une membrane liquide épaisse [61] constituée d'une phase organique moins dense que la phase aqueuse.

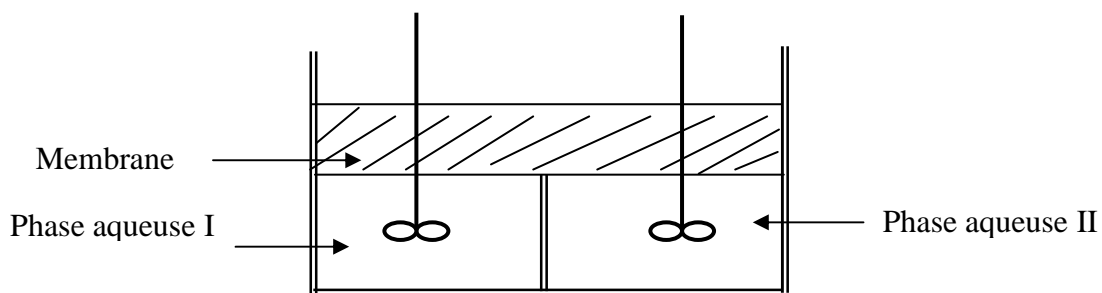
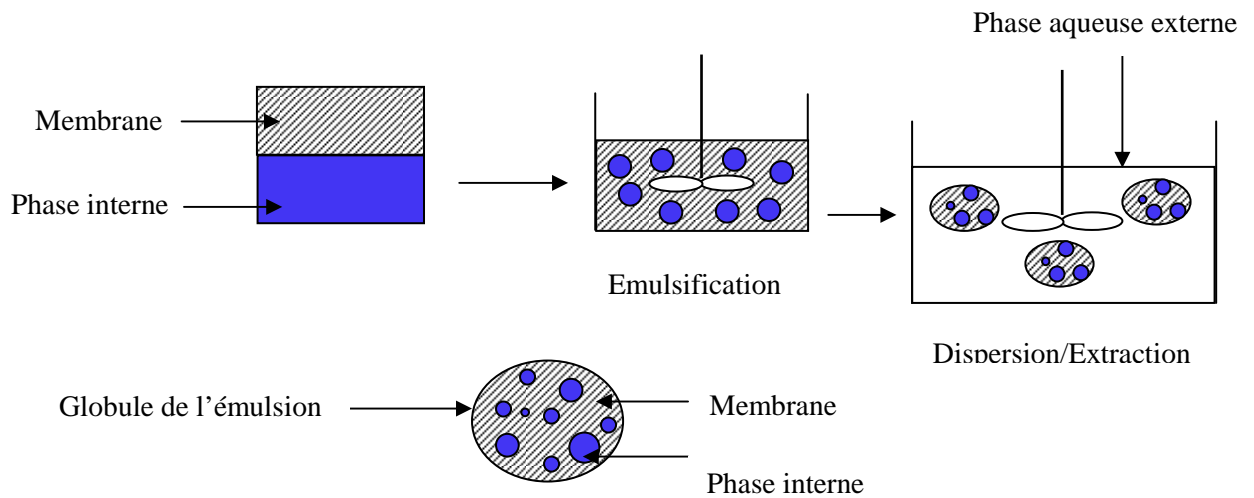


Figure III-7. Membrane liquide épaisse

#### III.2.3.2. les membranes liquides émulsionnées

L'élaboration de ce type de membrane s'effectue par la mise en contact d'une phase aqueuse (qui est la phase réceptrice) avec un solvant organique contenant un tensio-actif et l'extractant transporteur.

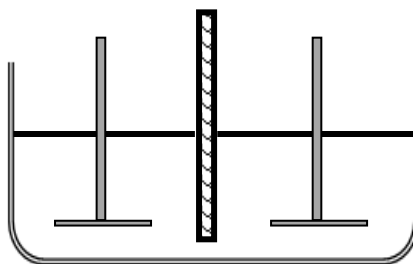
Le tensio-actif est choisi de manière à obtenir une émulsion « eau dans huile » qui assure « l'encapsulation » de la phase aqueuse dans la phase organique. Dans une deuxième étape l'émulsion est mise en contact avec la phase aqueuse d'alimentation. Cette étape consiste à mettre en contact les gouttelettes avec la phase d'alimentation à l'aide d'une agitation plus douce que lors de la première étape. Le transfert des constituants est effectué de l'extérieur vers l'intérieur (figure III-8) [62].



**Figure III-8. Membrane liquide émulsionnée**

### III.2.3.3. les membranes liquides supportées

La membrane [63-65] est obtenue par imprégnation d'un support poreux, solide et inerte, fixé entre les deux solutions aqueuses (phase d'alimentation et de réception), nous avons une représentation schématique sur la figure III-9.



**Figure III-9. Membrane liquide supportée**

### III.2.3.4. Membranes polymères à inclusion

Une membrane polymère à inclusion appelée (PIM) est un film constitué d'un support polymérique incluant à l'intérieur un transporteur et un plastifiant [66-67].

### III.3. APPLICATION DES MEMBRANES LIQUIDES

Actuellement, les membranes liquides ont suscité un intérêt dans le domaine de traitement des eaux polluées par les métaux lourds (effluents industriels). Elle présente les avantages suivants :

- la consommation d'extractant est faible,
- la sélectivité élevée,
- le traitement de solutions diluées.

Dans notre étude bibliographique, nous avons relevé quelques exemples d'extraction des métaux lourds par un procédé à membrane liquide qui sont principalement:

- l'extraction du Zinc à travers une membrane liquide par le tri-n-octylamine (TOA) [67].
- le transport du Zinc (II) à travers une membrane liquide supportée [69-70].
- l'extraction de Cobalt par une membrane liquide émulsion [71].
- le transport du Cadmium à travers une membrane liquide épaisse [72].
- l'extraction du Cr(III) par une membrane liquide supportée [73-74].
- le transport du Pb (II), Zn (II) et Cd (II) à travers une membrane polymère inclusion [75], par DEHPA, Cyanex 301 et Cyanex 302 [76].
- l'extraction du cadmium par une membrane liquide d'émulsion en utilisant le trioctylamine comme extractant [77].
- transport du Zinc (II) à travers une membrane liquide supportée par acide di(2-ethylhexyl) phosphorique [78].
- le transport du Cobalt(II) par une membrane liquide supportée [79].
- l'extraction du Cr (III) à travers une membrane liquide épaisse [80].

Ce procédé est utilisé aussi pour :

- La séparation des ions de Zinc et de Cadmium par une membrane liquide [81].
- L'étude du transport et de séparation de Zn(II) à travers une membrane liquide supportée par le DEHPA [82].
- La séparation des ions de cuivre, de zinc, de cobalt et de nickel par une membrane liquide supportée en utilisant LIX 81, TOPS-99 et Cyanex 272 [83]
- Le transport du Cr(VI), Zn(II) et Cd(II) à travers une membrane polymère à inclusion [84].

***CHAPITRE IV***  
***TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

Dans ce chapitre, nous présenterons la procédure d'extraction par solvant, le déroulement des expériences d'extraction-réextraction pour le transport par membrane liquide et la méthode d'analyse des solutions aqueuses.

#### IV.1. PROCEDURE D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU ZINC

Les expériences d'extraction liquide-liquide en mettant en contact des volumes de 10 ml de chaque phase, phase aqueuse et phase organique, dans des ampoules à décanter, suivi d'une décantation et d'une séparation. Le temps d'agitation a été fixé à 10 minutes. Après un temps de décantation de 10 minutes, nous analysons les phases aqueuses.

##### ❖ Phases aqueuses

Les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau distillée.

- Nitrate de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) BDH Laboratory reagents.
- Sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) Fluka
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 69%-CARLO-ERBA.
- Acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 96%-CARLO-ERBA.

Nous avons fixé la concentration initiale de la phase aqueuse à 100 ppm en Zinc. La concentration totale en ion nitrates et sulfates a été maintenue constante par l'addition de nitrates de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) et de sulfates de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) respectivement.

##### ❖ Phases organiques

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

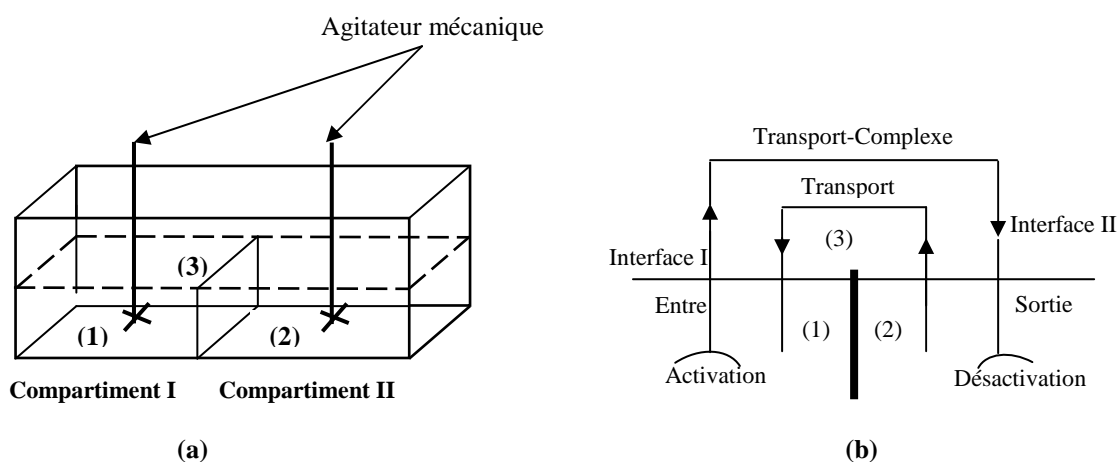
Les extractants utilisés sont :

- a) Le tri-n-butylphosphate (TBP)
- b) L'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO)
- c) La tri-n-octylamine (TOA)

## IV.2. TRANSPORT DU ZINC (II) À TRAVERS UNE MEMBRANE LIQUIDE

### IV.2.1. Schéma expérimental

Le transport du Zinc (II) à travers une membrane liquide a été réalisé dans une cellule en plexi glas représentée sur la figure IV-1. Dans le premier compartiment nous introduisons la solution d'alimentation contenant le métal à extraire, tandis que dans le deuxième compartiment nous introduisons la solution de réception. Le contact de ces deux phases se fait grâce à une membrane (phase organique) qui contient l'extractant dissout dans le kérosène [85].



#### IV-1. Schéma expérimental.

- a- Schéma de la cellule extraction-réextraction.
- b- Représentation schématique du transport membranaire.
  - (1) Phase aqueuse(I).
  - (2) Phase aqueuse(II).
  - (3) Phase organique (membrane).

### IV.2.2. Déroulement des expériences

Le déroulement des expériences se fait comme suit :

#### a) Dans le compartiment extraction

Les solutions aqueuses ont été préparées par dissolution du sulfate de Zinc et du nitrate de Zinc dans  $H_2SO_4$  et  $HNO_3$  respectivement.

#### b) La phase organique (membrane)

- la phase organique est constituée de la tri-n- octylamine (TOA) dissout dans le kérosène pour l'extraction de Zn(II) en milieu sulfurique.
- la phase organique, est constituée du tri-n-butylphosphate (TBP) dissout dans le kérosène pour l'extraction de Zn(II) en milieu nitrique.

#### c) Dans le compartiment réextraction

- la phase aqueuse de réextraction est constituée de sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ ) pour l'extraction de Zn(II) en milieu sulfurique.
- la phase aqueuse de réextraction est constituée carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ) à une concentration de 0.1M, l'acide nitrique ( $HNO_3$ ) 1M et de nitrate de sodium ( $NaNO_3$ ) 1M pour l'extraction de Zn(II) en milieu nitrique.

La vitesse d'agitation est maintenue constante au cours des expériences, elle a été fixée à 180 tours par minute.

A l'aide d'une seringue on fait des prélèvements réguliers toutes les heures à partir des solutions aqueuses (2 ml). Après des dilutions adéquates, le Zn(II) est dosé par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

### IV.3. METHODE D'ANALYSE

Pour doser le Zinc présent dans les solutions aqueuses et dans les effluents liquides, nous avons utilisé une méthode très spécifique aux métaux lourds, qui est la spectrométrie d'absorption atomique.

#### IV.3.1. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise la propriété des atomes à être excités par apport à une énergie extérieure sous forme de photons de fréquence bien définie [86].

#### IV.3.2. Appareillage

Un spectromètre d'absorption atomique [87] (figure IV-3) comprend :

- une source génératrice, le plus souvent une lampe à cathode creuse.
- une source d'atomisation : flamme, four.
- un sélecteur de radiation : monochromateur.
- un dispositif de mesure comprenant un détecteur associé à un ensemble électronique de mesure.

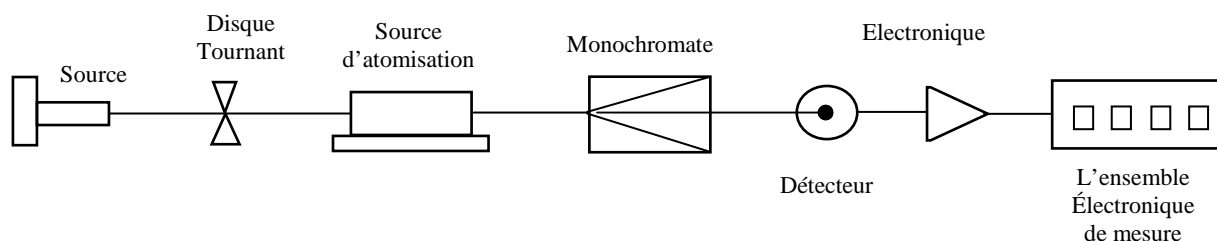


Figure IV-2. Schéma d'un Spectromètre d'absorption atomique.

### IV.3.3. Principe

L'élément à doser présent en solution sous forme de composé chimique est vaporisé dans une flamme. Celle-ci est produite par combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air). Les gouttelettes arrivent au niveau du dard de la flamme ou l'énergie libérée par combustion les vaporise et dissocie le composé chimique contenant l'élément.

Le principe de l'analyse par absorption atomique est basé sur l'absorption d'une radiation par les atomes présents dans la flamme. Cette radiation est caractéristique de l'élément à doser et se présente sous forme de raie d'émission. La quantité de radiations absorbée est proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément étudié se trouvant devant le faisceau.

Toutes les analyses ont été effectuées avec une cathode creuse constituée du métal à doser. Pour doser chaque élément, on doit se rapporter aux conditions spectrales du dosage des métaux, qui sont présentées dans le tableau IV-1 [88].

Elément	Domaine de linéarité ( $\mu\text{g/ml}$ )	Type de flamme	Longueur d'onde (nm)
Fer (Fe)	0,10 – 11,0	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	248,3
Chrome (Cr)	0,50 – 04,0	-	357,9
Nickel (Ni)	0,05 – 11,0	-	232,0
Cuivre (Cu)	0,04 – 07,0	-	324,7
Zinc (Zn)	0,01 – 02,0	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	213,9
Argent (Ag)	-	-	328,1
Plomb (Pb)	0,1 – 05,0	-	217,0
Cadmium (Cd)	0,01 – 01,2	-	228,8
Calcium (Ca)	0,02 – 10,0	-	422,7
Cobalt (Co)	0,10 – 14,0	-	240,7
Sodium (Na)	0,01 – 0,10	-	589,5

**Tableau IV-1. Condition standard d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique**

#### IV.3.4. La loi d'absorption en absorption atomique

Les méthodes de spectroscopie qui sont fondées sur l'absorption (processus par lequel l'intensité d'un rayonnement décroît quand il traverse un milieu matériel auquel il transfère tout ou une partie de son énergie). Elles utilisent la loi de **Beer-Lambert** [89] indiquant la proportionnalité entre l'intensité lumineuse absorbée et la quantité de matière absorbante.

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

$I_0$  : intensité de la radiation incidente

$I$  : intensité de la radiation transmise

$l$  : longueur du chemin optique

$C$  : concentration de l'élément considéré.

$\epsilon$  : le coefficient d'extinction molaire caractéristique de la substance étudiée.

#### IV.3.5. Applications analytiques

La spectrométrie d'absorption atomique est appliquée de manière courante à l'analyse quantitative d'une trentaine d'éléments. Son domaine d'application le plus fréquent reste celui du dosage de la trace pour des teneurs comprises entre quelques parties par milliard ( $10^{-9}$ ) et quelques dixièmes de pourcent ( $10^{-3}$ ) [86].

#### IV.3.6. Préparation des étalons

Pour l'analyse du Zinc (II), nous avons utilisé un spectrophotomètre d'absorption atomique (AAS) de marque - AA.6501F, SHIMADZU ATOMIC ABSORPTION FLAME.

- **Paramètres instrumentaux**

- spectromètre d'absorption atomique
- flamme air-acétylène
- longueur d'onde : 213.9nm
- lampe à cathode creuse (Zinc)
- intensité de la lampe : 3,5mA

- **Réactifs**

- Eau déminéralisée
- acide nitrique 69 %
- solution mère de Zinc à 1g/l (1000ppm) préparée de la manière suivante : dissoudre 4,5497g de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  dans une solution de  $HNO_3$  0,5M.
- Solution de Zinc à 10mg/l (10ppm) : verser 1mL de solution mère de Zinc dans une fiole de 100ml, 1ml d'acide nitrique à 65% et compléter au volume avec l'eau distillée.
- gamme d'étalonnage : 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 mg/l : verser successivement 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 ml de la solution de Zinc à 10mg/l dans six fioles de 50ml et compléter au volume avec de l'eau déminéralisée.

<b>[Zn<sup>2+</sup>] ppm</b>	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1
<b>Absorbance (A) <math>\lambda=213.9nm</math></b>	0	0.0323	0.0584	0.1142	0.1771	0.2239	0.2855

**Tableau IV-2. Dosage des solutions étalons du Zinc (II).**

La figure IV.3 représente les variations de l'absorbance en fonction de la concentration en Zinc (II) à une longueur d'onde de 213.9 nm.

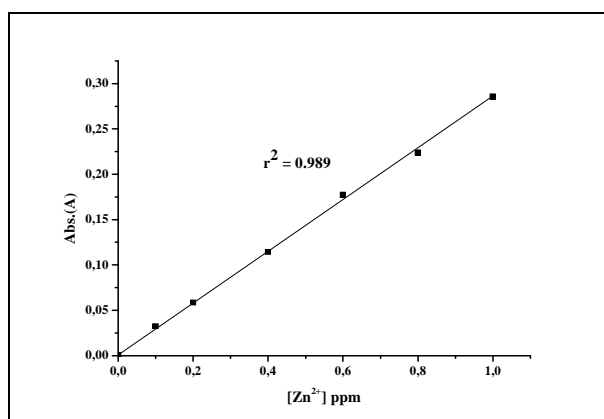


Figure IV-3. Courbe d'étalonnage du Zinc(II) par SAA.

#### IV.4. PARAMETRES D'EXTRACTION ET DE REEXTRACTION

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

##### IV.4.1. Paramètres physico-chimiques

a) Paramètres liés à la phase d'extraction :

- La nature et la concentration de l'acide,
- le pH.

b) Paramètres liés à la membrane :

- La nature et la concentration de l'extractant,

c) Paramètres liés à la phase de réextraction :

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

Pour doser le Zinc (II) présent dans les phases aqueuses (extraction et réextraction), nous avons utilisé une méthode spécifique aux métaux lourds à l'état de trace, qui est la Spectroscopie d'Absorption Atomique [88] à la longueur d'onde : 213,6 nm.

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

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

$$E(\%) = \frac{[Zn]_{org}}{[Zn]_{aq} + [Zn]_{org}} = \frac{[Zn]_{org}}{[Zn]_T} \quad \text{et} \quad D = \frac{[Zn]_{org}}{[Zn]_{aq}}$$

Avec :

$[Zn]_{org}$  : Concentration en phase organique

$[Zn]_{aq}$  : Concentration en phase aqueuse

$[Zn]_T$  : Concentration Totale.

Où  $[Zn]_T = [Zn]_{aq} + [Zn]_{org}$  et  $[Zn]_{org} = [Zn]_T - [Zn]_{aq(t)}$

***CHAPITRE V***

***EXTRACTION DU ZINC (II) EN MILIEU  
NITRIQUE ET EN MILIEU  
SULFURIQUE***

Nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'extraction par solvant du Zinc (II) à partir des milieux acide sulfurique et acide nitrique, par différents extractants dissous dans le kérosène comme :

- le tri-n-butylphosphate (TBP)
- l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO)
- la tri-n-octyl amine (TOA)

Ces systèmes recouvrent les mécanismes d'extraction [90.91] : mécanisme par solvation pour le tri-n-butylphosphate (TBP) et l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) et par échangeurs d'anions comme l'amine tertiaire (TOA). Nous avons examiné, pour ces systèmes synthétiques, les variables conventionnelles d'extraction liquide-liquide.

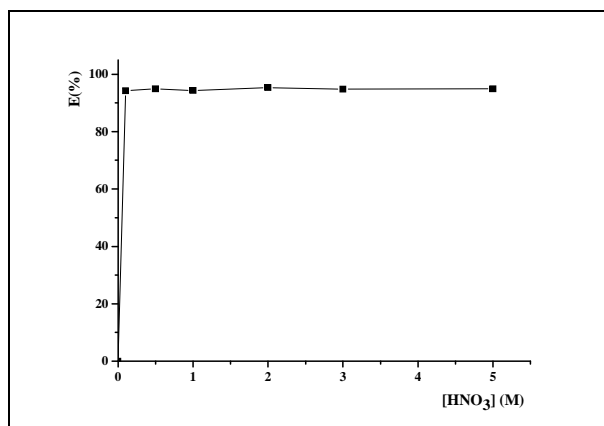
## **V.1. EXTRACTION DU ZINC (II) EN MILIEU ACIDE NITRIQUE**

Nous avons étudié l'extraction du Zinc(II) en milieu nitrique, en examinant l'influence des différents paramètres d'extraction, à savoir : la concentration de l'acide nitrique, le pH et la concentration de l'extractant.

### **V.1.1. EXTRACTION PAR LE TRI-N-BUTYPHOSPHATE (TBP)**

#### **V.1.1.1. Influence de la concentration de l'acide nitrique [92]**

L'extraction du Zinc (II) a été réalisée à partir des solutions de concentration initiale constante en Zn (100 ppm) et de concentrations variables en acide nitrique allant de 0.1M à 5M, par le TBP à 0.01M dissout dans le kérosène. Nous portons sur la figure V-1 les résultats obtenus.



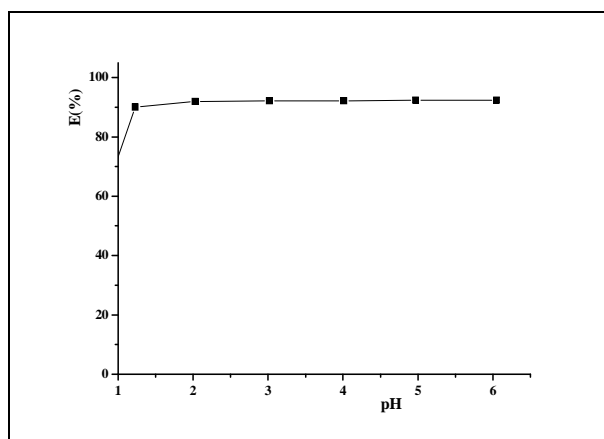
**Figure V-1. La variation du rendement d'extraction en fonction de la [HNO<sub>3</sub>]. [Zn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 100ppm, [TBP] = 0.01M/ kérosène.**

Nous constatons que les rendements d'extraction du Zinc(II) sont importants, sont de l'ordre de 94% à une concentration en acide nitrique égale à 0.1M.

#### V.1.1.2. Influence du pH

Pour étudier l'influence du pH sur l'extraction, nous avons maintenu constant la concentration du Zinc (II) à 100ppm, la concentration des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> à 0.5M et nous avons varié le pH par l'ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) 0.1M et hydroxyde de sodium (NaOH) 0.1M.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure V-2.



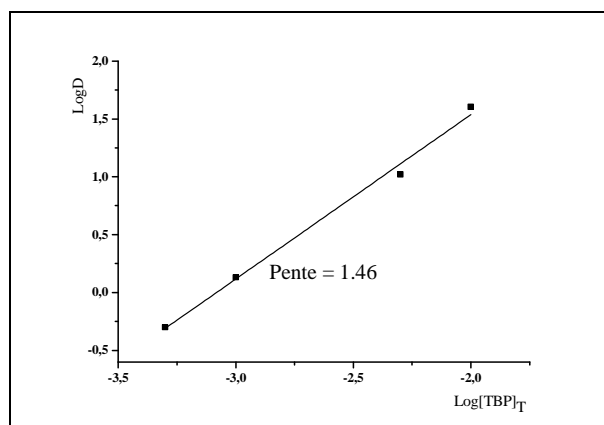
**Figure V-2. Influence du pH sur le rendement d'extraction du Zinc (II) [Zn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>=100ppm et [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0.5M, [TBP] = 0.01M /kérosène**

D'après la figure V-2 nous constatons que le pH n'a pas d'effet sur l'extraction.

### V.1.1.3. Influence de la concentration en TBP

Afin de déterminer la stœchiométrie du complexe extrait, nous avons représenté la variation logarithmique du coefficient de distribution en fonction du logarithme de la concentration totale en TBP.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure V-3.

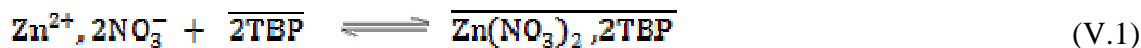


**Figure V-3. Variation de logD en fonction du log[TBP]<sub>T</sub>**  
 [Zn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 100ppm, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0.5M et pH = 2.

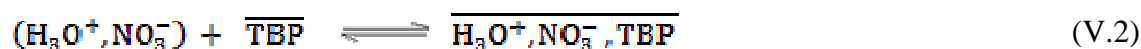
La variation de logD en fonction du log[TBP]<sub>T</sub>, donne une droite dont la pente est égale à 1.46.

Nous proposons les mécanismes d'extraction solvatants suivants :

- Pour les faibles concentrations en acide nitrique :



- Pour les fortes concentrations, l'acide nitrique présente la réaction compétitive :



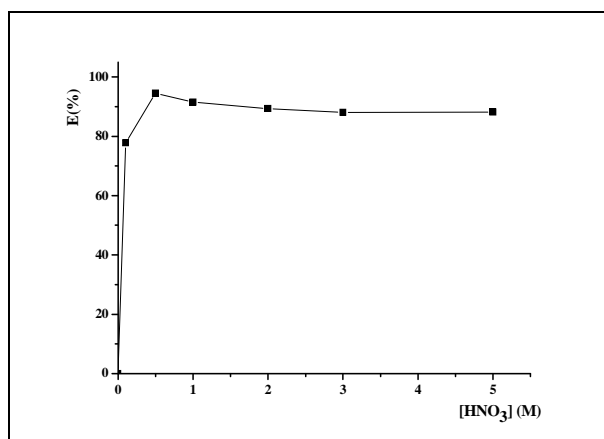
## V.1.2. EXTRACTION PAR L'OXYDE TRI-N-OCTYLPHOSPHINE (TOPO)

Nous avons étudié les différents paramètres d'extraction.

### V.1.2.1. Influence de la concentration de l'acide nitrique [93]

Nous avons suivi l'évolution du pourcentage d'extraction du Zinc (II) en utilisant des concentrations variables en acide nitrique dans la phase aqueuse avec une concentration constante en Zn (II) (100ppm). La concentration de TOPO dans la phase organique égale à 0.01M dissout dans le kérosène.

Nous portons sur la figure V-4 les variations du rendement d'extraction en fonction de la concentration de l'acide nitrique.

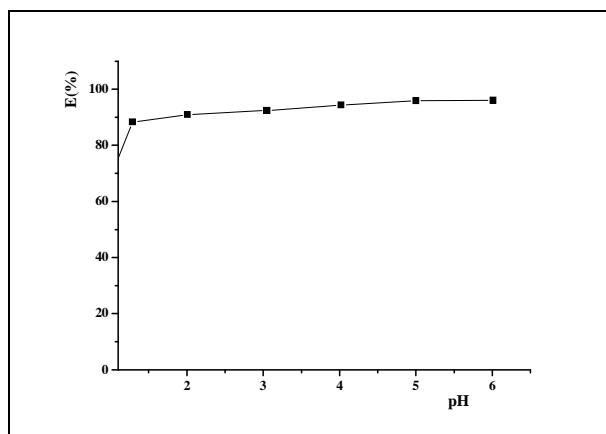


**Figure V-4. Influence de la concentration de l'acide nitrique**  
**[Zn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 100 ppm, [TOPO] = 0.01M/ kérosène.**

Les rendements d'extraction en Zinc(II) augmentent lorsque la concentration de l'acide nitrique croît et passe par un maximum d'extraction à une concentration de 0.5N HNO<sub>3</sub>, et au-delà les rendements diminuent.

### V.1.2.2. Effet du pH sur l'extraction

Nous avons suivi la variation du rendement d'extraction du Zinc(II) en fonction du pH. Les résultats obtenus sont portés sur la figure V-5.



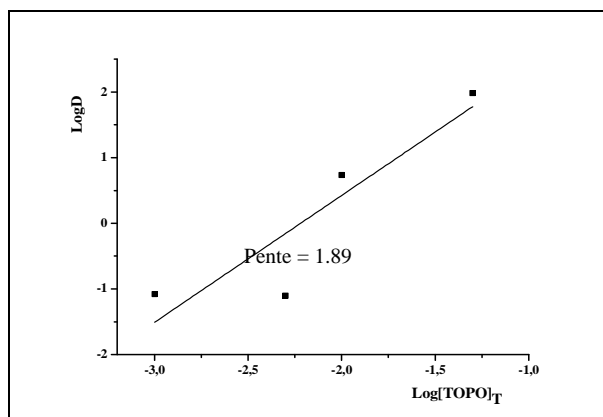
**Figure V-5. Variation de rendement d'extraction fonction du pH**  
[Zn(II)]<sub>0</sub> = 100ppm et [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0.5M, [TOPO] = 0.01M/ kérosène.

Les rendements d'extraction augmentent et atteignent un maximum de 90% d'environ pour un pH de 6.05.

### V.1.2.3. Mécanisme d'extraction

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

La figure V-6 représente les résultats obtenus.

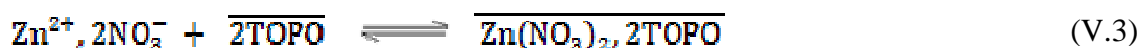


**Figure V-6. Variation de logD en fonction du log[TOPO]<sub>T</sub>  
[Zn<sup>2+</sup>]<sub>o</sub> = 100ppm, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0.5M et pH = 2**

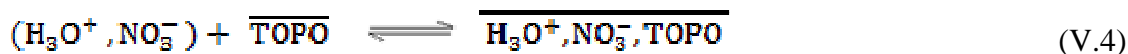
La courbe obtenue donne une droite de pente égale à 1.89.

Nous proposons les mécanismes d'extraction solvatants suivants :

- Pour les faibles concentrations en acide nitrique



- Pour les fortes concentrations, l'acide sulfurique présente la réaction compétitive suivante :



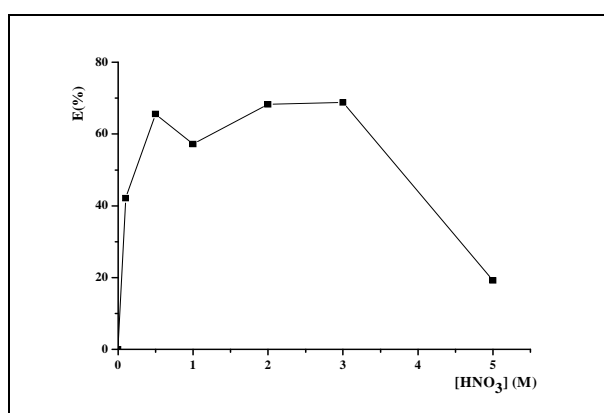
### V.1.3. EXTRACTION PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA) [92]

Nous avons examiné l'extraction du Zinc (II) en milieu nitrique par la tri-n-octylamine (TOA)

### V.1.3.1. Influence de la concentration de l'acide nitrique

Nous avons étudié l'effet de l'acidité du milieu sur le rendement d'extraction du Zinc (II), pour se faire, nous avons fixé la concentration en  $[Zn(II)]_0$  à 100 ppm en faisant varier la concentration de l'acide nitrique. La phase organique est constituée de TOA à une concentration de 0.01M diluée dans le kérosène.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure V-7.



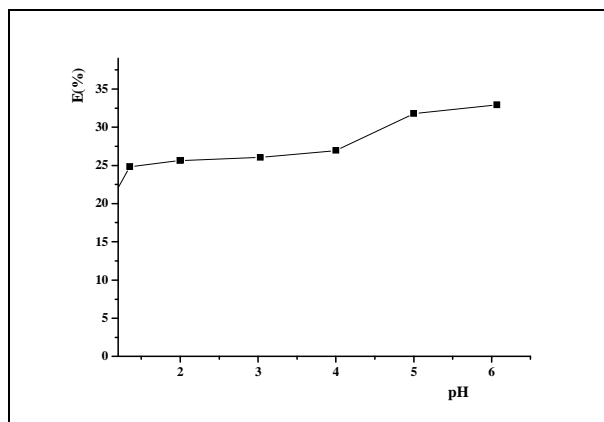
**Figure V-7. Variation du rendement d'extraction du zinc en fonction de la  $[HNO_3]$ .  $[Zn^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$ ,  $[TOA] = 0,01\text{M/kérosène}$ .**

Pour les faibles concentrations en acide nitrique, le rendement d'extraction du Zn(II) augmente et passe par un maximum 68% pour 2N  $HNO_3$ , et pour les fortes acidités le rendement diminue considérablement.

### V.1.3.2. Influence du pH

Pour examiner l'influence du pH sur le rendement d'extraction, nous avons fixé la concentration en Zinc (II) à 100ppm, et celle des ions de nitrate ( $NO_3^-$ ) à 0.5M par l'ajoute de nitrate du sodium ( $NaNO_3$ ). La phase organique est constituée de TOA à une concentration de 0.01M diluée dans le kérosène.

La figure V-8 représente les résultats obtenus.



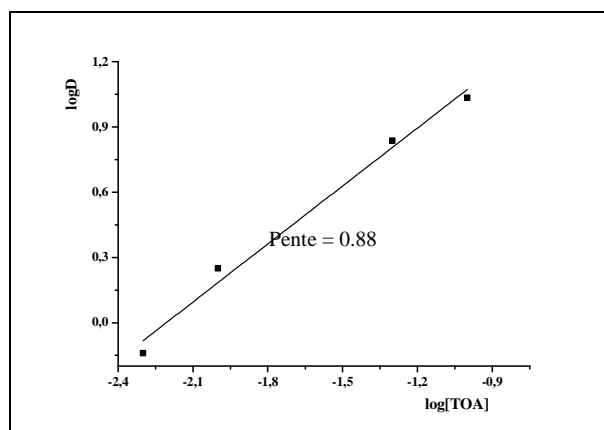
**Figure V-8. Influence du pH sur le rendement d'extraction du Zinc (II)**  
[Zn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 100ppm et [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0.5M, [TOA] = 0.01M/ kérosène

Nous remarquons que le rendement d'extraction croît avec l'augmentation du pH, nous obtenons un rendement de l'ordre de 32% pour un pH égal à 6.07.

### V.1.3.3. Influence de la concentration de TOA

Nous avons porté la variation de logarithmique du coefficient de distribution en fonction de [TOA]<sub>Totale</sub>

Les résultats obtenus sont portés sur la figure V-9.



**Figure V-9. Variation de logD en fonction du log[TOA]<sub>T</sub>**  
[Zn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> = 100ppm, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0.5M et pH = 5

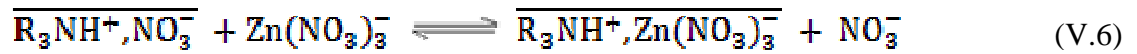
La courbe obtenue nous donne une droite de pente égale à 0.88, donc de l'ordre de l'unité.

Le mécanisme d'extraction [91] se fait comme suit :

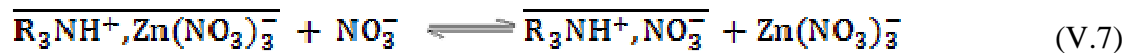
**a. Protonation de l'amine**



**b. Extraction par échange d'anions**



**c. Compétition de l'extraction d'acide nitrique**



## V.2. EXTRACTION DU ZINC(II) EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE

Nous avons étudié l'extraction du zinc (II) en milieu acide sulfurique par différents extractants.

### V.2.1. EXTRACTION PAR LE TRI-N-BUTYLPHOSPHATE (TBP)

Les variables chimiques ont fait l'objet d'étude :

#### V.2.1.1. Influence de la concentration de $H_2SO_4$ [94]

L'extraction du Zinc (II) à été réalisée en mettant en contact deux phase, phase aqueuse et phase organique telle que :

- La phase aqueuse constituée d'une concentration constante en Zinc (II) à 100ppm dans l'acide sulfurique dont la concentration varie de 0.1M à 5M.
- La phase organique est constituée de TBP à une concentration de 0.01M dissous dans le kérosène.

La figure V-10 représente les résultats obtenus.

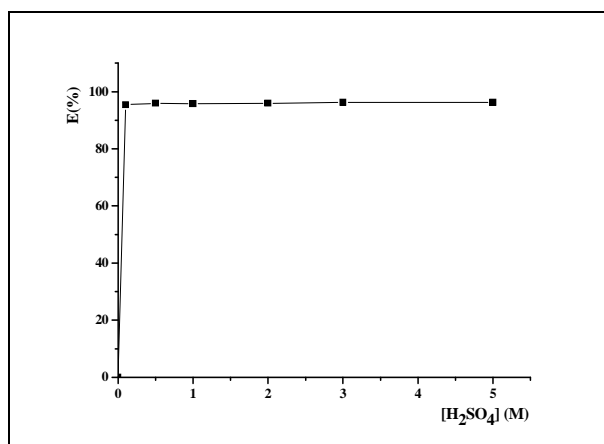


Figure V-10. Variation du rendement d'extraction du Zinc en fonction de la  $[H_2SO_4]$ .  $[Zn^{2+}]_0=100ppm$ ,  $[TBP]=0,01M/kérosène$ .

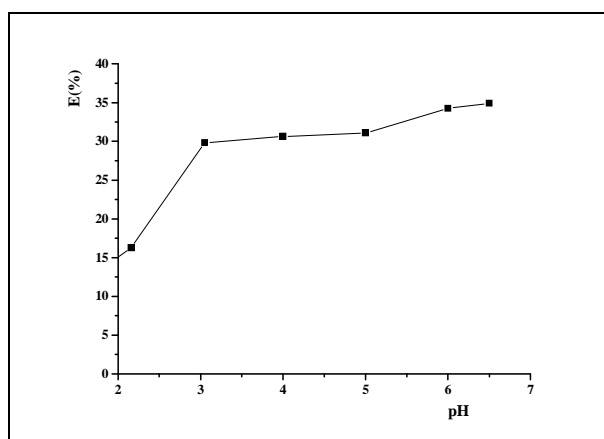
La figure V-10 montre que les rendements d'extraction du Zinc (II) par le TBP sont très importants, de l'ordre de 95% pour une concentration 0.5M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### V.2.1.2. Influence du pH

Pour étudier l'influence du pH sur l'extraction du Zinc nous avons fixé les conditions opératoires suivantes :

- La phase aqueuse est constituée de Zinc (II) à 100ppm et les ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dont la concentration est fixée à 0.5M par l'ajout de sulfate de sodium.
- La phase organique est composée de TBP à 0.01M dissous dans le kérosène.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure V-11.



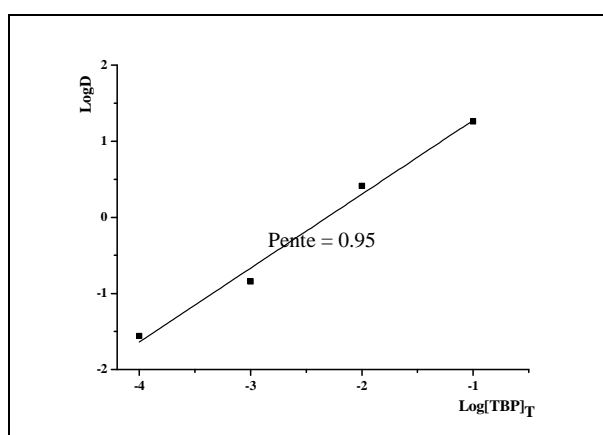
**Figure V-11. Variation de rendement d'extraction en fonction du pH**  
[Zn(II)]<sub>o</sub> = 100ppm et [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0.5M, [TBP] = 0.01M/kérosène.

Nous constatons que pH a un effet important sur l'extraction du Zinc (II), pour des valeurs de pH comprises entre 2.16 et 6.5, le rendement d'extraction augmente et il est de l'ordre de 35% pour un pH égale à 6.5.

### V.2.1.3. Influence de la concentration en TBP

Afin de déterminer le mécanisme d'extraction, nous avons représenté sur la figure V-12 la variation du logarithmique du coefficient de distribution (D) en fonction du logarithme de la concentration totale en TBP.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure V-12.

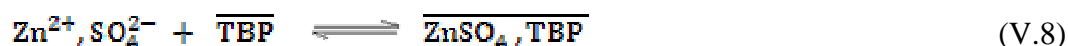


**Figure V-12. Variation de log D en fonction du log[TBP]<sub>T</sub>**  
 $[Zn^{2+}]_0 = 100\text{ppm}$ ,  $[SO_4^{2-}] = 0.5\text{M}$  et  $\text{pH} = 5$

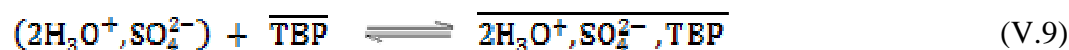
La représentation graphique de log D en fonction de log[TBP]<sub>T</sub>, nous donne une droite dont la pente est voisine de l'unité.

L'extraction du Zinc(II) s'effectue selon un mécanisme par solvataion suivant :

- Pour les faibles concentrations en acide sulfurique



- Pour les fortes concentrations, l'acide sulfurique présente la réaction compétitive suivante :



## V.2.2. EXTRACTION PAR L'OXYDE TRI-N-OCTYLPHOSPHINE (TOPO)

### V.2.2.1. Influence de la concentration de $H_2SO_4$ [93]

L'extraction du Zinc (II) à été réalisée en faisant varier la concentration en acide sulfurique et en maintenant celle du Zinc (II) à 100ppm. La phase organique est constituée de TOPO à 0.01M dissous dans le kérosène.

La figure V-13 représente les variations du rendement d'extraction du zinc en fonction de la concentration en acide sulfurique.

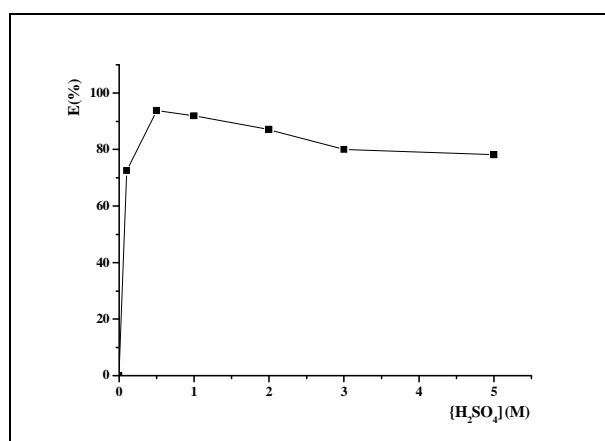


Figure V-13. Variation du rendement d'extraction du Zinc(II) fonction de la  $[H_2SO_4]$ .  $[Zn(II)]_0 = 100ppm$ ,  $[TOPO] = 0.01M$  / kérosène.

Nous avons obtenu un rendement d'extraction maximum à 0.5M en acide sulfurique, soit de 90%, au-delà les rendements d'extraction diminuent progressivement. Cette diminution est expliquée par la compétition de l'extraction de l'acide sulfurique.

### V.2.2.2. Influence de la concentration en TOPO

Pour déterminer la stœchiométrie du complexe extrait, nous avons représenté la variation du  $\log D = f(\log[TOPO]_T)$ .

La figure V-14 présente les résultats obtenus

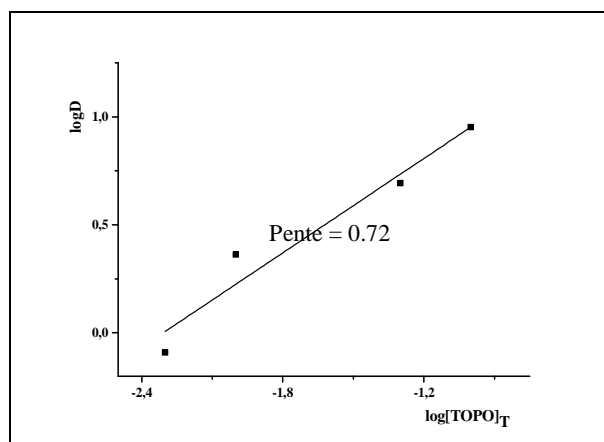
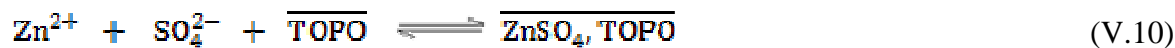


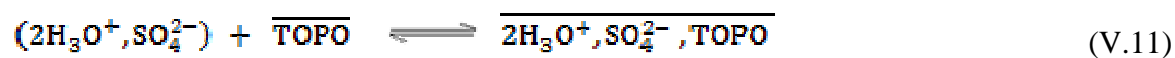
Figure V-14. Variation de log D en fonction du log[TOPO]<sub>T</sub>  
 [Zn<sup>2+</sup>]<sub>o</sub> = 100ppm, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0.5M et pH = 6

On obtient une droite dont la pente est voisine de l'unité,

Le mécanisme d'extraction par solvation se fait selon la réaction suivant :



L'acide sulfurique présente l'extraction compétitive suivante

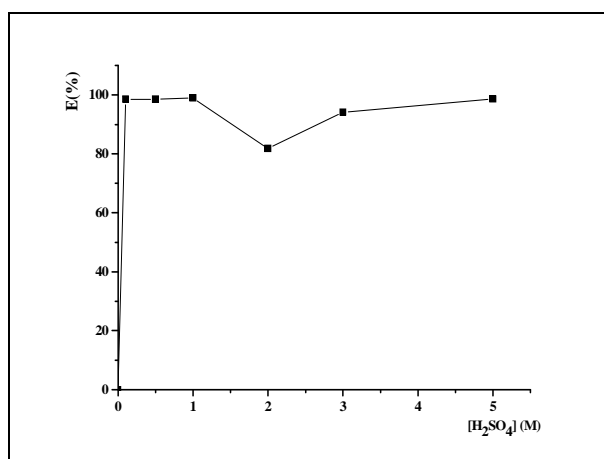


### V.2.3. EXTRACTION PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA)

#### V.2.3.1. Influence de la concentration de $H_2SO_4$ [93]

Nous avons suivi la variation du pourcentage d'extraction du Zinc (II) en utilisant des concentrations variables en acide sulfurique, avec une concentration en Zinc (II) fixée à 100ppm. La phase organique est constituée par TOA dissous dans le kérosène.

Nous portons sur la figure V-15 les résultats obtenus

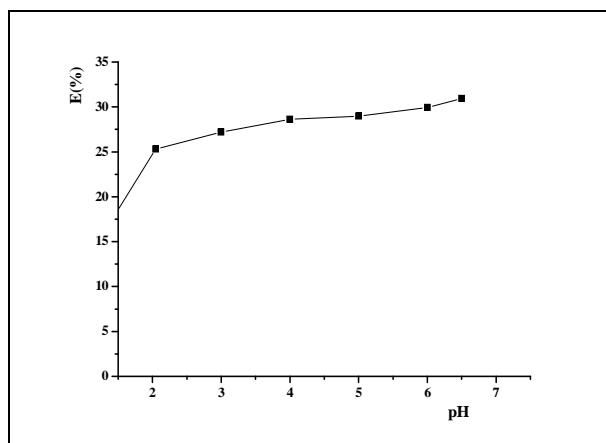


**Figure V-15. Variation du rendement d'extraction en fonction de la  $[H_2SO_4]$   
 $[Zn^{2+}]_0=100ppm$ ,  $[TOA]=0,01M/kérosène$ .**

Nous remarquons que les rendements d'extraction du Zinc (II) sont très importants, de l'ordre de 98% pour 0,1M  $H_2SO_4$ .

#### V.2.3.2. Effet du pH

L'extraction du Zinc (II) a été réalisée à partir des solutions de concentration constante en Zn (II) à 100ppm et celle des ions  $SO_4^{2-}$  fixée à 0.5M. La figure V-16 représente la variation du rendement d'extraction en fonction du pH.

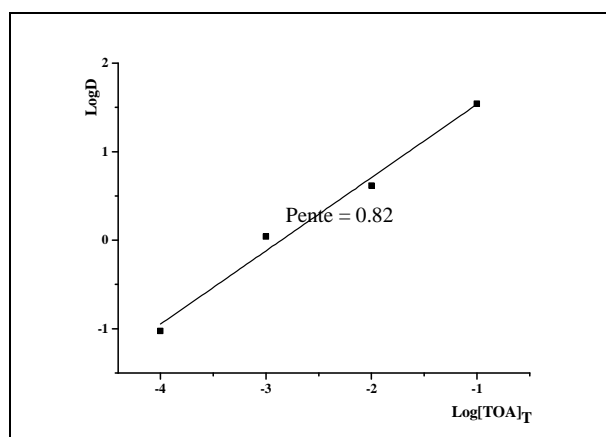


**Figure V-16. Variation du rendement d'extraction en fonction du pH**  
[Zn(II)]<sub>0</sub> = 100ppm et [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0.5M, [TOA] = 0.01M/ kérosène.

Nous constatons que le pH joue un rôle important sur l'extraction du Zinc (II), en effet, le maximum d'extraction est observé à pH égal à 6.5.

### V.2.3.3. Influence de la concentration en TOA

Pour étudier le mécanisme d'extraction, nous avons représenté sur la figure V-17 la variation de logarithmique du coefficient de distribution (D) en fonction du logarithme de la concentration totale en TOA.



**Figure V-17. Variation de log D en fonction du log[TOA]<sub>T</sub>**  
[Zn<sup>2+</sup>] = 100ppm, [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] = 0.5M et pH = 6.

La courbe obtenue donne une droite de pente 0,82, proche de l'unité.

Nous proposons les mécanismes d'échange d'anions suivants :

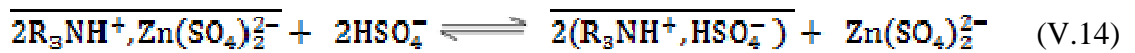
**a. Protonation de l'amine [80] :**



**b. Extraction par échange d'anions :**



**c. Compétition de l'extraction de l'acide sulfurique :**



### V.3. CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce chapitre l'extraction du Zinc (II) en milieu  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  par le tri-n-butylphosphate, par l'oxyde tri-n-octyl phosphine et par la tri-n-octyl amine dissous dans le kérosène.

L'extraction par le tri-n-butylphosphate (TBP) et l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) à partir d'un milieu nitrique les espèces extraites sont sous la forme :  $\overline{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 2\text{TBP}}$  et  $\overline{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 2\text{TOPO}}$  respectivement avec la réaction compétitive de l'acide nitrique. Dans les deux cas, le rendement d'extraction en Zinc(II) atteint 94% à 0.1N  $\text{HNO}_3$

En milieu acide sulfurique, l'extraction du Zinc (II) par le TBP et le TOPO, nous avons un mécanisme d'extraction solvatant et les espèces extraites sont sous forme moléculaires :  $\overline{\text{ZnSO}_4, \text{TBP}}$  et  $\overline{\text{ZnSO}_4, \text{TOPO}}$  avec la compétition de l'acide sulfurique. Le pourcentage d'extraction du Zinc par le TBP et le TOPO est de l'ordre de 95% et 90% respectivement à la même concentration 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Lors de l'extraction du Zinc(II) par la tri-n-octylamine(TOA), à partir d'un milieu nitrique et sulfurique, nous avons obtenu des rendements d'extraction de l'ordre de 68% à 2N  $\text{HNO}_3$  et 98% à 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dans ce cas, nous avons un mécanisme d'échange d'anions et les espèces extraites sont sous forme  $\overline{\text{R}_3\text{NH}^+, \text{Zn}(\text{NO}_3)_3^-}$  et  $2\overline{\text{R}_3\text{NH}^+}, \text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$  avec compétition de l'acide minéral.

***CHAPITRE VI***

***TRANSPORT DU ZINC(II) PAR UNE  
MEMBRANE LIQUIDE- APPLICATION  
A UNE SOLUTION REELLE***

Après avoir étudiée l'influence des principales variables chimiques d'extraction par solvant du Zinc (II) en milieux nitrique et sulfurique par des extractants organophosphorés, en particulier, le tri-n-butylphosphate (TBP) et l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO), et par une amine tertiaire, la tri-n-octylamine (TOA), dont les résultats expérimentaux ont l'objet du chapitre V.

Nous avons réalisé le transport du Zn(II) à travers une membrane liquide épaisse, cette étude portera sur le transport du zinc à partir de l'acide sulfurique par la Tri-n-octylamine (TOA) et à partir de l'acide nitrique par le tri-n-butylphosphate (TBP).

## **VI. TRANSPORT DU ZINC (II) PAR UNE MEMBRANE LIQUIDE [95,96]**

Nous avons appliqué le procédé de purification-récupération aux systèmes suivants:

- $\text{Zn}^{2+}, 2\text{H}^+, \text{SO}_4^{2-} / \text{TOA} / \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- $\text{Zn}^{2+}, \text{H}^+, \text{NO}_3^- / \text{TBP} / \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{HNO}_3$  ou  $\text{NaNO}_3$

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

- $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 100$  ppm et de l'acide sulfurique à une concentration de 0.5M
- $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 100$  ppm et de l'acide nitrique à une concentration de 0.5M

et la membrane est constituée par :

- $[\text{TOA}] = 0,01\text{M}$  /kérosène dans le cas du transport de Zn (II) à partir de  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- $[\text{TBP}] = 0,01\text{M}$  / kérosène dans le cas du transport de Zn (II) à partir de  $\text{HNO}_3$

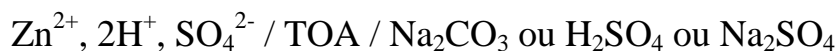
Les paramètres examinés sont ceux liés à la phase de réextraction, à savoir :

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

Nous avons suivi la variation de la quantité du Zn(II) dans la phase d'extraction et dans la phase de réextraction durant six heures, en effectuant des prélèvements de 2ml de chacune des phases toutes les heures. La quantité du Zn(II) dans la membrane a été déterminée à partir du bilan massique, alors que le dosage du Zn (II) dans la phase aqueuse (I) et la phase (II) a été effectué par spectrométrie d'absorption atomique.

### **VI.1. TRANSPORT DU ZINC(II) PAR LA TRI-N-OCTYLAMINE (TOA)**

Nous avons examiné l'influence de la nature de la phase aqueuse de réextraction sur les quantités extraites et réextraites en fonction du temps pour le système :

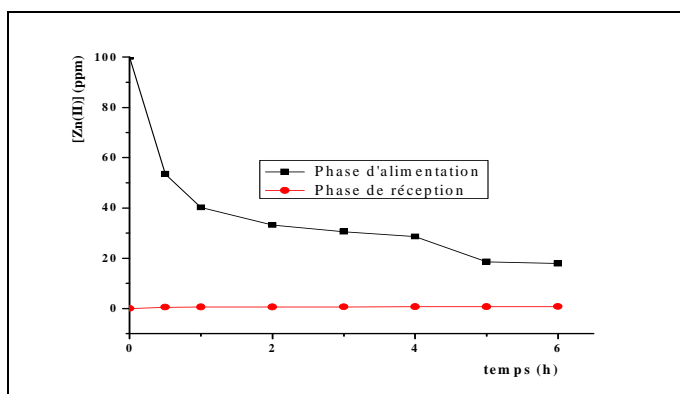


- a. La phase de réextraction est constituée de carbonate de sodium 0.1M.
- b. La phase de réextraction est constituée de l'acide sulfurique à 1M.
- c. La phase de réextraction est constituée de sulfate de sodium à 1M.

#### **VI.1.1. Influence de la phase de réextraction constituée de carbonate de sodium**

Nous avons étudié le transport du Zinc (II) à travers une membrane liquide constituée de l'extractant TOA à une concentration de 0.01M dissous dans le kérosène. La phase d'alimentation est constituée de Zinc(II) à 100ppm dans l'acide sulfurique à une concentration de 0.5M. La phase de réception est constituée de carbonate de sodium à une concentration de 0.1M.

La figure VI-1 représente la variation de la quantité du Zn (II) dans la phase d'alimentation, la phase réceptrice en fonction du temps.



**Figure VI-1. Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps**

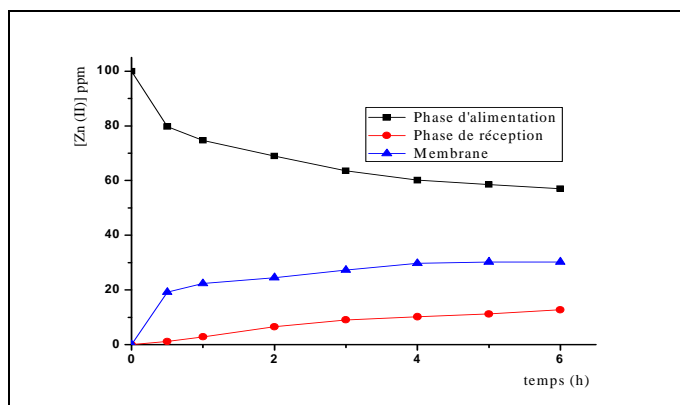
- Phase d'alimentation:  $[\text{Zn (II)}] = 100\text{ppm}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5\text{M}$
- Membrane :  $[\text{TOA}] = 0.01\text{M}$ / kérosène
- Phase de réception :  $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.1\text{M}$

Nous remarquons que la quantité du Zinc (II) réextraite dans la phase de réception est très faible, elle est pratiquement nulle au cours du temps, ceci peut être expliqué par une faible décomplexation.

### **VI.1.2. Influence de la phase de réextraction constituée de l'acide sulfurique**

Nous avons utilisé dans la phase aqueuse de réextraction de l'acide sulfurique à 1M et nous avons suivi la variation de la concentration du Zinc (II) dans les trois phases en fonction du temps.

La figure VI-2 représente la variation de la quantité du Zinc (II) dans les différentes phases.



**Figure VI-2. Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps**

- Phase d'alimentation:  $[\text{Zn (II)}] = 100\text{ppm}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5\text{M}$ .
- Membrane :  $[\text{TOA}] = 0.01\text{M/Kérosène}$
- Phase de réception :  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1\text{M}$

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la quantité du Zinc (II) transférée dans la phase de réception augmente au cours du temps, au bout de 6 heures nous avons une faible réextraction.

### **VI.1.3. Influence de la phase réceptrice constituée de $\text{Na}_2\text{SO}_4$**

Nous avons porté sur la figure VI-3 la variation de la quantité du Zinc(II) dans les trois phases, phase extraction, phase réextraction et phase organique (membrane).

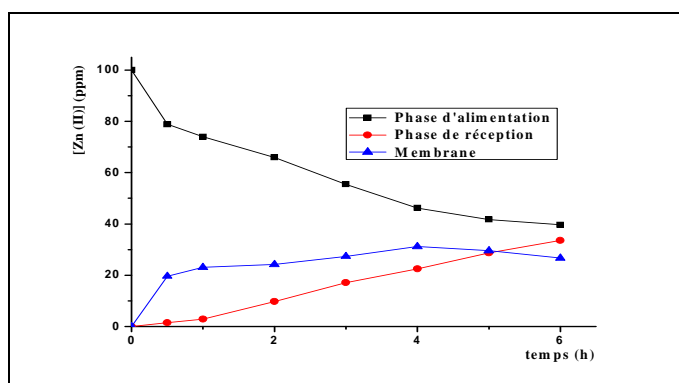


Figure VI-3. Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps

- Phase d'alimentation:  $[\text{Zn (II)}] = 100\text{ppm}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5\text{M}$
- Membrane :  $[\text{TOA}] = 0.01\text{M}$ / kérosène
- Phase de réception :  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1\text{M}$

Nous observons que la quantité du Zinc (II) dans la phase de réception augmente au cours du temps. Nous obtenons un rendement de réextraction de Zn(II) de l'ordre de 33% pour un temps de 6h. Nous remarquons que les deux compartiments présentent un comportement symétrique

#### VI.1.4. Mécanismes de transport membranaire

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

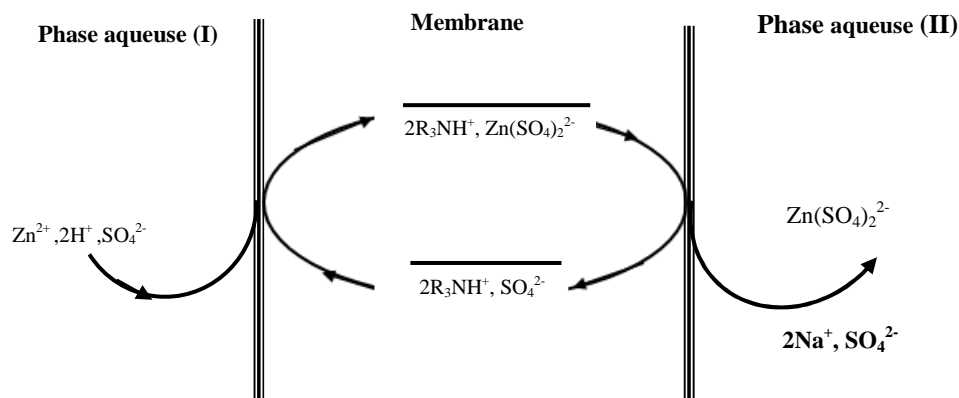


Figure VI-4. Représentation schématique des mécanismes de transport de Zinc (II)

Le transfert du Zn(II), du compartiment extraction vers le compartiment réextraction à travers une membrane, se fait par l'activation de Co-soluté (H<sup>+</sup>) du transporteur à l'interface (I) et à la désactivation du transporteur par le Co-soluté (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) existant dans la phase réceptrice à l'interface (II).

• **Compartiment extraction :**

Les réactions d'extraction précédentes (V-12), (V-13) et (V-14) sont les suivantes :

a. **Protonation de l'amine :**



b. **Extraction par échange d'anions**

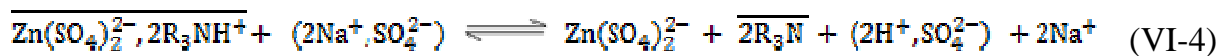


c. **Compétition de l'extraction d'acide nitrique**



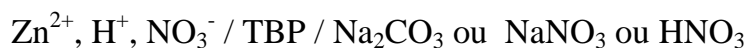
• **Compartiment réextraction :**

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



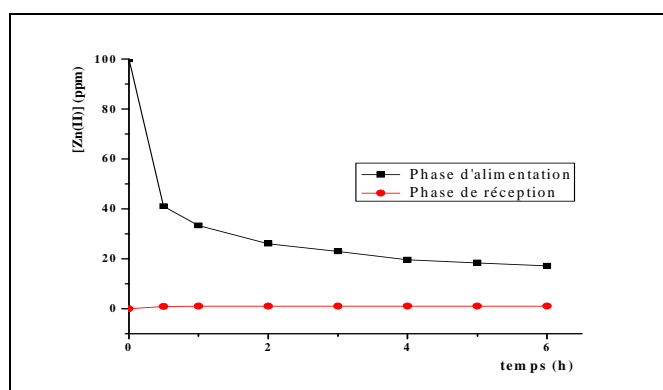
## VI.2. TRANSPORT DU ZINC(II) PAR LE TRI-N-BUTYLPHOSPHATE (TBP)

Nous avons étudié l'influence de la nature de la phase de réextraction pour le système :



### VI.2.1. Influence de la phase de réextraction constituée de $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Nous avons étudié le transport du Zinc (II) à travers une membrane liquide constituée du transporteur TBP dissous dans le kérosène, la variation de la quantité du Zinc (II) dans la phase d'alimentation et phase de réception a été étudiée en fonction du temps. Les résultats obtenus sont portés sur la figure VI-5.



**Figure VI-5. Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps**

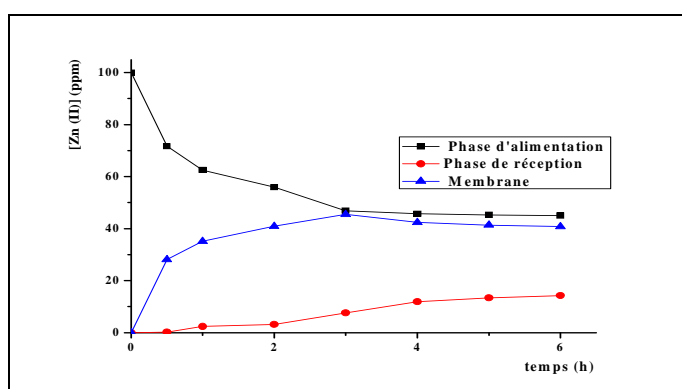
- Phase d'alimentation:  $[\text{Zn}(\text{II})] = 100\text{ppm}$ ,  $[\text{HNO}_3] = 0.5\text{M}$
- Membrane :  $[\text{TBP}] = 0.01\text{M}$ / kérosène
- Phase de réception :  $[\text{NaNO}_3] = 1\text{M}$

Nous observons que la quantité du Zinc (II) transférée dans la phase de réception est faible. Nous notons que l'extraction du zinc par le TBP en milieu acide nitrique est très importante, soit de l'ordre de 80% pour 6h.

### **VI.2.2. Influence de la phase de réextraction constituée de $\text{NaNO}_3$**

Nous avons étudié le transport du Zinc (II) à travers une membrane liquide constituée de TBP 0.01M dissous dans le kérosène, la phase d'alimentation maintenue à 0.5 M  $\text{HNO}_3$  et du Zn (II) à 100ppm.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure VI-6.



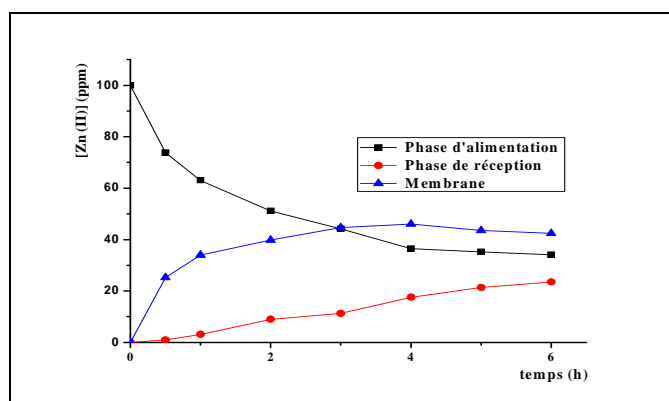
**Figure VI-6. Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps**

- Phase d'alimentation:  $[\text{Zn (II)}] = 100\text{ppm}$ ,  $[\text{HNO}_3] = 0.5\text{M}$
- Membrane :  $[\text{TBP}] = 0.01\text{M/ kérosène}$
- Phase de réception :  $[\text{NaNO}_3] = 1\text{M}$

Nous remarquons que la quantité du Zinc (II) réextraite dans la phase de réception constituée de nitrate de sodium reste faible au cours du temps, tandis que l'extraction du zinc par le TBP est de l'ordre de 50% au bout de 6 heures.

### **VI.2.3. Influence de la phase de réextraction constituée de l'acide nitrique**

L'évaluation de la quantité du Zinc (II) dans la phase d'alimentation, la phase réceptrice et la membrane en fonction du temps est donnée par la figure VI-7.



**Figure VI-7. Variation de la quantité de Zinc (II) en fonction du temps**

- Phase d'alimentation:  $[Zn (II)] = 100\text{ppm}$ ,  $[HNO_3] = 0.5M$
- Membrane :  $[TBP] = 0.01M/$  kérosène
- Phase de réception :  $[HNO_3] = 1M$

La quantité du Zinc (II) transférée dans la phase réceptrice augmente au cours du temps, soit un rendement de réextraction de Zinc de 23% pour un temps de 6h, donc nous obtenons un meilleur rendement pour une phase de réextraction constituée par  $HNO_3$  1N.

*La nature de la phase réceptrice est donc un paramètre de choix important pour la réextraction et donc la récupération du zinc*

### VI.2.4. Mécanismes de transport par membrane

Les mécanismes de transport sont schématisés sur la figure VI-8.

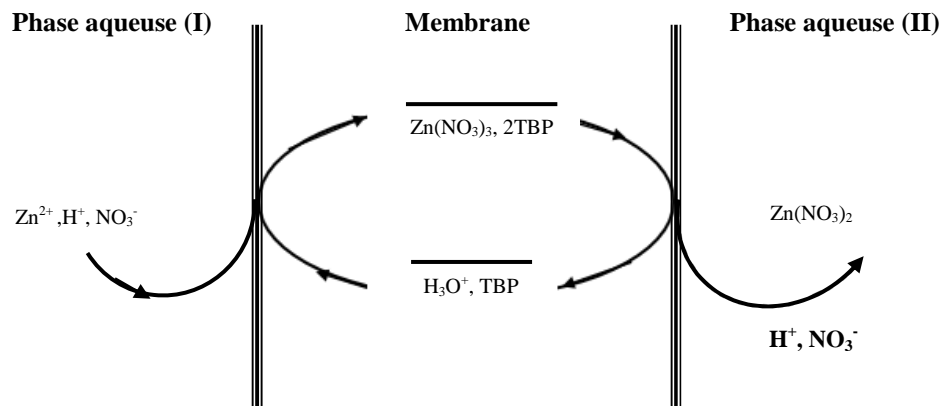


Figure VI-8. Représentation schématisée des mécanismes de transport du Zinc (II) par le TBP

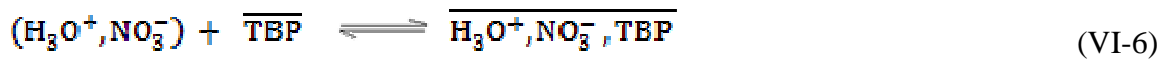
Nous avons proposé les réactions d'extraction (V-1) et (V-2) au chapitre V :

- **Compartiment extraction :**

- Pour les faibles concentrations en acide sulfurique :

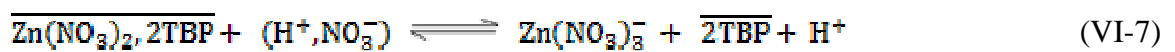


- Pour les fortes concentrations, la réaction compétitive de l'acide sulfurique suivante :



- **Compartiment réextraction :**

L'ion  $\text{Zn}^{2+}$  est réextrait par l'acide nitrique suivant la réaction :



### **VI.3. APPLICATION DU PROCEDE MEMBRANAIRE A UNE SOLUTION REELLE**

La wilaya d'Alger constitue une des régions où l'activité économique est la plus importante. A ce titre, de nombreuses unités industrielles y sont implantées et constituent, en raison des **rejets** qu'elles génèrent, une atteinte à l'environnement [97].

En effet, une partie importante des rejets liquides arrivent **sans aucun traitement** au niveau du littoral, ce qui a pour effet d'une part, de polluer les eaux de mer mettant ainsi en danger la vie aquatique et d'autre part de faire encourir des risques à la population.

Afin de pouvoir traiter ces rejets, nous sommes intéressés à les effluents liquides peu chargé en métaux lourds de l'entreprise nationale des produits de l'électrochimie (ENPEC), située à la zone industrielle de Oued-Smar.

#### **VI.3.1. Présentation de la société**

La société a été créée en 1983 à la suite de la restructuration de l'ex- société nationale SONELEC. L'ENPEC est une entreprise publique économique, société par action dont l'objet social est la recherche, le développement et la commercialisation en gros et en détail des produits électrochimiques [98]. Située à la zone industrielle de Oued Smar. Elle exploite trois sites (voir tableau VI-1).

SITE	UNITE
Sétif	<ul style="list-style-type: none"><li>o Siège direction générale</li><li>o Unité accumulateurs</li><li>o Unité affinage de plomb</li><li>o Unité piles</li><li>o Unité électrolyte</li></ul>
<b>Oued Smar (Alger)</b>	o Unité accumulateurs
Sougueur (Tiaret)	o Unité accumulateurs

**Tableau VI-1. Les différents sites et unités de production**

### **VI.3.2. Prélèvement et Caractérisation des échantillons**

Le prélèvement d'un échantillon est une opération délicate afin d'avoir des résultats significatifs. Ils ont été effectués manuellement à l'aide d'un seau puis recueillis dans des flacons en polyéthylène, rincés préalablement avec de l'eau bi-distillée. Parmi les paramètres mesurés sur site : pH égale à 3,06 et la température ambiante, pour d'autres expériences, l'échantillon est stocké dans des flacons à l'abri de la lumière.

Afin de caractériser les effluents de l'unité ENPEC, nous avons utilisé la spectrométrie d'absorption atomique. Dans le tableau VI-2, nous avons la teneur des ions métalliques qui existent dans les rejets recueillis.

<b>Eléments</b>	<b>Zinc</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Pb</b>
<b>Teneur (ppm)</b>	0.75	0.23	2.11	5.96

**Tableau VI-2. Les résultats d'analyse des métaux lourds dans les effluents**

### **VI.3.3. Résultats expérimentaux**

Nous nous sommes intéressés à la récupération du Zinc (II) contenu dans l'effluent industriel de l'entreprise nationale des produits de l'électrochimie (ENPEC) par l'application du procédé purification-concentration. Nous avons étudié les paramètres suivants :

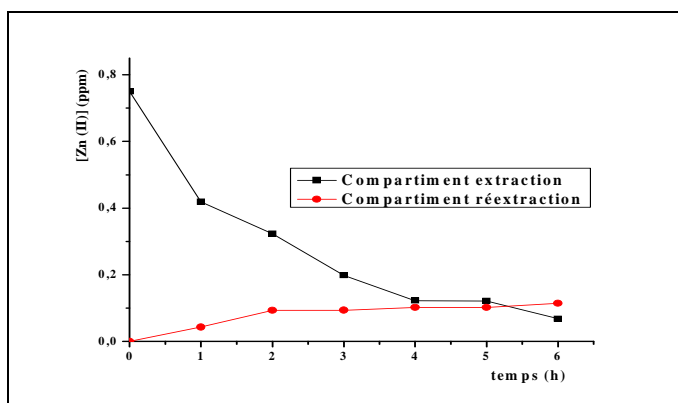
- La concentration de la tri-n-octyl amine (TOA) dans la membrane
- le temps de transport.

### VI.3.3.1. Transport du Zinc (II) par la tri-n-octylamine (TOA) 0.01M

*Composition des différentes phases :*

- La phase d'alimentation est composée des ions Zinc (II) existants dans la solution réelle à 0.75 ppm dans l'acide sulfurique à une concentration de 0.5M.
- La phase organique est constituée de tri-n-octylamine (TOA) 0.01M / kérosène
- La phase de réception est constituée de sulfate de sodium 1M.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure VI-9.



**Figure VI-9. Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps**

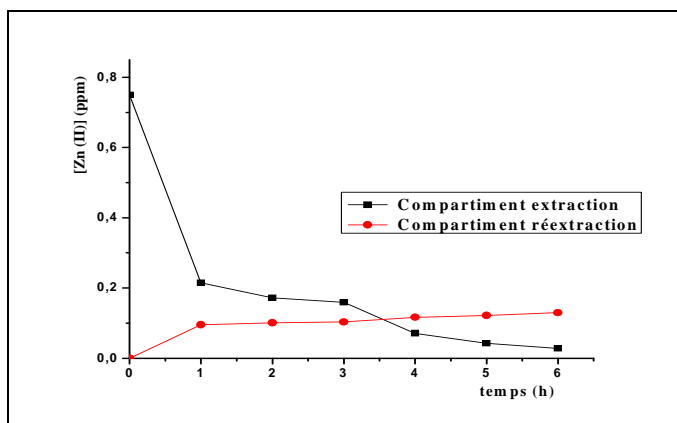
- Phase d'alimentation:  $[Zn (II)]_0 = 0.75$  ppm et  $[H_2SO_4] = 0.5M$
- Membrane :  $[TOA] = 0.01M$  / kérosène
- Phase de réception :  $[Na_2SO_4] = 1M$

La quantité du Zinc (II) dans le compartiment de réextraction augmente au cours du temps. Nous obtenons une quantité réextraite de l'ordre de 0.114 ppm pour un temps de 6 heures soit un rendement de réextraction de Zinc de 15.2% et une bonne extraction.

### VI.3.3.2. Transport du Zinc (II) par la tri-n-octylamine (TOA) à 0.1M

Nous avons augmenté la concentration de l'extractant (TOA) en maintenant les paramètres des autres phases constants.

Nous portons sur la figure VI-10 les résultats obtenus.



**Figure VI-10. Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps**

- Phase d'alimentation:  $[Zn(II)]_0 = 0.75$  ppm et  $[H_2SO_4] = 0.5M$
- Membrane :  $[TOA] = 0.1M$  / kérosène
- Phase de réception :  $[Na_2SO_4] = 1M$

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

Pour un temps de 6 heures nous obtenons une quantité de Zn(II) 0.129 ppm soit un rendement de réextraction du zinc de 17.34% avec une extraction importante.

#### **VI.4. CONCLUSION**

Nous avons étudié le transport à travers une membrane liquide par la tri-n-octylamine (TOA) et le tri-n-butylphosphate (TBP) dilués dans le kérosène.

Pour la tri-n-octylamine (TOA), les rendements de réextraction sont de 33% quand la phase de réception est constituée de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à 1M

Pour le tri-n-butylphosphate (TBP), les rendements de 23% quand la phase de réception est composée de  $\text{HNO}_3$  à 1M.

Nous avons obtenu des meilleurs rendements de réextraction par la tri-n-octylamine (TOA). Le choix de la nature de la phase de réextraction est un paramètre important pour permettre la récupération du Zinc (II) à la deuxième interface de la membrane, donc une décomplexation.

Le comportement symétrique des deux compartiments a été observé, ceci a permis de montrer que la membrane peut fonctionner grâce à l'activation et la désactivation du transporteur aux deux interfaces.

# ***CONCLUSION GENERALE***

## CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes fixés comme objectif l'étude de la purification et de la récupération du Zinc (II) contenu dans les effluents à faible teneur, il a été atteint en utilisant les techniques séparatives telles que l'extraction par solvant et l'application d'un procédé caractérisé par l'association extraction-réextraction où les deux compartiments sont couplés grâce à la phase organique (membrane).

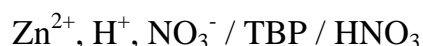
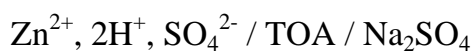
Tout d'abord, nous avons fait l'étude de l'extraction par solvant du Zinc (II) en milieu acide nitrique et acide sulfurique par différents extractants.

En milieu nitrique, l'extraction du Zinc (II) par le tri-n-butylphosphate (TBP) et par l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO), des rendements obtenus sont intéressants, ils sont de l'ordre de 94% pour les faibles acidités soit 0,1N HNO<sub>3</sub>.

Un mécanisme d'extraction par solvatation et le complexe extrait est sous forme :  $\overline{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 2\text{TOPO}}$  et  $\overline{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 2\text{TBP}}$  avec compétition de l'extraction de l'acide nitrique.

L'extraction du Zinc (II) à partir d'un milieu sulfurique par la tri-n-octyl amine (TOA), nous avons obtenu des rendements importants, soit un pourcentage d'extraction de 98% pour 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dans ce cas, nous avons un mécanisme d'échange d'anions et l'espèce extraite à la forme :  $\overline{2\text{R}_3\text{NH}^+, \text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}}$  avec une compétition de l'acide minéral.

Ensuite, nous avons appliqué le procédé purification-concentration aux systèmes d'extraction du Zinc (II) :



L'étude des variables chimiques a permis de déterminer les paramètres donnant des rendements de Zn(II) d'extraction et de réextraction optimum. La nature de la phase de réextraction, paramètre de choix important, a été examinée.

Le comportement symétrique des deux compartiments a montré que nous avons un transport à travers la membrane liquide. Ce couplage, nous a permis de définir les différentes étapes de transport. Le procédé peut fonctionner grâce à l'activation du transporteur par le co-soluté contenu dans le compartiment d'extraction et à la désactivation à la sortie de la membrane par le co-soluté contenu dans le compartiment réextraction créant « un pompage ionique ».

Enfin, le procédé membranaire a été appliqué pour le transport du zinc à partir d'une solution réelle, des rendements obtenus sont satisfaisants tant au niveau de l'extraction que de la réextraction.

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

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] : B. Wassink, D. Dreisinger, J. Howard, *Hydrometallurgy* 57 (2000) 235.
- [2] : N. M. Rice, M. R. Smith, *J. Appl.Chem.Biotechnol.* 25 (1975) 379.
- [3] : J. Haddaoui, Thèse de Doctoral, Université Louis Pasteur de Strasbourg, (2004).
- [4] : Marcelo Borges Mansur and Coll., *J. of Hazardous Materials* 150 (2008) 669–678.
- [5] : J. Niemczewska, R.Cierpiszewski, J.Szymanowski, *Desalination* 162 (2004) 169-177.
- [6] : M.T. Draa, T. Belaid and Coll. *Separation and Purification Technology* 40 (2004) 77–86.
- [7] : J. Rydberg, Coll. *Principles and Practices of Solvent Extraction*, M. Deckker, Inc. (1992).
- [8] : J. P. Brun, *Procédés de séparation par membrane*, Ed. Masson, (1989).
- [9] : M. Mulder, *Basic principales of membrane Technology*, Ed. Kluwer Acad. Pub., (1991).
- [10] : M.Torz and Coll. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 37 (2003) 97-105.
- [11] : F. Sadi, Thèse de Doctorat d'état. U.S.T.H.B. (2000).
- [12] : K. Dung'u, *Liquid membrane extraction, Technique for trace metal analysis and speciation environnemental and biological matrices*, Departement of analytical chemistry, Lund university sweder (1999).
- [13] : J. Vander Linden, R.F. De ketelaere, selective recuperation of copper by supported liquid membrane (SLM) extraction, *J. Membr.* (1998).
- [14] : M. Di Benedetto, *les métaux lourds, Dossier SAM* (1997).
- [15] : C. Juste, *Valorisation agricole des boues issues du traitement des eaux usées urbaines*, Trib, Cebedeau, (1979).
- [16] : C. Bliefert, R. Perraud, « *Chimie de l'environnement air, eau, sols, déchets* », édition De Boeck, (2001).

- [17] PNUE, « Projets de directives techniques sur la recyclage ou la récupération écologiquement rationnels des métaux composé métalliques », (2004).
- [18] : J-L. Lignes, une vie de Zinc, (1997).
- [19] : A. Pichard, Zinc et ses dérivés, (2005).
- [20] : M. Arnaud BUCH, thèse doctoral, (2001), Paris 06.
- [21] : G. Cote, « Extraction liquide-liquide », Technique de l'Ingénieur J 2 762.
- [22] : G. Cote, « Extraction liquide-liquide », Technique de l'Ingénieur J 2 760.
- [23] : J. Burgess, « metal ions in solution », J. Wiley. Sons, (1978).
- [24] : A. Bouraqadi Idrissi, thèse doctoral, l'institut national Polytechnique de toulous. (2006).
- [25] : C. Lorrain, Techniques de l'ingénieur, J 2 755.
- [26] : J. F. Dozol, J. Casas et A. M. Saster, Sep.Sci. Technol, (1993).
- [27] : H. Waltarai, Solvent extraction and liquid membrane, Ed taylor, (2008).
- [28] : Y. Marcus et A. S. Kertes, « Ion echange and solvent extraction of metal complexes », Wiley interscience, (1969).
- [29] : G. Charlot, «Chimie analytique quantitative », tome1, Ed. Masson, (1974).
- [30] : B. Tremillon, « Electrochimie analytique et réaction en solutions », Tome I, Ed. Masson, Paris, (1993).
- [31] : C. Poitrenaur, « Extraction liquide-liquide », Technique de l'Ingénieur P 1 425.
- [32] : TREYBAL RE. Liquid Extraction. 2nd Ed. New York: Mc Graw-Hill, 1963.
- [33] : Robert A, Meyers, Handbook of Petroleum Refining Processes, Ed. McGraw-Hill Professional, (2003).
- [34] : N.V. Sochinskii, M. Lozano, G. Pellegrini, M. Ullan, Nuclera Instruments and Methods in Physics Research (2006).
- [35] : Z. Clencsar, R.G. Iovas, Handbook of nuclear chemistry, Ed. Springer, (2003).
- [36] : B. Gupta, A. Deep, P. Malik, Hydrometallurgy 61 (2001) 65-71
- [37] : B. Ramachandra Reddy, D. Neela Priya, Journal of Power Sources 161 (2006) 1428–1434
- [38] : K.C. Nathsarma, N. Devi, Hydrometallurgy 84 (2006) 149–154
- [39] : J.S. Preston, J.H. Patrick, G. Steinbach, Hydmmetallmgy 36 (1994) 143-160.

- [40] : S.D. Huang, M.K. Huang, J.Y. Gua, T. P. Wa, J. Y. Huang, *separation Science and Technology* 23 (1988) 489-505.
- [41] : B. Ramachandra Reddy, D. N. Priya, K. H. Park, *Separation and Purification Technology* 50 (2006) 161-166.
- [42] : J. Niemczewska, R. Cierpiszewski, J. Szymanowski, *Desalination* 162 (2004) 169-177.
- [43] : M. Singh et N. Tandon, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry* 41 (1979) 1205-1207.
- [44] : A. Mellah et D. Benachour, *Separation and Purification Technology* 56 (2007) 220–224.
- [45] : K. Takeshita, K. Watanabe, Y. Nakano, Masayuki Watanabe, *Hydrometallurgy* 70 (2003) 63–71.
- [46] : S. Ben Mousa, A. Altakrory, M. W. Abdel Raouf, A. Alian, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 227 (1998) 143-146.
- [47] : C. Y. Tai, G-S. You, S-L. Chen, *Journal of Supercritical Fluids* 18 (2000) 201–212.
- [48] : A. Agrawal, S. Kumari, K.K. Sahu, *Hydrometallurgy* 92 (2008) 42–47
- [49] : Richard W. Baker, *Membrane technology and application*, 2<sup>nd</sup> Ed, John Wiley & Sons, Ltd (2004).
- [50] : C.G. Pinto et al. *Laboratory Automation and Information Management*, 34 (1999) 115–130.
- [51] : V. Starov, D. Lloyd, A. Filippov, S. Glaser, *Separation and Purification Technology* 26 (2002) 51–59.
- [52] : Jianguo Liu, Junren Lu, Xiubo Zhao, Jianren Lu, Zhanfeng Cui, *Journal of Membrane Science* 299 (2007) 222–228.
- [53] : A. Szymczyk, P. Fievet, *Desalination* 200 (2006) 122-124.
- [54] : M. Muthukrishnan, B. K. Guha, *Desalination* 200 (2006) 351-353.
- [55] : Eric M.V. Hoek, Jeff Allred, Tom Knoell, Byeong-Heon Jeong, *Journal of Membrane Science* 314 (2008) 33–49.
- [56] : J.P. Brun, *procédé de séparation par membrane*, Ed Masson (1989).
- [57] : S.I. Itoi, I. Nakamura et T. Kawara. *Desalination* 32 (1980) 383-391.

- [58] : J.A. Cox, N. Poopisut, *Anal. Chem.* 64 (1992) 423.
- [59] : A. M. Hurtiaga, A. Alonso, J. A. Daoud, S-A. Ei-Reefy, Pérez de Ortiz, T. Gallego, *Journal of Membrane Science* 164 (2000) 229-240.
- [60] : M. D. Granado-Castro, M. D. Galindo-Riano, M. Garcia-Vargas, *Spectrochimica Acta* 59 (2004) 577-583.
- [61] : J. Strzelbicki et W. Charewicz, *Hydrometallurgy*, 5 (1980) 243-254.
- [62] : O. Béchiri, M. Abbessi, M. Elhadi Samar et R. Belghiche, *Afrique SCIENCE* 03 (2007) 90 – 108.
- [63] : D. Kralj, B. Ljerka, *Croatica Chimica Acta* 71 (1998) 1049-1060.
- [64] : F. J. Alguacil, M. Alnosó, *Hydrometallurgy* 74 (2004) 195-202.
- [65] : L. Canet, P. Seta, *Pure Application Chemistry* 73 (2001) 2039-2046.
- [66] : C. A. Kozłowski, *Desalination* 198 (2006) 132–140.
- [67] : J. S. Gardner, Q. P. Peterson, J. O. Walker, B. D. Jensen, B. Adhikary, R. G. Harrison, J. D. Lamb, *Journal of Membrane Science* 277 (2006) 165–176.
- [68] : K. Dimitrov, S. Alexandrova, A. Saboni, E. Debray, L. Boyadzhiev, *Journal of Membrane Science* 207 (2002) 119–127.
- [69] : A. M. Tarditi, J. Marchese, M. E. Campderrós, *Desalination* 228 (2008) 226–236.
- [70] : O. N. Ata, A. V. Bese, S. Colak, B. Donmez, A. Cakici, *Chemical Engineering and Processing* 43 (2004) 895-903.
- [71] : A. Abbaci, S. Bouranene, M. E-H, Samar, *Acta Chim. Slov.* 50 (2003) 663-675.
- [72] : F. Hassaine-Sadi, H. Bouchabou, *Desalination* 206 (2007) 554–559.
- [73] : M. A. Didi, A. R. Sekkal, D. Villemin, *Scientific Study & Research*, Vol. VII (2), (2006).
- [74] : R. Tayeb, S. Tingry, M. Dhahbi, P. Seta, *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 7 (2005) 187-194.
- [75] : M. Ulewicz, W. Walkowiak, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 40 (2006), 185-194.
- [76] : C.A. Kozłowski, *Desalination* 198 (2006) 132–140.
- [77] : R. A. Kumbasar, *Hydrometallurgy* 95 (2009) 290–296.

- [78] : T-C. Huang et R-S. Juang, *Journal of membrane Science*, 31 (1987) 209-226.
- [79] : N. Bukhari, M. Ashraf Chaudry, M. Mazhar, *Journal of Membrane Science* 234 (2004) 157–165.
- [80] : L. Sadoun, F. Hassaine-Sadi, *Desalination* 167 (2004) 159-163.
- [81] : M. Ulewicz, W. Walkowiak, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 37 (2003) 77-86.
- [82] : D. He, X. Luo, C. Yang, Mi. Ma, Y. Wan, *Desalination* 194 (2006) 40–51.
- [83] : P.K. Parhi, K. Sarangi, *Separation and Purification Technology* 59 (2008) 169–174
- [84] : C .Kozlowski, W.Apostoluk, W.Walkowiak, A. Kita, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 36 (2002) 115-122.
- [85] : L. Sadoun, thèse de magister, U.S.T.H.B, (2004).
- [86] : M. Pinta, *Spectrométrie d'absorption atomique, Technique de l'ingénieur*, P 2 825
- [87] : J. lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels*, Ed. TECHNIP, Paris 2001.
- [88] : M. Pinta, *Spectrométrie d'absorption atomique*, Ed. MASSON, Tome II, (1971).
- [89] : G. charlot, *Dosage absorptiométrique des éléments minéraux*, Edition. MASSON, Paris (1978).
- [90] : Y. Marcus, A.S. Kertes, « Ion exchange and solvent extraction of metal complexes », Ed. Wiley Interscience, (1969).
- [91] : K.D. Anil, S.M. Khopkar et R.A. Chalmers, « Solvent extraction of metals », Ed. N.N Reinold Company, London, (1970).
- [92] : M. Graiche, F.Sadi. *Journée Mondiale de l'environnement sur la Pollution des Eaux et le Dessalement de l'eau de mer (JME)*, Skikda, 7-8 juin (2009).
- [93] : F.Hassaine-Sadi, S. Chelouaou, M. Graiche, VII<sup>ème</sup> JIC, nov. (2009) Constantine
- [94] : M.Graiche et F.Sadi. . 8<sup>ème</sup> Congrès de la SAC ; 26-28 Mai 2009, Béjaia.
- [95] : F.Hassaine-Sadi, M.Graiche, H, Bouchabou. ACS Full national meeting, Washington D.C, 16-20 August (2009) USA.

- [96] : F.Hassaine-Sadi, M.Graiche.15<sup>th</sup> International Conference on Heavy Metal in the Environment (ICHMET), 19-23 September (2010), Gdansk, Poland
- [97] : Agence urbaine chargée de la protection et de la promotion du littoral Algérois (APPL), Rapport d'étape relatif au suivi et au contrôle de la pollution au niveau des unités industriels de la wilaya d'Alger, Septembre (2003).
- [98] : Entreprise Nationale des Produits de l'Electrochimie (ENPEC), Août (2007).

# ***ANNEXE***

**LISTE DES TABLEAUX**

Tableau I-1	Origines des métaux lourds.....	5
Tableau I-2	Les méthodes de récupération des métaux lourds et de leurs possibilités d'application.....	7
Tableau II-1	Principaux extractants industriels de la chimie minérale.....	15
Tableau II-2	Applications de l'extraction liquide-liquide.....	23
Tableau III-1	Différentes expressions des flux de transfert.....	26
Tableau III-2	Les procédés membranaires.....	27
Tableau IV-1	Condition standard d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique.....	42
Tableau IV-2	Dosage des solutions étalons du Zinc (II).....	44
Tableau VI-1	Les différents sites et unités de production.....	75
Tableau VI-2	Les résultats d'analyse des métaux lourds dans les effluents...	76

## LISTE DES FIGUERS

Figure I-1	Parcours possible des métaux lourds.....	6
Figure II-1	Principe de l'extraction par solvant.....	12
Figure III-1	Représentation schématique de transport à travers une membrane .....	25
Figure III-2	Schéma d'une membrane liquide.....	28
Figure III-3	Transport simple.....	30
Figure III-4	Description schématique du transport facilité à travers une membrane liquide.....	31
Figure III-5	Représentation schématique du principe du Co-transport.....	32
Figure III-6	Représentation schématique du principe Contre-transport.....	33
Figure III-7	Membrane liquide épaisse.....	34
Figure III-8	Membrane liquide émulsionnée.....	35
Figure III-9	Membrane liquide supportée.....	35
Figure IV-1	Schéma expérimental.....	39
Figure IV-2	Schéma d'un Spectromètre d'absorption atomique.....	41
Figure IV-3	Courbe d'étalonnage du Zinc(II) par SAA.....	45
Figure V-1	La variation du rendement d'extraction en fonction de la [HNO <sub>3</sub> ], [Zn <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> = 100ppm, [TBP] = 0.01M/ kérosène.....	48
Figure V-2	Influence du pH sur le rendement d'extraction du Zinc (II) [Zn <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> =100ppm et [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 0.5M; [TBP] = 0.01M /kéroséne..	48
Figure V-3	Variation de logD en fonction du log[TBP] <sub>T</sub> [Zn <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> = 100ppm, [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] =0.5M et pH = 2.....	49
Figure V-4	Influence de la concentration de l'acide nitrique [Zn <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> = 100 ppm, [TOPO] = 0.01M/ kérosène.....	50
Figure V-5	Variation de rendement d'extraction fonction du pH [Zn(II)] <sub>0</sub> = 100ppm et [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 0.5M, [TOPO] = 0.01M/ kérosène.....	51

Figure V-6	Variation de logD en fonction du log[TOPO] <sub>T</sub> [Zn <sup>2+</sup> ] <sub>o</sub> = 100ppm , [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 0.5M et pH = 2.....	52
Figure V-7	Variation du rendement d'extraction du zinc en fonction de la [HNO <sub>3</sub> ]. [Zn <sup>2+</sup> ] <sub>o</sub> = 100ppm [TOA] = 0,01M/kérosène.....	53
Figure V-8	Influence du pH sur le rendement d'extraction du Zinc (II) [Zn <sup>2+</sup> ] <sub>o</sub> = 100ppm, et [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 0.5M ; [TOA] = 0.01M/ kérosène.....	54
Figure V-9	Variation de logD en fonction du log[TOA] <sub>T</sub> , [Zn <sup>2+</sup> ] <sub>o</sub> = 100ppm, [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] = 0.5M et pH = 5.....	54
Figure V-10	Variation du rendement d'extraction du Zinc en fonction de la [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]. [Zn <sup>2+</sup> ] <sub>o</sub> = 100ppm, [TBP] = 0,01M/kérosène.....	56
Figure V-11	Variation de rendement d'extraction en fonction du pH [Zn(II)] <sub>o</sub> = 100ppm, [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0.5M et [TBP] = 0.01M/kérosène.....	57
Figure V-12	Variation de log D en fonction du log[TBP] <sub>T</sub> , [Zn <sup>2+</sup> ] <sub>o</sub> = 100ppm, [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0.5M et pH = 5.....	58
Figure V-13	Variation du rendement d'extraction du Zinc(II) fonction de la [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]. [Zn(II)] <sub>o</sub> = 100ppm et [TOPO] = 0.01M/ kérosène.....	59
Figure V-14	Variation de log D en fonction du log[TOPO] <sub>T</sub> [Zn <sup>2+</sup> ] <sub>o</sub> = 100ppm, [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0.5M et pH = 6.....	60
Figure V-15	Variation du rendement d'extraction en fonction de la [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] [Zn <sup>2+</sup> ] <sub>o</sub> = 100ppm ; [TOA] = 0,01M/kérosène.....	61
Figure V-16	Variation du rendement d'extraction en fonction du pH [Zn(II)] <sub>o</sub> = 100ppm et [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0.5M ; [TOA] = 0.01M/ kérosène.....	62
Figure V-17	Variation de log D en fonction du log[TOA] <sub>T</sub> , [Zn <sup>2+</sup> ] <sub>o</sub> = 100ppm, [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] = 0.5M et pH = 6.....	62

Figure IV-1	Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps.....	67
	Phase d'alimentation: [Zn (II)] = 100ppm, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0.5M	
	Membrane : [TOA] = 0.01M/ kérosène	
	Phase de réception : [Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] = 0.1M	
Figure IV-2	Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps.....	68
	Phase d'alimentation: [Zn (II)] = 100ppm, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0.5M.	
	Membrane : [TOA] = 0.01M/Kérosène	
	Phase de réception : [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 1M	
Figure IV-3	Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps.....	69
	Phase d'alimentation: [Zn (II)] = 100ppm, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0.5M	
	Membrane : [TOA] = 0.01M/ kérosène	
	Phase de réception : [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 1M	
Figure IV-4	Représentation schématique des mécanismes de transport de Zinc (II).....	69
Figure IV-5	Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps.....	71
	Phase d'alimentation: [Zn (II)] = 100ppm, [HNO <sub>3</sub> ] = 0.5M	
	Membrane : [TBP] = 0.01M/ kérosène	
	Phase de réception : [NaNO <sub>3</sub> ] = 1M	
Figure IV-6	Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps.....	72
	Phase d'alimentation: [Zn (II)] = 100ppm, [HNO <sub>3</sub> ] = 0.5M	
	Membrane : [TBP] = 0.01M/ kérosène	
	Phase de réception : [NaNO <sub>3</sub> ] = 1M	
Figure IV-7	Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps.....	73
	Phase d'alimentation: [Zn (II)] = 100ppm, [HNO <sub>3</sub> ] = 0.5M	
	Membrane : [TBP] = 0.01M/ kérosène	
	Phase de réception : [HNO <sub>3</sub> ] = 1M	
Figure IV-8	Représentation schématique des mécanismes de transport du Zinc (II) par le TBP.....	74

- 
- 
- Figure IV-9 Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps..... 77  
Phase d'alimentation:  $[\text{Zn (II)}]_0 = 0.75 \text{ ppm}$  et  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5\text{M}$   
Membrane :  $[\text{TOA}] = 0.01\text{M}$  / kérosène  
Phase de réception :  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1\text{M}$
- Figure IV-10 Variation de la quantité du Zinc (II) en fonction du temps..... 78  
Phase d'alimentation:  $[\text{Zn (II)}]_0 = 0.75 \text{ ppm}$  et  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5\text{M}$   
Membrane :  $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}$  / kérosène  
Phase de réception :  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1\text{M}$