

N°d'ordre : 05/2010-M / CH

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

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE 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 : M^{elle} **CHELOUAOU Siham**

Thème

**TRAITEMENT ET VALORISATION DES
EFFLUENTS ACIDES CONTENANT DES
METAUX LOURDS**

Soutenu publiquement le 15/ 11/ 2010, devant le jury composé de :

M ^r Ali KHOUIDER	Professeur, à U.S.T.H.B	Président
M ^{me} Fatma SADI	Professeur, à U.S.T.H.B	Directeur de thèse
M ^r Amar SAHMOUNE	Professeur, à l'univ-T.O	Examinateur
M ^{me} Farida KAOUAH	Maître de Conférences/A, à U.S.T.H.B	Examinatrice



DEDICACE

*À la mémoire de tonton laamara et ma grand-mère ouardia
A mes très chers parents ma seule et grande fortune au
monde pour leur amour, leur confiance, leur soutien
et leurs conseils.*

A mes frères : Boualem , Arab, Oual et Belaid.

A mes sœurs : Saida et Samia.

*A tous ceux qui me sont chers : grande famille et mes
ami (e) s*

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 à exprimer toute ma gratitude à Madame Fatma Sadi Professeur à l'U.S.T.H.B pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir accepté la direction de ce travail, pour ses orientations, ses conseils et pour la confiance qu'elle m'a témoignée.

Monsieur le Professeur Ali Khouider à l'U.S.T.H.B me fait un grand honneur en président ce jury de mémoire, qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur Amar SAHMOUNE Professeur à l'U.M.M.T.O et à Madame Farida .KAOUAH, 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.

J'exprime mes remerciements à ceux qui m'ont permis d'effectuer les analyses par absorption atomique en particulier, M^r S.CHEGROUCHE secrétaire général du centre nucléaire de Draria et M^{me} F. AISSANI professeur à l'université de Bejaia.

Mes vifs remerciements sont adressés à M^r M.YABDA Directeur de L'ENPEC de Oued-Smar et au personnel de laboratoire de m'avoir aidée.

Je tiens à remercier tous les membres du Laboratoire que j'ai côtoyé et qui m'ont facilité mon intégration au sein de l'équipe en particulier, M^r .Boufatit, M^{me} Saouli, M^{me} Bouchena.

Enfin mes remerciements sont adressés à mes parents pour leur dévouement, surtout pour leur encouragement et leur dévotion durant toutes ces années.

Merci à toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

**TRAITEMENT ET VALORISATION DES
EFFLUENTS ACIDES CONTENANT DES
METAUX LOURDS**

SOMMAIRE

Sommaire

Pages

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

CHAPITRE I : LE PLOMB ET LE CUIVRE

I-1-Plomb.....	3
I-1 -1- Modes d'utilisation.....	3
I- 1-2-Le plomb et l'environnement	3
I-1-3- La toxicité par le plomb	4
I-1-4-Aperçu général sur l'extraction du plomb.....	4
I-2- Cuivre	5
I-2-1- Modes d'utilisation.....	5
I-2-2- Le cuivre et l'environnement	5
I-2-3- la toxicité par le cuivre	5
I-2-4-Aperçu général sur l'extraction du cuivre	6

CHAPITRE II : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

II-Généralité sur l'extraction liquide- liquide.....	8
II-1-Principe de l'extraction liquide- liquide.....	8
II-2-Mécanismes d'extraction.....	9
II-2-1-Extraction par solvatation	9
II-2-2-Extraction par échange d'ions.....	11
a- Extraction par échange de cations	11
b- Extraction par échange d'anions	12
II-2-3-Extraction par chélation	14
II-3-Application de l'extraction liquide- liquide	15
II-3-1-Application en hydrométallurgie	15
II-3-2-Application au traitement des effluents	16

CHAPITRE III : METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III-1- Procédure d'extraction liquide - liquide	17
III-2-Matériels	17
III-3- Méthode d'analyse	18
III-3-1- Principe de l'absorption atomique.....	18
III-3-2- Réactifs utilisés.....	18
III-3-3-Préparation des étalons	18
III-3-4-La loi d'absorption	19
III-3-5-Condition de dosage	19

III-4-Paramètres d'extraction	21
III-4-1-Paramètres physico-chimiques	21
III-5-calcul des paramètres d'extraction.....	22
III-5-1-Le coefficient de distribution (D)	22
III-5-2-Le facteur de séparation FS $(M1/M2)$	22
III-5-3-Rendement d'extraction.....	22

CHAPITRE IV : EXTRACTION DU PLOMB (II)

IV-1- Extraction du plomb par le tri-n-butyl phosphate.....	24
IV-1-1-Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique	24
IV-1-2-Influence du pH	25
IV-1-3-Influence de la concentration du tri-n-butylphosphate.....	25
IV-1-4-Mécanisme d'extraction	26
IV-2-Extraction du plomb (II) par l'oxyde de tri-n-octylphosphine	27
IV-2-1-Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique	27
IV-2-2-Mécanisme d'extraction	28
IV-3- Extraction du plomb par l'acide di (2-ethyle-exyl) phosphorique.....	29
IV-3-1- Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique	29
IV-3-2-Influence du pH	29
IV-3-3-Mécanisme d'extraction	31
IV-4- Extraction du plomb par la tri-n-octyl amine (TOA).....	31
IV-4-1-Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique	31
IV-4-2-Influence du pH	32
IV-4-3-Influence de la concentration de la tri-n-octylamine.....	32
IV-3-4-Mécanisme d'extraction	33
IV-5-Conclusion	34

CHAPITRE V : EXTRACTION DU CUIVRE (II)

V-1-Extraction du cuivre(II) par le tri-n-butyl phosphate.....	35
V-1-1-Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	35
V-1-2-Influence du pH	36
V-1-3-Influence de la concentration de tri-n- butyl phosphate	36
V-1-4-Mécanisme d'extraction.....	37
V-2- Extraction du cuivre par le TOPO.....	38
V-2-1-Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	38
V-2-2-Influence de la concentration d'oxide de tri-n-octylphosphine	38
V-2-3-Mécanisme d'extraction.....	39
V-3-Extraction du cuivre par L'HDEHP.....	40
V-3-1-Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	40
V-3-2-Influence du pH	41
V-3-3-Mécanisme d'extraction.....	42
V-4-Extraction du cuivre par la tri-n-octyl amine	43
V-4-1-Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	43

V-4-2-Influence du pH	43
V-4-3-Influence de la concentration [TOA]	44
V-4-4-Mécanisme d'extraction.....	45
V-5-Conclusion	46

CHAPITRE VI : SEPARATION Pb-Cu ET APPLICATION DE L'EXTRACTION LIQ-LIQ A UNE SOLUTION REELLE

VI-1-Séparation Plomb - Cuivre	47
VI-1-1-Séparation par l'acide di (2- ethyl hexyl) phosphorique	47
VI-1-1-1- Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique	47
VI-1-1-2- Facteur de séparation	48
VI-1-2- Separation par la tri-n-octyle amine	48
VI-1-2-1- Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique	48
VI-1-2-2- Facteur de séparation	49
VI-2- Application de l'extraction par solvant à une solution réelle	50
VI-2-1-Présentation de l'unité de production	50
VI-2-1-1-Produits manipulés dans le cycle	51
VI-2-1-2-Moyens anti- pollution et stations de traitement.....	51
VI-2-2-Prélèvement et caractérisation des échantillons	51
VI-2-3-Resultats experimentaux.....	52
VI-2-3-1-Extraction du plomb par tri-n-butyl phosphate (TBP).....	52
VI-2-3-1-1-Effet des ions chlorures	52
VI-2-3-1-2-Influence de la concentration d'extractant (TBP).....	53
VI-2-3-2-Extraction du plomb par l'acide di (2-ethyl-exyl) phosphorique.....	53
VI-2-3-2-1-Effet des ions chlorures	53
VI-2-3-2-2-Influence de la concentration d'extractant HDEHP	54
VI-2-3-3-Extraction du plomb par la tri-n-octylamine.....	55
VI-2-3-3-1-Effet des ions chlorures	55
VI-2-3-3-2-Influence de la concentration du tri-n- octylanine (TOA).....	55
VI-3-Conclusion	57
CONCLUSION GENERALE.....	58
BIBLIOGRAPHIES	60
ANNEXE I.....	64
ANNEXE II	66
ANNEXE III.....	68

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les effluents industriels chargés en éléments métalliques à l'état de traces non biodégradables tels que le cuivre, le plomb ...etc, ils sont souvent déversés dans la nature, ils constituent une source de pollution dangereuse et ont un impact néfaste sur l'environnement et la santé des êtres vivants [1, 2, 3].

La valorisation des métaux lourds existants dans les effluents industriels constitue un objectif majeur, pour diminuer les risques de contamination, des travaux de recherche s'orientent vers l'utilisation des techniques de purification-concentration [4] tels que : la précipitation [5], l'adsorption [6], traitement biologique [7], l'électrolyse [8], les échangeurs d'ions [9], la séparation par membrane [10] et l'extraction par solvant [11, 12].

L'extraction liquide-liquide est une des techniques séparatives les plus courantes, présente dans de nombreux secteurs industriels comme l'hydrométallurgie, le nucléaire et la pharmacie, elle devient actuellement un outil de choix pour la dépollution d'effluents industriels permettant le recyclage d'éléments valorisables (métaux lourds ou acides). C'est une technique qui a connu 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 [13, 14]. L'intégration de ces principales préoccupations, nous a conduit à fixer comme objectif le traitement et la valorisation des effluents acides contenant des métaux.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés au traitement des effluents contenant le plomb (II) et le cuivre (II) à partir d'un milieu chlorhydrique par une technique de purification qui est l'extraction par solvant en utilisant des différents extractants tels que : le tri-n-butyl phosphate (TBP), l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO), l'acide di (2-ethyl-hexyl) phosphorique (HDEHP) et la tri-n-octylamine (TOA) dissous dans le kérosène, L'étude des paramètres chimiques (acidité, pH et concentration de l'extractant) nous a permis d'obtenir des rendements d'extraction optimums et la modélisation chimique a permis d'identifier les mécanismes d'extraction mis en jeu.

Dans le chapitre (I) nous avons donné un aperçu général du plomb et du cuivre, au chapitre (II) nous avons rappelé à partir de la littérature le principe général et les différents mécanismes de l'extraction par solvant.

Le chapitre (III) décrit la technique expérimentale présentant la procédure d'extraction et la méthode d'analyse utilisée pour le dosage du plomb (II) et du cuivre (II) présents en solution aqueuse.

Dans les chapitres (IV) et (V) nous avons entrepris une étude systématique des systèmes d'extraction du plomb (II) et du cuivre (II) respectivement en milieu chlorhydrique en utilisant différents extractants.

Dans le dernier chapitre (VI) nous avons examiné la possibilité de séparation du plomb- cuivre et nous avons appliqué l'extraction par solvant à une solution réelle en utilisant les meilleurs extractants obtenus pour le plomb.

Enfin nous terminons notre étude par une conclusion générale.

CHAPITRE I
LE PLOMB ET LE CUIVRE

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus **toxiques** d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

I-1-PLOMB

Le plomb est un élément chimique de symbole **Pb**, dans son état naturel un métal gris bleuâtre malléable, de numéro atomique 82, de densité 11.34 g/cm^3 , il appartient au groupe IV_A du tableau périodique, de structure électronique $(\text{Xe}) 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$, de masse atomique de $207,20 \text{ g/mol}$ et de degré d'oxydation (+II), (+IV)[15].

I-1 -1- Modes d'utilisation

Pour ses caractéristiques particulières : masse spécifique élevée, bas point de fusion, résistance à la corrosion, capacité de former des alliages et des composés chimiques, facilité de recyclage, le plomb est utilisé dans une vaste gamme d'application, notamment dans la fabrication des batteries électriques, des radiateurs d'automobiles, des alliages, enrobage de câbles, dans la soudure, dans la céramique, tuyaux, réservoirs...etc.

Il est également utilisé dans le développement des technologies modernes telles que la protection contre l'exposition aux rayonnements dans le domaine de l'imagerie médicale, les techniques de radiothérapie, la technologie nucléaire utilisée à des fins médicales et militaires.

I-1-2-Le plomb et l'environnement

Le plomb est un métal lourd largement utilisé dans les activités métallurgiques dès l'antiquité. On le retrouve dans tous les compartiments environnementaux à savoir l'hydrosphère, la stratosphère, la biosphère, l'atmosphère. Sachant qu'il y a des échanges permanents entre ces différents compartiments, on comprend aisément pourquoi la présence du plomb dans notre environnement est un enjeu majeur. On le trouve aussi surtout au voisinage des sites industriels (fonderies, usines de fabrication et de recyclage de batteries...) Il est présent sous beaucoup de formes inorganiques notamment dans la croûte terrestre et les minerais. On retrouve ainsi des acétates, nitrates, carbonates, sulfates ou encore des chlorures de plomb. Ces composés inorganiques sont d'ailleurs ceux qui amènent rarement à une

toxicité aiguë. Il peut se retrouver dans l'eau et les sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau et lors de l'usure des peintures au plomb [16].

I-1-3- La toxicité par le plomb

L'intoxication par le plomb est certainement l'une des mieux étudiée mais elle reste un problème de santé publique majeur de nombreux pays [17], elle se produit par inhalation ou par absorption du Pb dans des situations accidentelles et provoque : troubles digestifs, lésions tubulaires, atteintes hépatiques, atteintes cardio-vasculaires et lésions au niveau du système nerveux central se manifestant cliniquement par une encéphalopathie convulsive et un coma pouvant conduire à la mort [18]. Le plomb engendre des atteintes neurologiques et peut présenter des pouvoirs mutagènes et cancérogènes.

I-1-4-Aperçu général sur l'extraction du plomb

Diverses études ont été faites dans la littérature, sur l'extraction par solvant, montrent la séparation et la pré-concentration du Pb (II). Les différents solvants utilisés tels que : le 2 octylaminopyridine [19], l'acide di (2ethyl-hexyl)phosphorique monoester [20], l'oxyde, méesityl oxyde [21], l'aliquat 336, l'alamine 336 [22], le tri-n-octylaniline [23], le 1,1,1-trifluoro-4-(2-thienyl)-4-mercaptobut-3-en-2-one [24], le tri-n-butyle phosphate [25-26], et le cyanex 302 [27] ont été rapportés pour l'extraction de Pb (II). Le tableau suivant contient quelques technologies utilisées pour divers types d'effluents:

Type d'effluent à traiter	Technologies utilisées	Références
Batteries	Précipitation	[28, 29]
Les eaux usées (industries)	Echange ionique	[30, 31]
Les effluents industriels	Membrane	[32]
Les eaux usées (industries)	Extraction par solvant	[33]
Les effluents industriels	Adsorption	[34, 35]

Tableau I-1. Technologies utilisées pour divers types d'effluents.

I-2-LE CUIVRE

Le cuivre est un élément métallique rougeâtre de symbole **Cu**, de numéro atomique 29, de densité 8.92 g/cm^3 , il appartient au groupe I_B du tableau périodique, de structure électronique (Ar) $3d^{10} 4s^1$, de masse atomique de $63,55 \text{ g/mol}$, et de degré d'oxydation, (+I), (+II). [36].

I-2-1- Modes d'utilisation

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique.

Les principales utilisations de ce métal comportent une large gamme d'application tels que: le câblage des circuits électriques et électroniques, palettes et inverseurs de bobines d'inducteurs de moteurs électriques, pustules électriques, plomberie, chauffage, construction (toitures par exemple), équipements pour l'industrie chimique et pharmaceutique, catalyseurs, échangeurs de chaleur utilisés aussi bien dans l'industrie que sur les automobiles, objets à usage domestique, ustensiles de cuisine notamment. [37].

I-2-2- Le cuivre et l'environnement

La production du cuivre est toujours en augmentation, ce qui signifie que de plus en plus le cuivre se retrouve dans l'environnement [38-39], les fleuves déposent sur leur rives des bous contaminées par le cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve essentiellement dans le sol nature sous forme de dérivés de soufre de chalcopryrite (CuFeS_2) et de chalcocite (Cu_2S).

I-2-3- la toxicité par le cuivre

Le cuivre est un oligoélément qui est naturellement présent dans l'environnement, c'est une substance essentielle pour la santé [40]. Les êtres humains et les animaux ont besoin d'une certaine quantité de cuivre dans leur régime alimentaire. Chez l'être humain, le cuivre favorise la production d'hémoglobine, mais des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé La toxicité est liée à la fixation des ions cuivre libres sur certaines protéines et à la perturbation consécutive de leurs fonctions physiologiques. L'inhalation de poussières et de

vapeurs de Cu provoque un refoulement sanguin dans les membranes nasales et peut entraîner une perforation de la cloison nasale. Des taux de cuivre trop importants dans l'eau potable représentent un risque particulier pour les enfants en bas âge et peuvent même être mortels [41].

I-2-4-Aperçu général sur l'extraction du cuivre

Diverses études ont été faites dans la littérature, sur d'extraction par solvant, montrent la séparation et la pré-concentration du Cuivre (II).

Le tableau suivant contient les technologies utilisées pour divers types d'effluents :

Type d'effluents à traiter	Technologies utilisées	Références
Les eaux usées	Cémentation	[42]
Les eaux usées (industries)	Echange ionique	[43]
Les effluents industriels	Membrane	[44]
Les eaux usées (industries)	Extraction par solvant	[45, 46]
Les effluents industriels	Adsorption	[47]

Tableau I-2. Technologies utilisées pour divers types d'effluents.

a-Extraction par les hydroxyoximes (LIX 63) [48]

Sato et Coll[48] ont étudié l'extraction du cuivre, du cobalt, et du nickel, l'extraction est maximale pour un pH environ de 5, ils ont montré que l'extraction augmente lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique augmente.

Les auteurs ont établi différents mécanismes selon l'acidité faible ou forte.

- Solution pH > 1

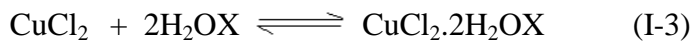
L'extraction est attribuée à un mécanisme de chélation à un échange cationique selon la réaction suivante:

Où H₂OX représente l'hydroxyoxime.



- Solution acide $\text{pH} < 1$

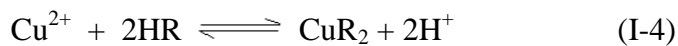
L'extraction du métal divalent se fait selon le mécanisme suivant:



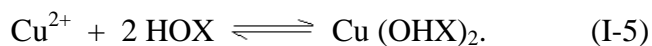
Preston [48] dans le cadre d'extraction du cuivre (II) par hydroxyoxime a montré qu'il n'y a pas une corrélation directe entre la basicité de hydroxyoxime et la vitesse d'extraction.

b- Extraction du cuivre avec l'hydroxyoxime (LIX 84-I)

- En milieu acide HU et Coll. [48] ont montré que le cuivre a été extrait selon la réaction suivante :



- Inoue et Coll. [48] ont étudié l'extraction des différents métaux en particulier le cuivre



$\text{Cu}(\text{OHX})_2$ complexe formé lors de l'extraction du cuivre à partir des solutions d'acide chlorhydrique par une α -hydroxyoxime.

Le cuivre a été récupéré avec un extractant LIX 984 et dépouillé en utilisant de l'acide sulfurique.

- Séparation de sulfate du cuivre à partir des solutions aqueuses par des mélanges de Cyanex ® 301 et LIX 984N [49].

La récupération du cuivre, du nickel et du cobalt à partir de la lixiviation de l'alcool d'un concentré de sulfure d'extraction par solvant.

Application de l'extraction par solvant pour la récupération des métaux lourds provenant des boues de galvanisation.

- Séparation sélective de Cu (II), Zn (II) et Cd (II) par extraction par solvant.
- Extraction par solvant dCuSO_4 dans le H_2SO_4 - H_2O LIX 860 / kérosène [50].
- Extraction par solvant du Zinc (II) et du Cuivre (II) avec des mélanges de LIX 34 et l'acide versatique 911 dilué dans le kérosène [51].

CHAPITRE II
EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide est une technique qui permet la séparation, la purification et la concentration des solutés et qui repose d'autant plus sur les propriétés sélectives de solvant. Dans ce chapitre nous rappellerons le principe d'extraction par solvant, ensuite nous montrons l'intérêt de cette technique par la description de quelques applications.

II- Généralité sur l'extraction liquide- liquide

II-1- Principe de l'extraction liquide- liquide

L'extraction par solvant, ou extraction liquide-liquide, c'est une technique qui fait intervenir le transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles. Le transfert de solutés met en jeu des réactions d'extraction régies par des équilibres de distribution liquide - liquide, cette technique se fait en deux étapes essentielles :

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

Le schéma suivant montre le principe de l'extraction par solvant :

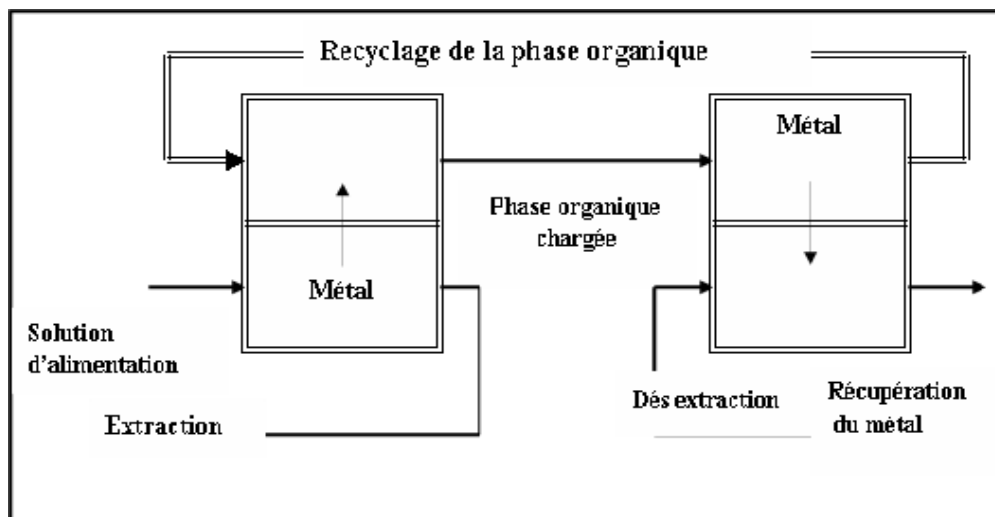


Figure II-1. Principe de l'extraction par solvant.

Deux paramètres permettent de mesurer l'efficacité d'une extraction liquide-liquide [12]:

- Le coefficient de distribution (DM);
- Le facteur de séparation FS ($M1/M2$).

II-2- Mécanismes d'extraction

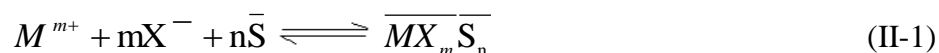
On peut caractériser un système d'extraction d'après la nature d'extractant de type basique, acide, chélate, ionique ou neutre, Marcus et Kerts ont repartis les systèmes d'extraction suivant trois classes [52], associer selon Redberge et Sekine à la formation de complexes caractéristiques [14]:

- l'extraction par solvation;
- l'extraction par échanges d'ions;
- l'extraction par chélation.

Les paragraphes suivants ont pour but de présenter ces différents systèmes en dégageant les mécanismes fondamentaux qui régissent l'extraction d'espèces.

II-2-1-Extraction par solvation

La solvation peut être définie comme étant la coextraction d'un cation et d'un anion initialement présents en solution aqueuse et transférés ensemble en phase organique grâce à un extractant organique lipophile [53]. Les équilibres qui régissent ce type d'extraction sont de la forme :



M^{m+} : ion métallique;

X^{-} : contre ion;

S : extractant solvant.

Le complexe (MX_m, S_n) hydrosoluble est extrait par S suivant le principe de solvation, S possède un caractère fortement donneur (présence d'un doublet libre sur un atome d'oxygène par exemple) qui lui permet d'extraire les complexes métalliques neutres par solvation en éliminant les molécules d'eau hydratant le complexe en phase aqueuse.

La constante d'extraction est:

$$K_{ext} = \frac{[\overline{MX_m, S_n}]}{[M^{m+}][X^{-}]^m[S]^n} \quad (\text{II-2})$$

Le coefficient de distribution :

$$D = \frac{\overline{[MX_m, S_n]}}{[M^{m+}]} \quad (\text{II-3})$$

De l'expression de la constante d'équilibre et celle de coefficient de distribution dérive la relation suivante :

$$\log D = \log K_{\text{ext}} + m \log [X^-] + n \log [\overline{S}] \quad (\text{II-4})$$

La barre dessus désigne la phase organique.

Ainsi, on distingue deux classes d'extractants suivant le rôle joué par l'eau lors de l'opération d'extraction :

- Avec les esters, l'eau agit comme un lien entre le complexe et le solvant, par conséquent, ces extractants conduisent à des faibles coefficients de distribution, il est difficile de prédire théoriquement le comportement de ces systèmes.
- Avec les extractants organophosphorés, ou les molécules à fonction amide, l'eau n'est pas incluse dans la formule stoechiométrique des complexes, comme par exemple : $(\text{UO}_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{TBP}))$ [14].

Le tableau II-1-regroupe les composés solvatants les plus utilisés :

Nom	Structure	Principales utilisations commerciales
Tri-n-butyl phosphate (TBP)	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \end{array} \text{P} = \text{O}$	U, Zn, HF, Fe, Terres rares
Oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO)	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \end{array} \text{P} = \text{O}$	U, H ₃ PO ₄ ,
Di-butyloxyéthylène glycol (Butex)	$\text{Bu-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-Bu}$	Mo, Zn, Cd.
Tri phényle phosphine (TPP)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \end{array} \text{P}$	Cd, Mo, Cr, Pb, Zn

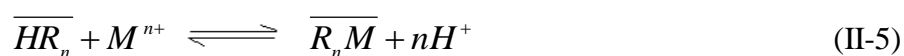
Tableau II-1. Principaux extractants solvatants.

II-2-2-Extraction par échange d'ions

Selon la nature de l'ion chargé on a deux types de mécanismes [14] :

a- Extraction par échange de cations

Les extractants échangeurs de cations sont des composés organiques possédant une ou plusieurs fonctions acides de force variable. Ils extraient par chélation des composés cationiques en libérant des protons selon la réaction :



La constante d'équilibre

$$K_{ext} = \frac{[\overline{R}_nM][H^+]^n}{[\overline{HR}_n][M^{n+}]} \quad (\text{II-6})$$

Le coefficient de distribution :

$$D = \frac{[\overline{R}_nM]}{[M^{n+}]} \quad (\text{II-7})$$

De l'expression de la constante d'équilibre et celle de coefficient de distribution dérive des relations suivantes :

$$\log D = \log K_{ext} - n \log [H^+] + n \log [\overline{HR}] \quad (\text{II-8})$$

D'où:

$$\log D = \log K_{ext} + n pH + n \log [\overline{HR}] \quad (\text{II-9})$$

L'extraction est généralement effectuée grâce à des solutions très acides :

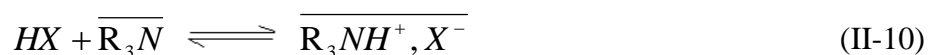
- Les acides carboxyliques, phosphoriques et sulfoniques.
- Des corps moins acides et susceptibles de former des chélates très stables, hydroxyoximes, sulfomamides....etc.

Les extractants cationiques les plus utilisés sont consignés dans le tableau II-2

transférables en phase organique. On trouve dans cette classe les sels d'amines primaires, secondaires et tertiaires, ainsi que les sels d'ammonium quaternaire.

Dans le cas de l'extraction d'un complexe métallique C^- soluble dans un milieu acide minéral HX par une amine tertiaire R_3N , les équilibres qui régissent les systèmes chimiques sont les suivants :

- ❖ Protonation de l'amine : formation du sel d'ammonium soluble en phase organique



- ❖ Echange anionique du contre-ion X^- avec un complexe métallique anionique C^- contenu dans la phase aqueuse :



Avec

$$K_{ext} = \frac{[X^-][\overline{R_3NH^+}, C^-]}{[C^-][\overline{R_3NH^+}, X^-]} \quad (\text{II-12})$$

Comme amines tertiaires on trouve couramment citées dans la littérature la tri-n-octylamine (TOA) et la trilaurylamine (TLA) [53].

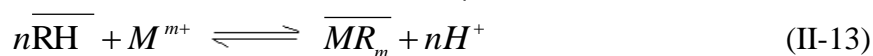
Les extractants anioniques les plus utilisés sont regroupés dans le tableau II-3.

Nom	Structure	Principales utilisations commerciales
- Amines primaires : Primène JMT Arimène 81K	-RNH ₂ R radical en C ₁₈ à 24 R radical en C ₁₂ à 14	Th , U , Terre rares
- Amines secondaires : Amberlite LA1 et LA2	-R ₂ NH R radical en C ₁₂ à 14	Th , U , Hg , Fe , Zn Cu , Cd , Pd , Mo , ...
-Amines tertiaires : Alamine 336 Adogen 363 Tri-n- octylamine	-R ₃ N R radical en C ₈ à 10 Tri laurylamine (Oct) ₃ – N	U, V, W, Cu, Co Fe(Cl), Hg., Fe, Zn, Cu, Pb ,
-Ammoniums quaternaires : Aliquat 336	-(R ₃ NCH ₃) ⁺ Cl ⁻ avec R radical en C ₈ à 10	Ag, Hg , Zn , Pb.

Tableau II-3. Principaux extractants anioniques.

II-2-3-Extraction par chélation

Dans ce cas la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cation et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublet électronique d'autre part, les réactifs utilisés sont en général de la forme HR et les équilibres d'extraction sont comme suit :



La constante d'équilibre :

$$K_{ext} = \frac{[H^+]^n [\overline{MR}_m]}{[\overline{HR}]^n [M^{m+}]} \quad (\text{II-14})$$

L'extractant forme avec le cation métallique un complexe soluble en phase organique. Ce complexe est souvent un chélate.

Les extractants chélatants les plus utilisés sont consignés dans le tableau suivant :

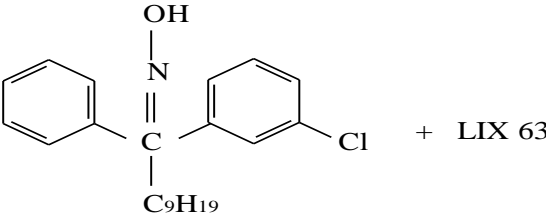
Nom	Structure	Principales utilisations commerciales
Hydroxyoxyme LIX 63	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad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

Tableau II-4. Principaux extractants chélatants

II-3-Applications de l'extraction liquide- liquide

C'est une technique de purification et de séparation efficace à faible coût, son domaine d'application est très étendu (industrie, chimie organique, pharmacie, environnement, hydrométallurgie) puisque on peut l'utiliser pour éliminer les espèces minérales ou bien organiques à partir des effluents liquides.

II-3-1-Application en hydrométallurgie

L'extraction liquide-liquide est une technique couramment utilisée en hydrométallurgie, elle permet la séparation, la purification de plusieurs substances, la récupération et la concentration des ions métalliques, parmi les nombreuses applications, nous citons quelques exemples : application à la séparation des éléments radioactifs en chimie nucléaire [54,55], purification de l'uranium retraitement des combustibles usés [56, 57, 58], la pétrochimie séparation des hydrocarbures aromatiques, aliphatiques, raffinage des huiles de graissage [59].

Extraction des métaux lourds les principaux éléments traités industriellement par extraction liquide-liquide sont le cuivre, le cobalt, le molybdène [60,61], le vanadium, le chrome, le plomb et le zinc. On peut citer les métaux précieux (Au, Ag, Pd, Rh, Pt ...) [62].

II-3-2-Application au Traitement des effluents

La présence des métaux lourds dans les effluents est la principale cause de la pollution, pour remédier à ce problème plusieurs travaux utilisent l'extraction liquide – liquide comme technique de traitement [63,64]. Nous donnons quelques travaux d'extraction des métaux lourds par différents extractants:

- ❖ Inoue et coll.[49] ont étudié l'extraction des différents métaux et particulièrement le cuivre (II) en milieu chlorure ou bromure par la 2 ethylhexanaloxime (EHO).
- ❖ Sato et Coll.[49] ont étudié l'extraction du Ni (II) et du Cu(II) et du Co(II) dans une solution d'acide chlorhydrique par hydroxi oxime (LIX63).
- ❖ Extraction par l'aliquat 336 [66] et l'alamine (LIX 5) pour séparer le cuivre et le zinc à partir de l'acide chlorhydrique.
- ❖ Extraction par synergisme des éléments métalliques Ni (II), Cd (II), et le Pb(II) contenant dans les eaux de mer en utilisant la dithizone et les ions thiocyanates[67].

CHAPITRE III
METHODES ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

III-1- Procédure d'extraction liquide - liquide

Les solutions à traiter sont des solutions synthétiques préparées au laboratoire de façon à obtenir des solutions ayant un pH, des concentrations en Cu (II), en Pb (II) et un milieu chlorhydrique proche des solutions réelles.

L'extraction du plomb (II) et du cuivre (II) a été opérée dans des ampoules à décanter en mettant des volumes égaux (phase aqueuse/phase organique) en contact, puis en agitant le mélange pendant 10 mn, après un temps de décantation nous analysons les différentes phases aqueuses.

a-Phases aqueuses :

Les phases aqueuses ont été préparées à partir des solutions contenant Cu (II) et Pb (II) obtenues par dissolution de CuCl_2 et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ respectivement dans l'acide chlorhydrique (HCl) 37 % (Prolabo), la force ionique a été maintenue constante par l'addition de NaCl, chlorure de sodium, (Merk).

b- Phases organiques :

Les phases organiques sont constituées des extractants dissous dans le kérosène fournit par Naftal (Sonatrach)

- Le tri-n- butyl phosphate (TBP);
- L'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO);
- L'acide di (2ethyl-exyl) phosphorique (HDEHP);
- La tri-n- octyl amine (TOA).

III-2- Matériels

- Un pH-mètre, de type Cyber Scan-500, a été employé pour mesurer les valeurs de pH dans la phase aqueuse.
- Des ampoules à décanter.
- Spectromètre d'absorption atomique flamme Variant type A-110 (SAA), lampe de deutérium avec correcteur de fond a été utilisé. Toutes les mesures ont été effectuées dans flamme l'air / acétylène. Les paramètres de fonctionnement pour les éléments de travail ont été fixés selon le protocole décrit dans la littérature.

III-3-Méthode d'analyse

La spectrométrie d'absorption atomique constitue un outil recommandé d'analyse en sciences environnementales, elle autorise le dosage d'éléments traces dans divers types de substrats : effluents liquides, eaux de surface, eaux souterraines, eaux usées... etc.

III-3-1-Principe de l'absorption atomique

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution.

Le principe est le suivant : la solution contenant les ions à doser est aspirée à débit constant dans un nébuliseur pneumatique. La solution est ainsi envoyée sous la forme d'un brouillard dans une flamme (acétylène/air). Les ions en solution vont alors passer à l'état d'atome (atomisation) si la température de la flamme est suffisante. On envoie sur la flamme un rayonnement de longueur d'onde spécifique de l'atome à analyser [68].

En comparant l'absorption mesurée d'un élément inconnu, avec celle d'une série de standards de concentration connue (droite d'étalonnage), la concentration de l'élément inconnu peut être calculée ou déduite de la droite d'étalonnage par extrapolation.

III-3-2-Réactifs utilisés

Tous les produits chimiques utilisés dans ces travaux d'étude sont : NaOH, M = 40 g / mole (Carlo Erba 98%); KOH, M = 56.11g / mole (Fluka 99,5%); HCl, M = 36,5 g /mole (Merck, 37% par an, d = 1,18); CuCl₂, M =134,45g/ mole (Fluka, 97%); Pb(NO₃), M = 331,19 g / mole (Fluka, 97%); TOA M = 353.68g/mol M= 0.81Kg (Merk).

III-3-3-Préparation des étalons

Deux séries d'étalons ont été préparées à partir de solutions initiales de 100 ppm dont les droites d'étalonnages sont portées sur les figures (III-1) et (III-2) représentant les variations de l'absorbance en fonction de la concentration de l'ion métallique à des longueurs d'ondes de 283,3 nm et 324.4 nm pour le plomb et le cuivre respectivement.

Pour l'analyse des phases aqueuses après l'extraction, nous avons utilisé un Spectrophotomètre d'Absorption Atomique.

III-3-4-La loi d'absorption

L'intensité de l'absorption dépend de nombre de particules absorbant la lumière selon **la loi de Beer-Lambert** [69, 70] où l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique **a**, au trajet optique **b** et à la concentration **c**.

$$A = a.b.C \quad \text{Où} \quad A = \log I_0 / I \quad (\text{III-1})$$

I : l'intensité après absorption par les atomes

I_0 : intensité initiale de la source lumineuse

III-3-5-Conditions de dosage

Le tableau suivant porte les conditions de dosage :

Elément	Domaine de linéarité ppm	Type de flamme	Longueur d'onde
Cu	0-10 ppm	Air -acétylène	324.4 nm
Pb	0-30 ppm	Air -acétylène	283, 3 nm

Tableau III-1. Conditions de dosage pour le Cu et le Pb

a- Courbe d'étalonnage du plomb (II)

Pb (ppm)	0	5	10	20	30
Absorbance	0.0004	0.1585	0.29	0.5376	0.7198

Tableau III-2. Dosage des solutions étalons du Plomb (II)

$$\lambda = 283.34 \text{ nm.}$$

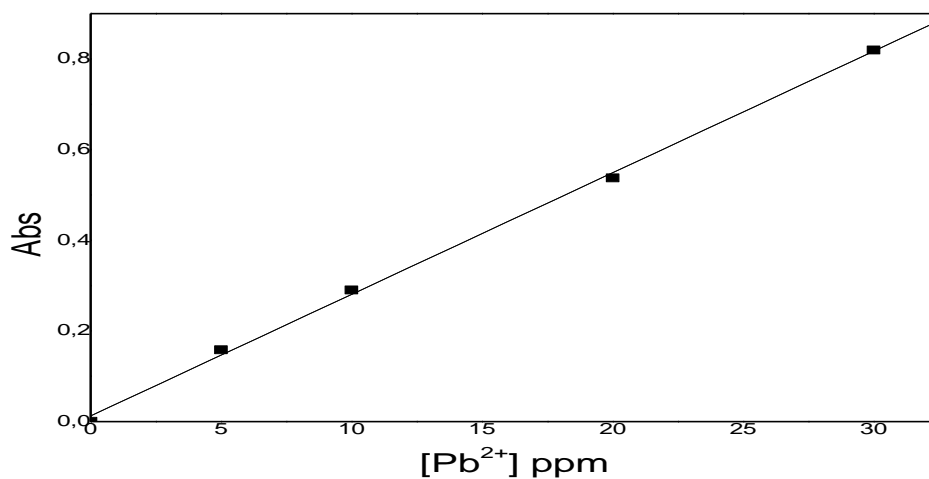


Figure III-1. Courbe d'étalonnage du plomb (II) par SAA

b -Courbe d'étalonnage du cuivre

Cu (ppm)	0	2.5	5	7	10
Absorbance	0.0003	0.2339	0.4646	0.6451	0.9215

Tableau III-3. Dosage des solutions étalons du cuivre (II)

$\lambda = 324.4 \text{ nm.}$

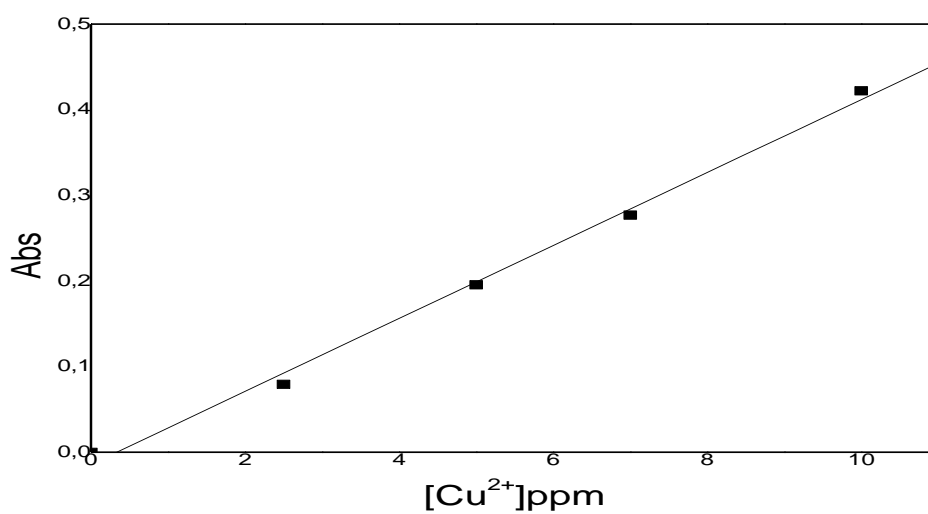


Figure III-2. Courbe d'étalonnage du Cuivre (II) par SAA

III-4-Paramètres d'extraction**III-4-1-Paramètres physico-chimiques :**

L'extraction dépend d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques :

a - Paramètres physiques :

- La température;
- La vitesse d'agitation.

b- Paramètres chimiques :**b-1-Paramètres de la phase aqueuse**

- La concentration de l'acide;
- le pH;
- la concentration de l'anion;
- la concentration du métal en phase aqueuse.

b-2-Paramètres de la phase organique :

- La concentration et la nature de l'extractant.

L'extractant est la substance active complexant responsable de transfert des ions métalliques de la phase aqueuse vers la phase organique.

Le choix de l'extractant est une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Il doit répondre à plusieurs critères :

- une grande sélectivité (un grand coefficient de distribution et une forte capacité d'extraction);
- une grande solubilité dans le solvant organique;
- un faible coût;
- une faible toxicité.

- Le diluant

Le diluant est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a l'avantage de former une phase organique continue, non miscible avec une solution aqueuse, il représente le constituant principal pour réaliser l'extraction.

Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix du diluant :

- Faible viscosité,
- faible solubilité dans l'eau,
- Une stabilité chimique et une absence de toxicité,
- un prix de revient le plus bas possible,
- bonne miscibilité avec l'extractant.

Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial, dans notre travail nous avons utilisé le kérosène qui est le diluant le plus courant.

III-5-Calcul des paramètres d'extraction

III-5-1-Le coefficient de distribution (D)

Le coefficient de distribution est un paramètre physico-chimique expérimental qui permet de décrire la lipophilie d'une molécule, cette grandeur est définie comme le rapport des teneurs respectives en soluté dans chaque phase organique ou aqueuse lorsque l'équilibre est réalisé

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (III-2)$$

C_{org} : concentration du métal dans la phase organique.

C_{aq} : concentration du métal dans la phase aqueuse.

III-5-2-Le facteur de séparation FS (M₁/M₂)

Il est utilisé dans le cas où l'on souhaite séparer la substance M₁ d'une substance M₂ grâce à une extraction liquide- liquide, il est donné par le rapport des coefficients de distribution de M₁ et de M₂.

$$FS_{M1/M2} = D_{M1} / D_{M2} \quad (III-3)$$

III-5-3-Rendement d'extraction

Il est défini comme la fraction exprimée en pour-cent de la quantité totale d'espèce mise en jeu dans le système que l'on retrouve en phase organique à l'équilibre :

$$R = 100 \cdot Q_{Torg} / (Q_{Taq} + Q_{Torg}) \quad (III-4)$$

Avec Q_{Taq} et Q_{Torg} quantités totales de l'espèce en phase aqueuse et organique

Il existe une relation simple entre R et D , faisant intervenir les volumes V_{aq} et V_{org} des phases aqueuse et organiques en effet :

$$Q_{Taq} = V_{aq} \cdot C_T \quad \text{et} \quad Q_{Torg} = V_{org} \cdot C_T \quad (\text{III-5})$$

D'où :

$$R = 100D / D + V_{aq} / V_{org} \quad (\text{III-6})$$

Dans le cas où les volumes des deux phases en équilibre sont égaux, on a la relation suivante :

$$R = 100D / D + 1 \quad (\text{III-7})$$

CHAPITRE IV
EXTRACTION DU PLOMB (II)

Nous avons entrepris une étude systématique des systèmes d'extraction comportant le plomb (II) en milieu chlorhydrique, ces systèmes recouvrent les mécanismes de solvation par le tri-n-butylphosphate (TBP) et par l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO), échangeur d'ions : cationique par l'acide di (2-ethyl-hexyl) phosphorique (HDEHP) et anionique par la tri-n-octylamine (TOA).

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans l'annexe I.

IV-1- EXTRACTION DU PLOMB PAR LE TRI-N-BUTYL PHOSPHATE

Les différents paramètres d'extraction ont fait l'objet d'étude.

IV-1-1-Influence de la concentration d'acide chlorhydrique

L'extraction a été réalisée à partir des solutions de concentrations constantes en Pb (II) à 100 ppm, concentrations variables en acide chlorhydrique, la phase organique contient le tri-n-butyl phosphate (TBP) à 0.1M dissout dans le kérosène.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure (IV-1) :

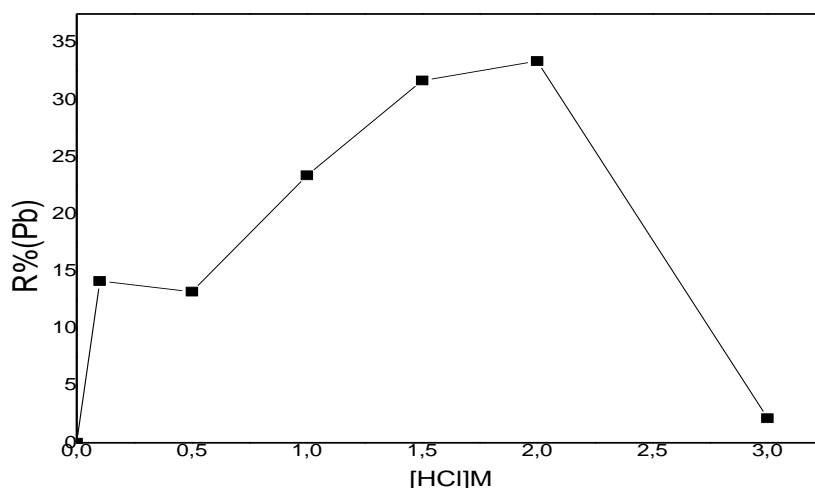


Figure IV-1. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de HCl. $Pb(II)_0 = 100ppm$, $[TBP] = 0.1M$ /kérosène.

Nous remarquons que les rendements d'extraction du plomb augmentent, ils passent par un maximum à une concentration 2M en acide chlorhydrique qui est de l'ordre de 33.37 %. Pour des fortes concentrations en acide les rendements diminuent, avec compétition d'extraction de l'acide chlorhydrique.

IV-1-2-Influence du pH

Pour étudier l'influence du pH sur l'extraction du plomb (II), nous avons fixé les paramètres de la phase aqueuse, nous avons maintenu la concentration du Pb (II) à 100 ppm, la concentration des ions chlorures (Cl^-) maintenue à 2M, et nous avons varié le pH par l'ajout d'acide chlorhydrique 0.1M ou de la soude NaOH 0.1M.

La phase organique contient le Tri-n-butyl phosphate (TBP) à une concentration de 0.1M dissout dans le kérosène, la figure IV-2 porte les résultats obtenus :

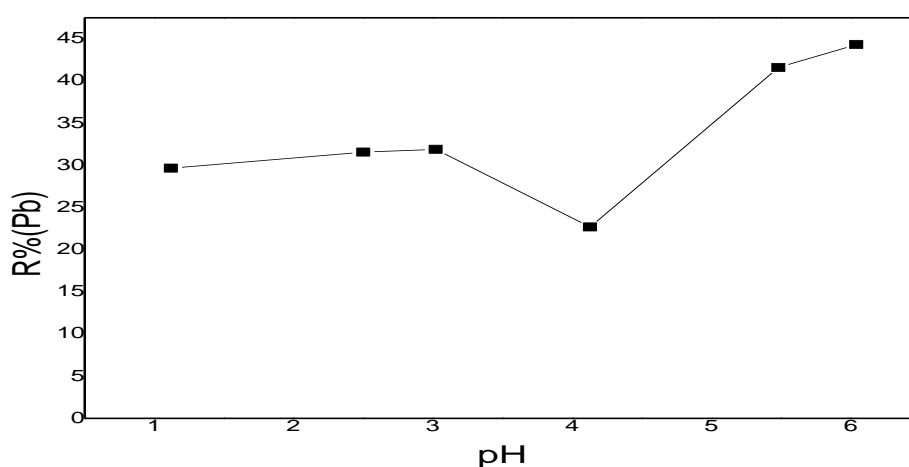


Figure IV-2. Variation du rendement d'extraction en fonction du pH
[Pb(II)]₀ = 100ppm, [Cl⁻] = 2M, [TBP] = 0.1M. / kerosene.

Nous constatons que le pH joue un rôle important sur l'extraction du plomb (II), le meilleur rendement est obtenu à pH= 6, il est de l'ordre de 44.34 %.

IV-1-3-Influence de la concentration du tri-n-butylphosphate

Pour étudier l'influence de la concentration du TBP sur l'extraction du plomb (II) nous avons fixé sa concentration à 100 ppm, celle des ions chlorures maintenue à 2M, le pH est fixé à 6, les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

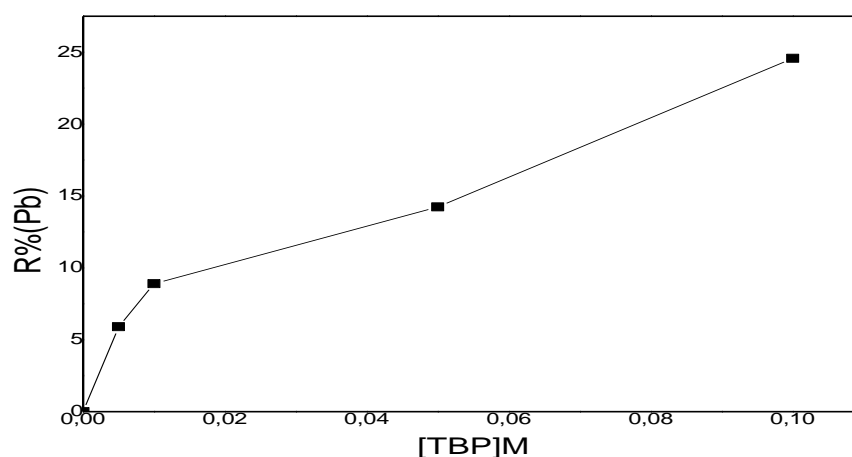


Figure IV- 3. Variation du rendement en fonction de la [TBP]
[Pb (II)]₀ = 100ppm, [Cl⁻] = 2M, pH=6.

Nous remarquons que les rendements d'extraction du plomb (II) croient lorsque la concentration en TBP augmente, ils atteignent un maximum de l'ordre de 24.87% à une concentration égale à 0.1M.

IV-1-4-Mécanisme d'extraction

Pour déterminer le mécanisme d'extraction, nous avons représenté la variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction du $\log [TBP]_T$.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure (IV-4) :

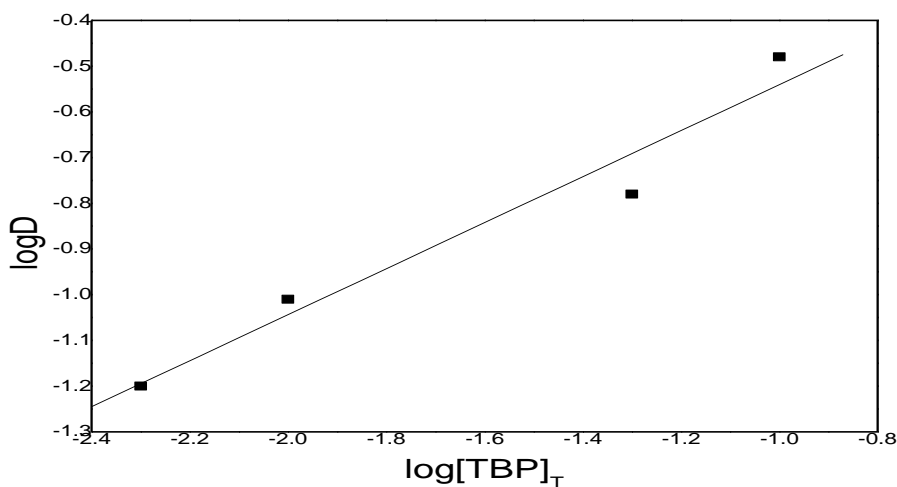
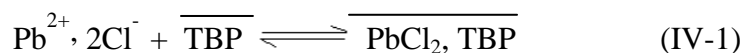


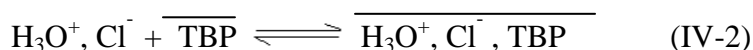
Figure IV-4. Variation du log D en fonction de $\log [TBP]_T$
[Pb(II)]₀ = 100 ppm, [Cl⁻] = 2M et pH=6.

Dans la littérature le mécanisme d'extraction par solvataion [25, 72] proposé est le suivant :

- pour des faibles acidités:



- pour des fortes acidités: extraction de l'acide en compétition



IV-2-EXTRACTION DU PLOMB (II) PAR L'OXYDE DE TRI-N-OCTYL PHOSPHINE (TOPO)

Nous avons étudié les paramètres influençant l'extraction

IV-2-1-Influence de la concentration d'acide chlorhydrique

L'extraction a été réalisée à partir des solutions de concentrations constantes en Pb (II) à 100 ppm, concentrations variables en acide chlorhydrique, la phase organique contient le TOPO à 0.01M dissout dans le kérosène.

Nous portons sur la figure (IV-5) les résultats obtenus

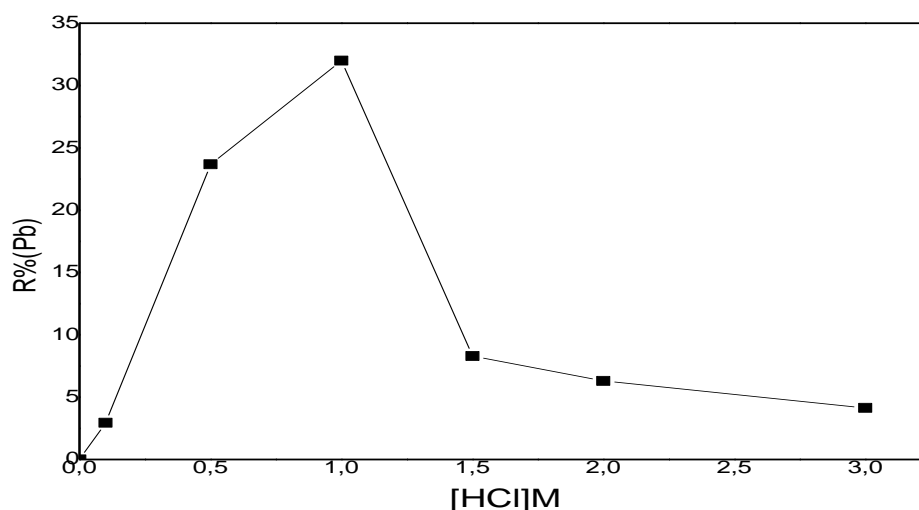


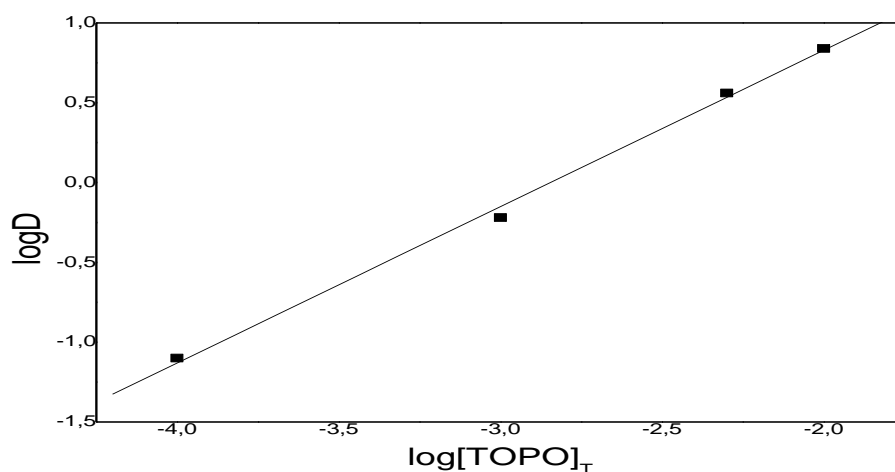
Figure IV-5. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de HCl. [Pb (II)]₀ = 100 ppm, [TOPO] = 0.01M/ kérosène.

Nous observons que les rendements d'extraction du plomb augmentent lorsque la concentration en acide chlorhydrique croit, ils passent par un maximum qui est de l'ordre de 32 % à 1M en HCl, le pourcentage d'extraction diminue lorsque la concentration en acide augmente. Ceci est dû à l'extraction compétitive de l'acide chlorhydrique par le TOPO.

IV-2-2-Mécanisme d'extraction

Pour déterminer le mécanisme d'extraction nous avons présenté la variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction de $\log [\text{TOPO}]_T$.

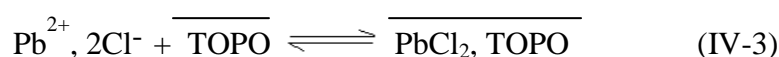
Les résultats obtenus sont portés sur la figure IV-6 :



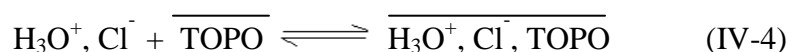
**Figure IV-6. Variation du log D en fonction de $\log [\text{TOPO}]_T$
 $[\text{Pb(II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$ et $\text{pH}=4$.**

Dans la littérature le mécanisme de solvatation [53,72 et 71] proposé est le suivant:

❖ pour les faibles acidités:



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



IV-3- EXTRACTION DU PLOMB PAR L'ACIDE DI (2-ETHYL-EXYL) PHOSPHORIQUE (HDEHP)

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

L'extraction a été réalisée à partir des solutions de concentrations constantes en Pb (II) 100 ppm, concentrations variables en acide chlorhydrique, la phase organique contient l'acide di (2-ethyl-exyl) phosphorique à 0.01M dissout dans le kérosène.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (IV-7) :

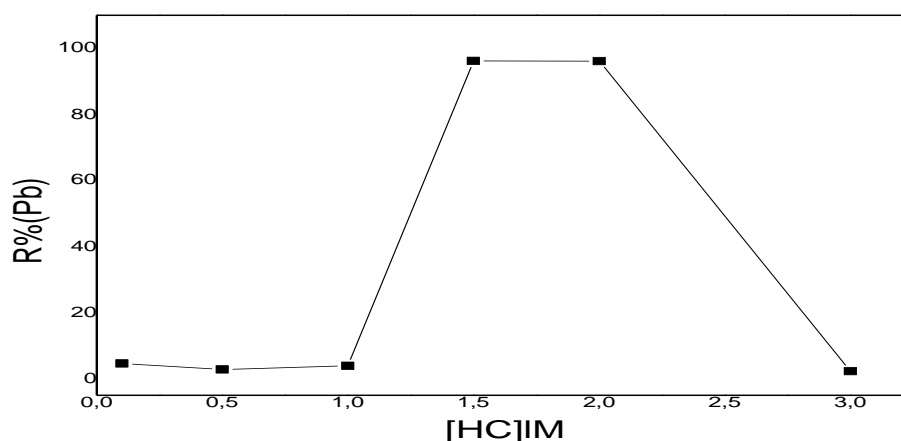


Figure IV-7. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de HCl. $[Pb(II)]_0 = 100$ ppm, $[HDEHP] = 0.01M/kérosène$.

Nous remarquons que les rendements d'extraction du plomb (II), augmentent lorsque la concentration en acide chlorhydrique croit, ils atteignent un maximum qui est de l'ordre de 96.2% à 1.5M, pour des concentrations élevées en acide les rendements d'extraction diminuent, avec compétition d'extraction de l'acide chlorhydrique.

IV-3-2-Influence du pH

Nous avons réalisé l'extraction du plomb (II) en faisant varier le pH de la solution aqueuse, en maintenant constante la concentration du plomb (II) 100 ppm et les ions chlorures sont fixés à 1.5M par l'acide di (2-ethyl-exyl) phosphorique 0.01M dissout dans le kérosène, la figure ci-dessous porte les résultats obtenus :

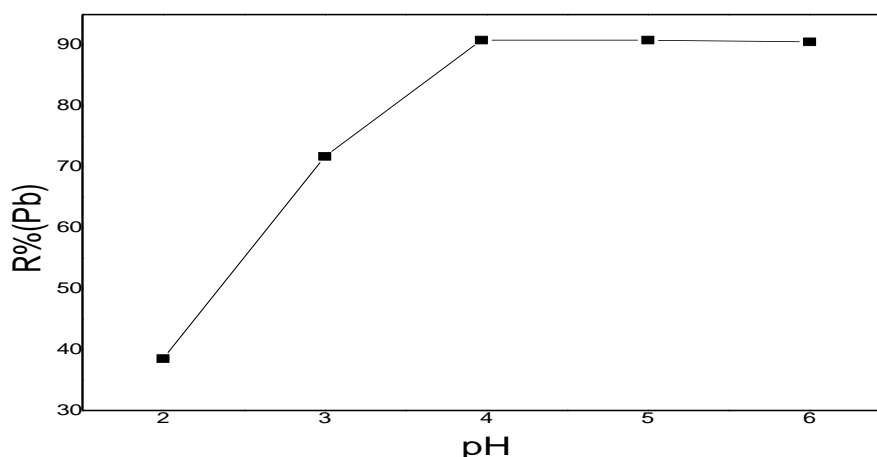


Figure IV-8. Variation du rendement d'extraction en fonction du pH

$[\text{Pb(II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 1.5\text{M}$, $[\text{HDEHP}] = 0.01\text{M}$ / kérosène.

Nous remarquons que le pH joue un rôle important sur l'extraction du plomb (II) par l'acide di (2-ethyl-exyl) phosphorique. Pour une valeur de pH égale à 4 et une concentration maintenue constante d'ions Cl^- à 1,5M, nous obtenons un rendement d'extraction de l'ordre de 90.6% en plomb.

IV-3-3-Mécanisme d'extraction

Pour déterminer le mécanisme d'extraction nous avons représenté la variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction du pH.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure IV-9 :

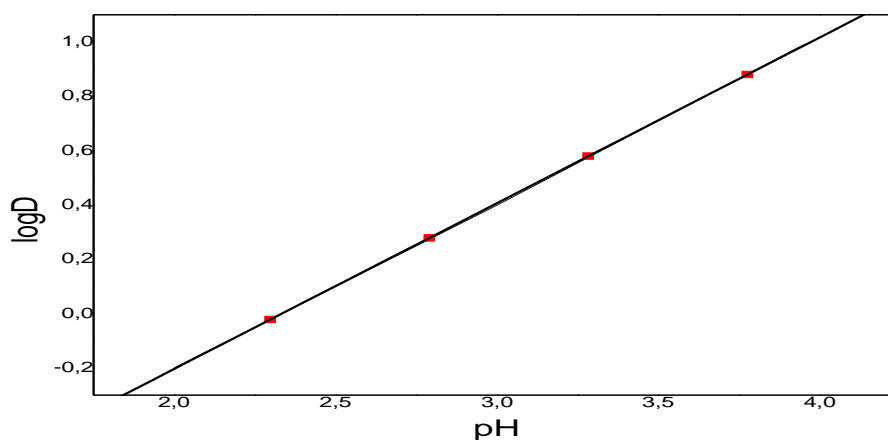


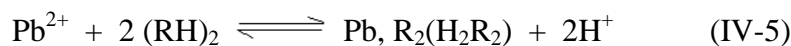
Figure IV-9. Variation du log D en fonction du pH

$[\text{Pb(II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 1.5\text{M}$, $[\text{HDEHP}] = 0.01\text{M}$ /kérosène.

Sato et Coll[48] confirment le mécanisme d'extraction par échange de cations s'effectue selon les réactions suivantes :

On note HDEHP = (HR)₂

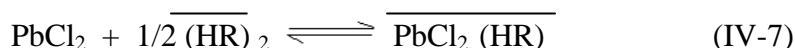
❖ pour les faibles acidités:



❖ pour les fortes acidités:



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



IV-4- EXTRACTION PAR LA TRI-N-OCTYL AMINE (TOA)

L'extraction du plomb (II) par la tri-n-octyl amine a fait l'objet d'étude en examinant les différents variables chimiques.

IV-4-1-Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique

L'extraction a été réalisée à partir des solutions de concentrations constantes en Pb (II) à 100 ppm, concentrations variables en acide chlorhydrique par la tri-n-octyl amine à 0.1M dissoute dans le kérosène.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (IV-10)

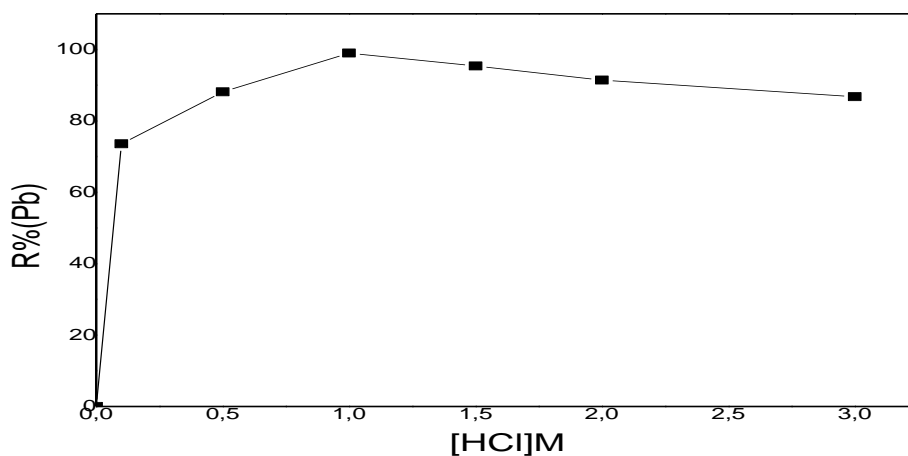


Figure IV-10 Variation du rendement d'extraction en fonction de la [HCl].

$\text{Pb(II)}_0 = 100 \text{ ppm}$, $[\text{TOA}] = 0.1\text{M/kérosène}$.

Nous observons que les rendements d'extraction du plomb augmentent lorsque la concentration en acide chlorhydrique croit de 0.1M à 1M, ils atteignent un maximum de l'ordre de 99% en Pb (II) pour 1M HCl. Pour des concentrations élevées en HCl, les rendements d'extraction diminuent, avec compétition d'extraction d'acide chlorhydrique.

IV-4-1-Influence du pH

Nous avons fixé la concentration en plomb (II) à 100 ppm, celle des ions chlorures sont maintenu à 1M, l'ajustement du pH ce fait par l'ajout de la soude à 0.1M et /ou d'acide chlorhydrique à 0.1M, la phase organique contient la tri-n-octylamine à 0.1M dissoute dans le kérosène.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure (IV-11).

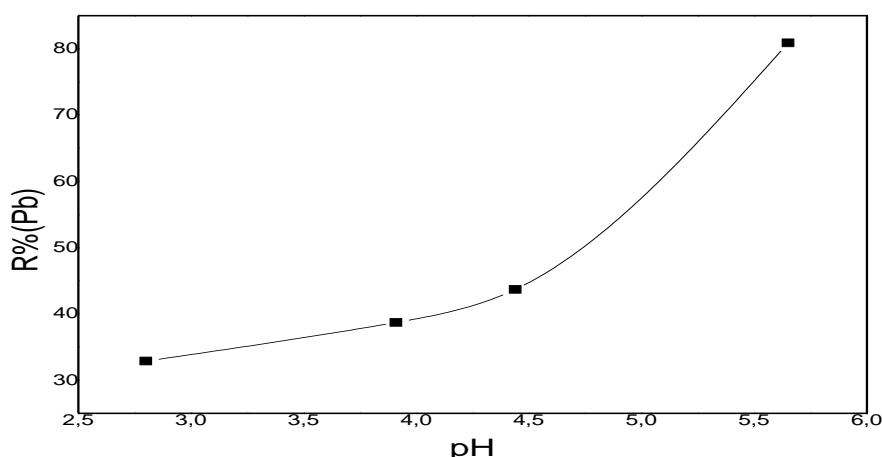


Figure IV-11. Variation du rendement d'extraction en fonction du pH

$[Pb(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 1\text{M}$, $[TOA] = 0.1\text{ M/kérosène}$.

Nous remarquons que lorsque le pH augmente les rendements d'extraction du plomb augmentent, nous avons obtenu un rendement important de l'ordre de 80.9% à pH égale à 5.65.

IV-4-3-Influence de la concentration de tri-n-octylamine(TOA)

Pour étudier l'influence de la concentration de TOA sur l'extraction du plomb (II) nous avons fixé sa concentration à 100 ppm, celle des ions chlorures maintenus à 1 M, le pH est fixé à 5.65, les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

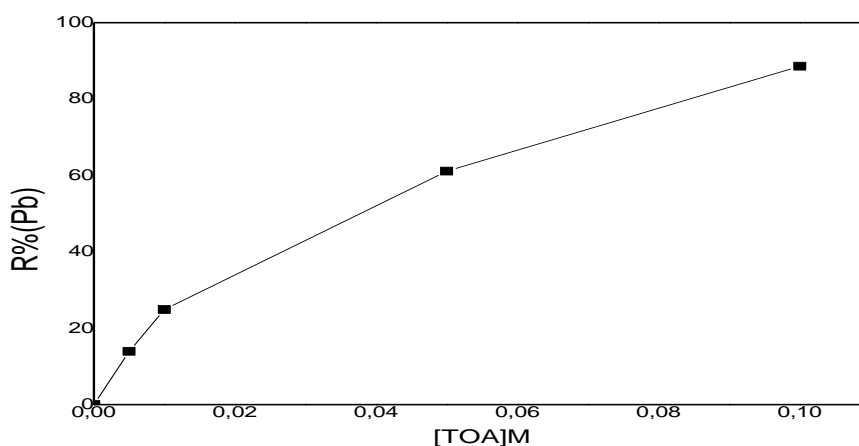


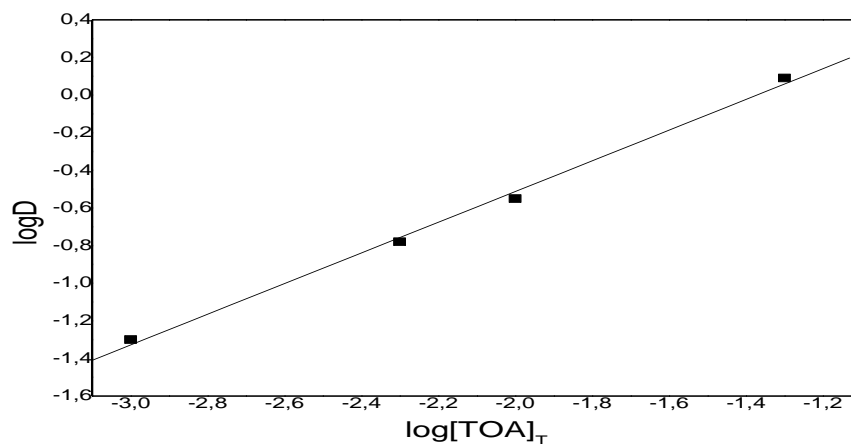
Figure IV-12. Variation de rendement d'extraction en fonction de la concentration du TOA, $[Pb(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 1\text{M}$, $\text{pH}=5.65$.

Nous remarquons que les rendements d'extraction du plomb (II), croient lorsque la concentration en TOA augmente, ils atteignent un maximum de l'ordre de 88.58 % à une concentration égale à 0.1M.

IV-4-4-Mécanisme d'extraction

Pour déterminer le mécanisme d'extraction nous avons présenté la variation de logarithme du coefficient de distribution en fonction de $\log [TOA]_T$.

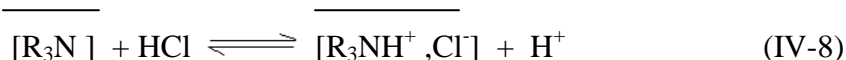
Les résultats obtenus sont portés sur la figure IV-13 :



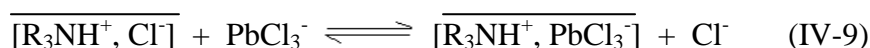
**Figure IV- 13. Variation du $\log D$ en fonction de $\log [TOA]_T$
 $[Pb(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 1\text{M}$ et $\text{pH} = 5.65$.**

D'après la littérature le mécanisme d'extraction par échange d'anions [53, 73] s'effectue selon les réactions suivantes:

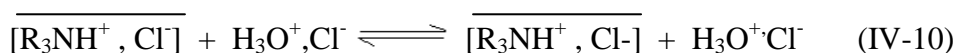
❖ **Protonation de l'amine**



❖ **L'extraction par échange d'anions**



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



IV-5-Conclusion

L'extraction du plomb (II) par le TBP et le TOPO, nous donne des rendements d'extraction de l'ordre de 33.37 % à 2 M HCl et 32% à 1M HCl respectivement. Un mécanisme par solvatation avec compétition d'extraction de l'acide chlorhydrique a été retrouvé.

En utilisant l'acide di (2-ethyl-exyl) phosphorique pour l'extraction du plomb, nous obtenons un rendement important en plomb (II), il est de l'ordre de 96.2% pour 1,5 M HCl. Dans ce cas, nous avons un mécanisme d'échange de cations : les espèces extraites sont sous forme : (Pb, R₂(H₂R₂), avec compétition d'extraction de l'acide.

L'extraction du plomb (II) par la TOA, a montré qu'en milieu chlorhydrique les rendements d'extraction sont très importants, ils sont de l'ordre de 99% à 1M HCl, nous avons un mécanisme d'échange d'anions, l'espèce extraite est sous forme (PbCl₃⁻, R₃NH⁺).

CHAPITRE V
EXTRACTION DU CUIVRE (II)

V-I-EXTRACTION DU CUIVRE (II) PAR LE TRI-N-BUTYL PHOSPHATE

Nous avons utilisé le tri- n- butyle phosphate pour l'extraction du Cuivre (II) en milieu chlorhydrique, en examinant l'influence des paramètres d'extraction.

- La concentration de HCl;
- Le pH;
- La concentration d'extractant.

Nous avons déterminé les concentrations en Cuivre (II) dans la phase aqueuse et dans la phase organique, puis nous avons calculé les rendements d'extraction.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans l'annexe II.

V-1-1-Influence de la concentration d'acide chlorhydrique

L'extraction a été réalisée à partir des solutions de concentrations constantes en cuivre (II) à 100 ppm, concentrations variables en d'acide chlorhydrique, la phase organique contient le tri-n- butyl phosphate (TBP) à 0.1M dissout dans le kérosène.

Nous portons les résultats sur la figure suivante :

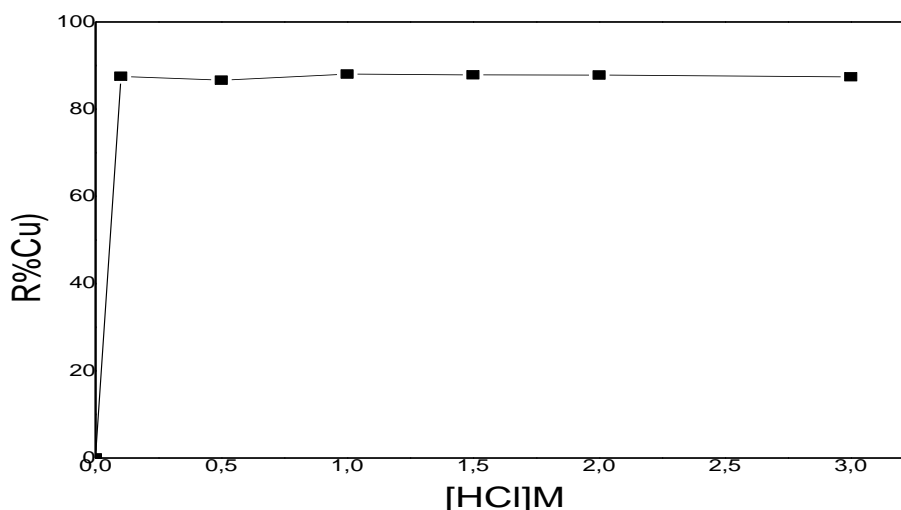


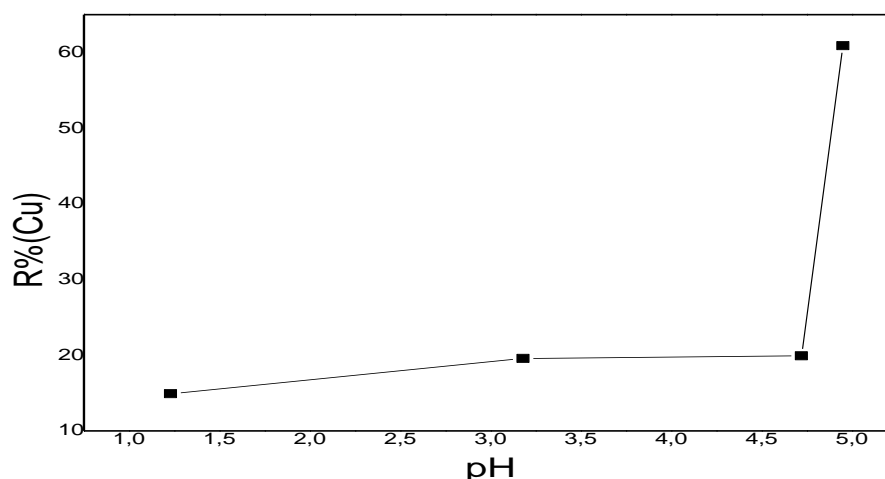
Figure V-1. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de HCl. [Cu (II)]₀ =100 ppm, [TBP]= 0.1M/kérosène.

Nous remarquons que les rendements d'extraction du cuivre (II) augmentent lorsque la concentration en acide chlorhydrique augmente. Ils sont de l'ordre de 88% pour une concentration de 1,5M HCl.

V-1-2-Influence du pH

Pour étudier l'influence du pH sur l'extraction du cuivre (II) nous avons fixé les paramètres de la phase aqueuse, la concentration en Cu (II) est maintenue à 100 ppm, celle des ions chlorures est fixée à 1.5M, l'ajustement du pH se fait par l'ajout d'acide chlorhydrique à 0.1M ou bien de la soude (Na OH) à 0.1M.

La phase organique contient le tri-n-butyle phosphate à 0.1M dissout dans le kérosène. La figure ci-dessous porte les rendements d'extraction en fonction du pH.



FigureV-2. Variation du rendement d'extraction en fonction du pH

$[Cu(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl^-] = 1.5\text{M}$, $[TBP] = 0.1\text{M/kérosène}$.

Les rendements d'extraction augmentent lorsque le pH croit, ils atteignent une valeur maximale de l'ordre de 60,9% à pH égale à 5.

V-1-3- Influence de la concentration de tri-n- butyl phosphate

Pour étudier l'influence de la concentration de TBP sur l'extraction du Cuivre (II) nous avons fixé sa concentration à 100 ppm, celle des ions chlorures maintenue à 1.5M, le pH est fixé à 5, les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

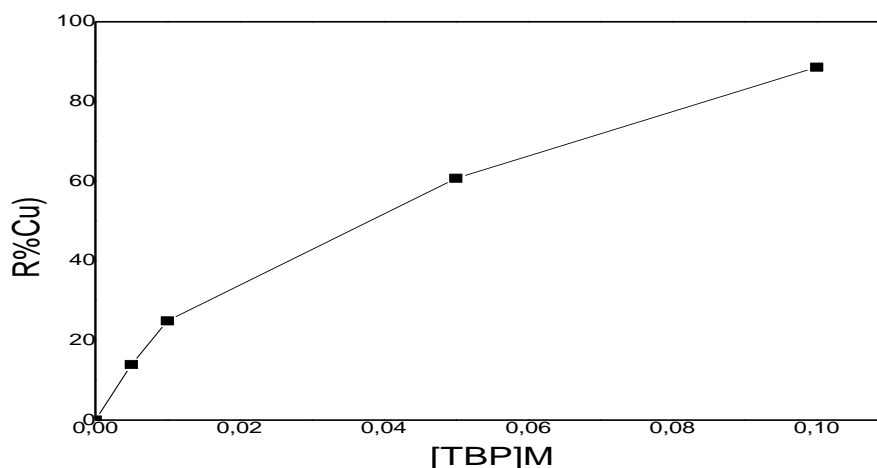


Figure V- 3. Variation du rendement en fonction de [TBP]

[Cu (II)]₀ = 100ppm, [Cl⁻] = 1.5M et pH=5.

Nous remarquons que les rendements croient lorsque la concentration d'extractant (TBP) augmente, ils atteignent un maximum de l'ordre de 88.58% à une concentration égale 0.1M.

V-1-4-Mécanisme d'extraction

Pour déterminer le mécanisme d'extraction nous avons présenté la variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction du log [TBP]_T.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure ci-dessous :

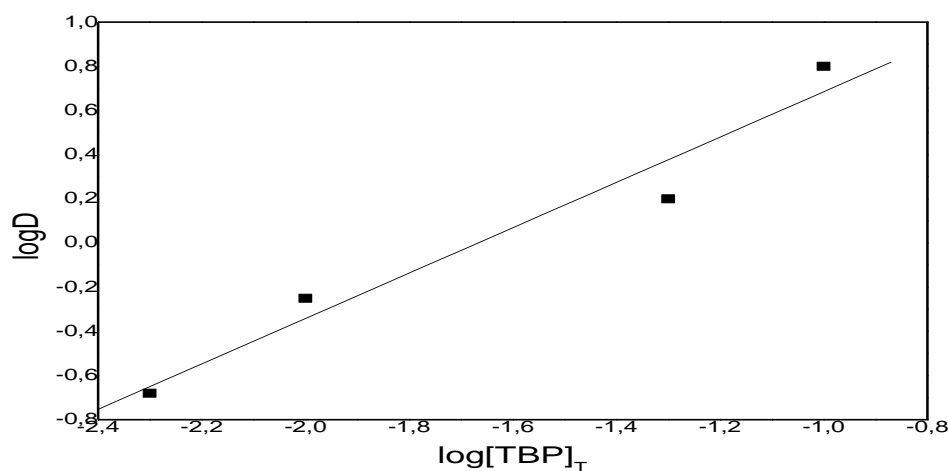
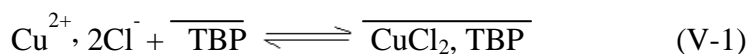


Figure V-4.Variation du log D en fonction de log [TBP]_T

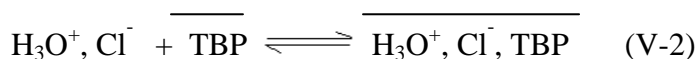
[Cu (II)]₀ =100ppm, [Cl⁻] =1.5M et pH= 5.

Le mécanisme d'extraction par solvation proposé dans la littérature est le suivant :

❖ pour les faibles acidités:



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



V-2- EXTRACTION DU CUIVRE PAR LE TOPO

Nous avons étudié les paramètres d'extraction.

V-2-1-Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique

L'extraction a été réalisée en faisant varier la concentration en acide chlorhydrique de 0.1M à 3M, nous avons fixé la concentration des ions du Cuivre (II) à 100 ppm, la phase organique contient le TOPO à 0.01M dissout dans le kérosène.

Nous portons les résultats sur la figure suivante :

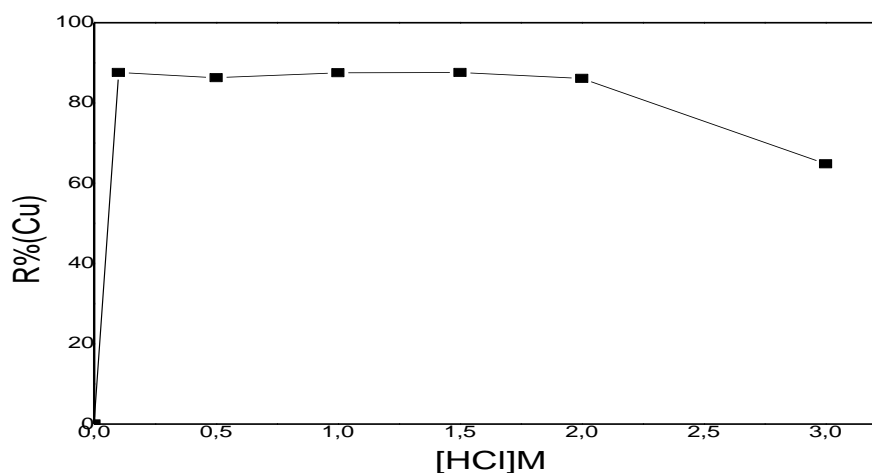


Figure V-5. Influence de la concentration en acide chlorhydrique HCl sur le rendement d'extraction [Cu (II)]₀=100ppm, [TOPO]=0.01M/kérosène.

Nous observons que les rendements d'extraction du cuivre obtenus par le TOPO sont importants, pour une concentration de 1,5M en acide chlorhydrique nous avons un maximum qui est de l'ordre de 87,6%. Pour des concentrations élevées en acide

chlorhydrique, nous avons une diminution des rendements d'extraction, avec compétition d'extraction d'acide chlorhydrique.

V-2-2- Influence de la concentration d'oxide de tri-n-octylphosphine

Pour étudier l'influence de la concentration de TOPO sur l'extraction du Cuivre (II) nous avons fixé sa concentration à 100 ppm, celle des ions chlorures maintenue à 1M, le pH est fixé à 3, les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

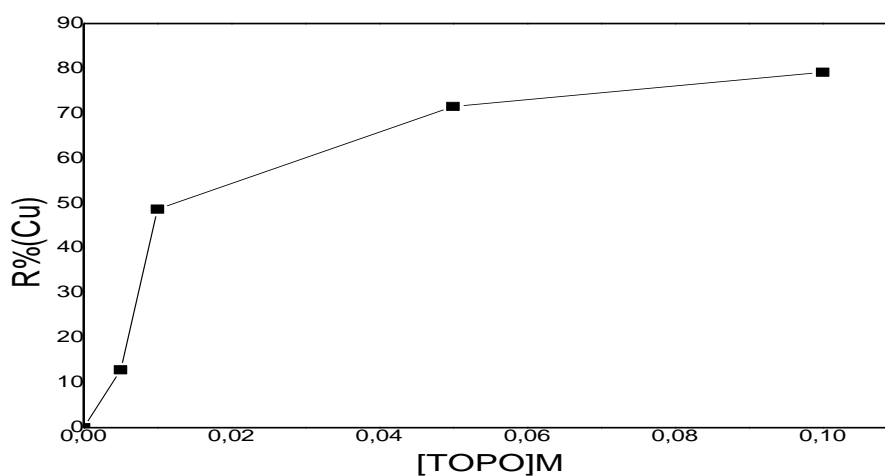


Figure V- 6. Variation du rendement en fonction de [TOPO]

[Cu (II)]₀ = 100ppm, [Cl⁻] = 1M, pH=3.

Nous remarquons que les rendements en cuivre croissent lorsque la concentration en TOPO augmente, ils atteignent un maximum de l'ordre de 79.17 % à une concentration égale 0.1M.

V-2-3-Mécanisme d'extraction

Pour déterminer le mécanisme d'extraction nous avons présenté la variation du logarithme du coefficient de distribution en fonction de log [TOPO]_T.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

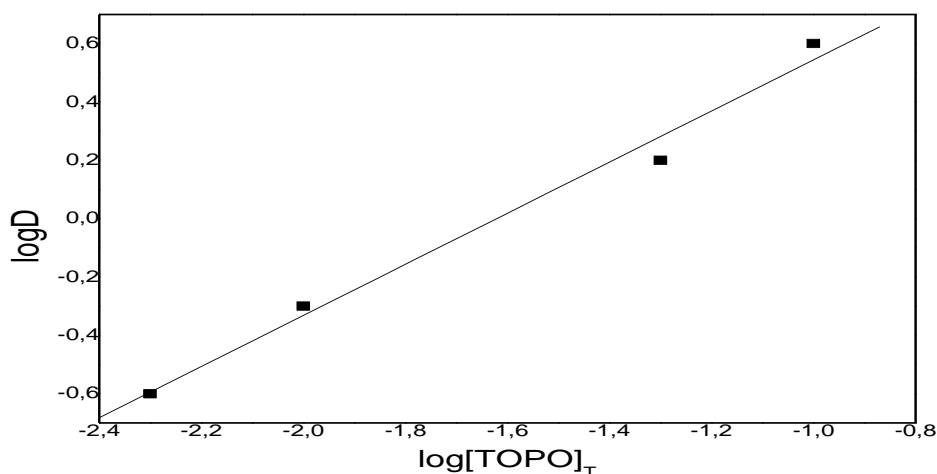
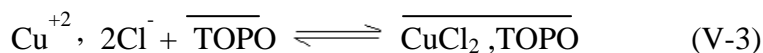


Figure V-7. Variation du log D en fonction de log [TOPO]_T

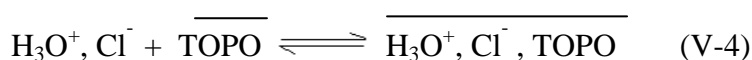
[Cu (II)]₀ = 100ppm, [Cl] = 1M, [TOPO] = 0.01M/kérosène.

Dans la littérature le mécanisme d'extraction par solvation [72,74] proposé est le suivant:

❖ pour les faibles acidités:



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

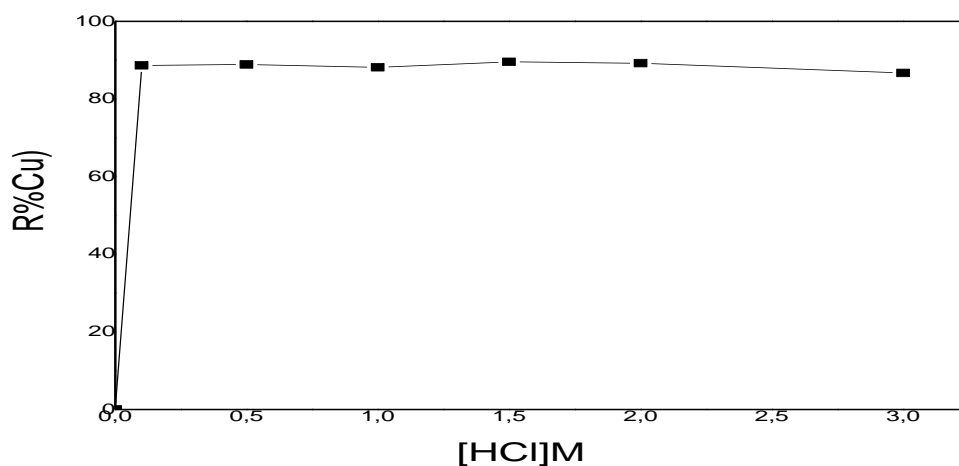


V-3-EXTRACTION DU CUIVRE PAR L'HDEHP

V-3-1-Influence de la concentration d'acide chlorhydrique

Nous avons fixé la concentration de Cu (II) à 100 ppm, nous avons varié la concentration en acide chlorhydrique, la phase organique contient l'acide HDEHP à une concentration de 0.01M dissout dans le kérosène.

Les résultats sont donnés sur la figure (V-8) :



FigureV-8. Influence de la concentration en acide chlorhydrique HCl sur les rendements d'extraction. $[Cu(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[HDEHP] = 0.01\text{M/kérosène}$.

Les rendements d'extraction du cuivre (II) par l'acide di (2-ethyl-exyl) phosphorique sont importants. Pour une concentration de 1.5 M en HCl, nous avons un rendement de 89.57%.

V-3-2-Influence du pH

Nous avons examiné l'influence de la variation du pH sur l'extraction du cuivre (II) par l'acide HDEHP. La figure (V-9) représente les résultats obtenus :

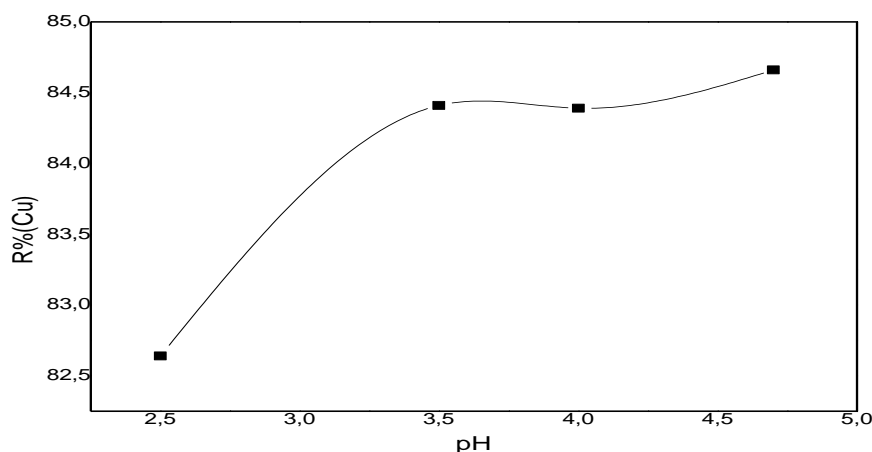


Figure V-9 : Variation du rendement d'extraction en fonction du pH $[Cu(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[Cl] = 1.5\text{M}$, $[HDEHP] = 0.01\text{M/kérosène}$.

Nous remarquons que le pH joue un rôle important sur l'extraction du cuivre (II) par l'acide di (2-ethy-exyl) phosphorique, nous avons obtenu un rendement d'extraction de l'ordre de 84,66% pH =4,7.

V-3-3-Mécanisme d'extraction

Pour déterminer le mécanisme d'extraction nous avons présenté la variation du log D en fonction du pH. Les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

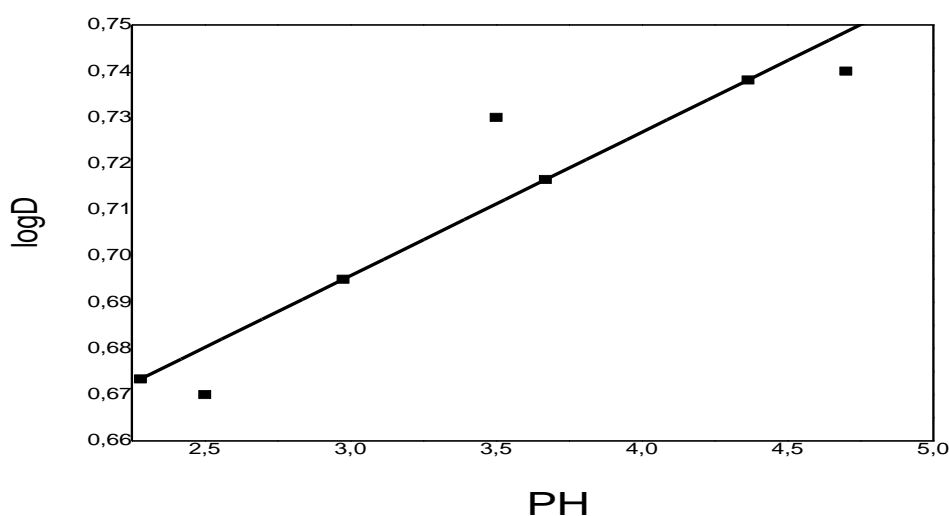
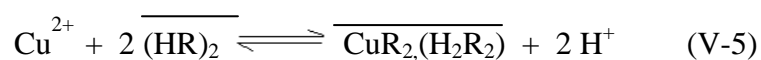


Figure V-10. Variation du log D en fonction de pH
 [Cu (II)]₀ = 100 ppm, [Cl⁻] = 1M, [HDEHP]=0.01M/kérosène.

HU et Coll. [48] ont proposé le mécanisme d'extraction par échange de cations suivant :

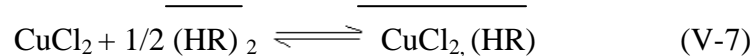
❖ pour les faibles acidités:



❖ pour les fortes acidités:



Pour les fortes acidités, l'HDEHP peut avoir une capacité solvatante:



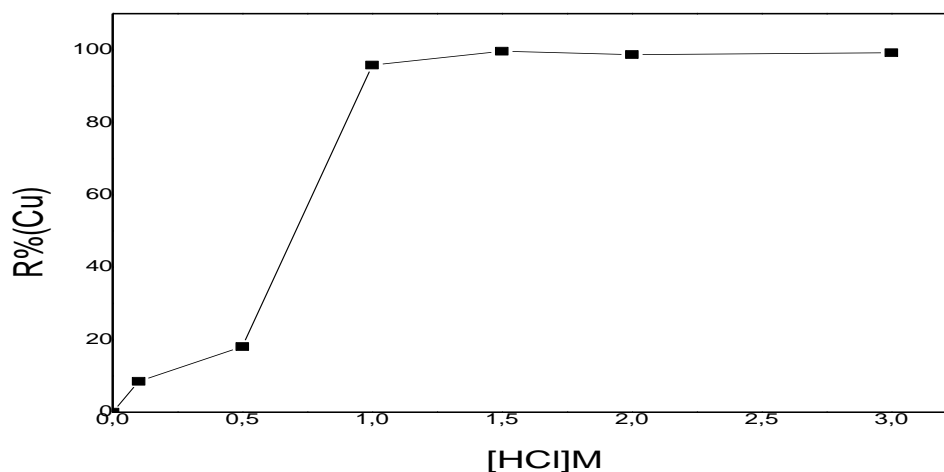
V-4-EXTRACTION DU CUIVRE PAR LA TRI-N-OCTYL AMINE (TOA)

Nous avons examiné les différents paramètres pour l'extraction du cuivre (II) en milieu chlorhydrique.

V-4-1-Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique

L'extraction a été réalisée à partir d'une solution de concentration constante en Cu (II) 100 ppm et de concentrations variables en acide chlorhydrique par une solution organique contient la TOA à 0.1M dissoute dans le kérosène.

Les résultats sont donnés sur la figure suivante :



FigureV-11. Influence de la concentration en acide chlorhydrique en fonction du rendement d'extraction. $[Cu(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[TOA] = 0.1\text{M/kérosène}$.

Les rendements d'extraction du cuivre (II) augmentent de 0.1M jusqu'à 1M en acide chlorhydrique, ils passent par un maximum qui est de l'ordre de 99.6 % à une concentration 1.5M en HCl.

V-4-2-Influence du pH

Nous avons examiné l'effet du pH sur l'extraction du Cuivre (II) par la tri-n-octyl amine, nous avons fixé la concentration de Cu (II) à 100 ppm, celle des ions chlorures à 1.5M, la phase organique contient la TOA à 0.1M dissoute dans le kérosène.

Les résultats sont donnés sur la figure suivante :

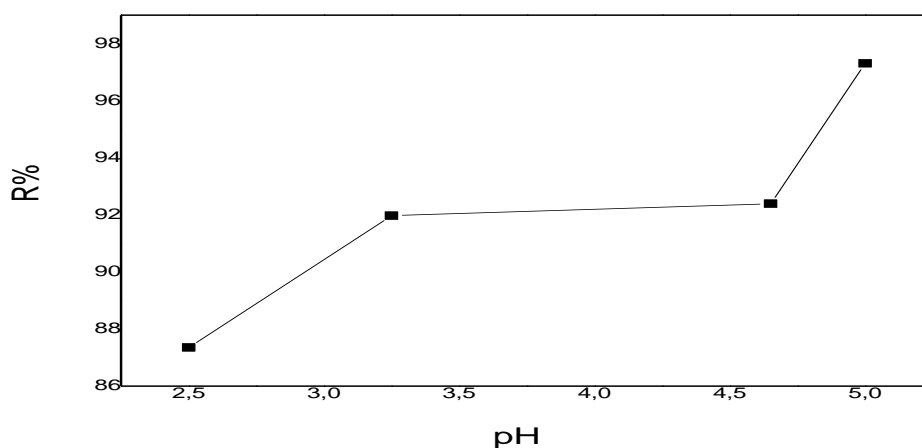


Figure V-12 : Variation du rendement d'extraction en fonction du pH

$[\text{Cu (II)}]_0 = 100\text{ppm}$ $[\text{Cl}^-] = 1.5\text{M}$, $[\text{TOA}] = 0.1\text{M}/\text{kérosène}$.

Les rendements d'extractions du cuivre (II) augmentent, ils atteignent un maximum qui est de l'ordre de 97,31% au voisinage du pH égale à 5.

V-4-3- Influence de la concentration [TOA]

Pour étudier l'influence de la concentration de TOA sur l'extraction du Cuivre (II) nous avons fixé sa concentration à 100 ppm, celle des ions chlorures maintenue à 1.5M, le pH est fixé à 5, les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

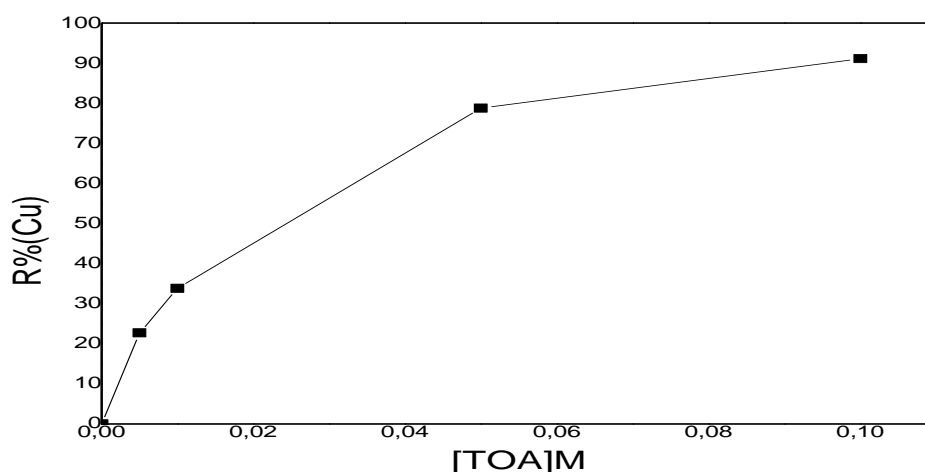


Figure V-13. Variation du rendement en fonction de [TOA]

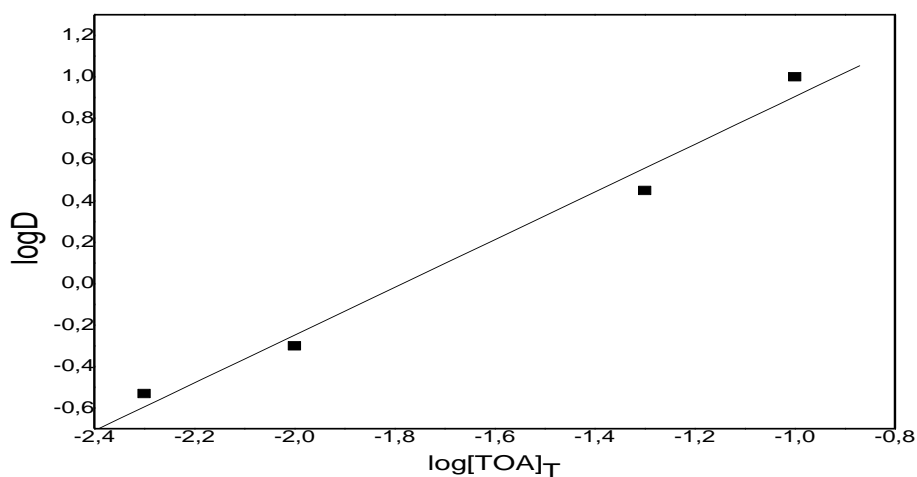
$[\text{Cu(II)}]_0 = 100\text{ppm}$, $[\text{Cl}^-] = 1.5\text{M}$, $\text{pH}=5$.

Nous constatons que les rendements d'extraction du cuivre (II) croient lorsque la concentration en TOA augmente, ils atteignent un maximum de l'ordre de 91.09 % à une concentration égale 0.1M.

V-4-4-Mécanisme d'extraction

Pour déterminer le mécanisme d'extraction nous avons présenté la variation du logarithme de coefficient de distribution en fonction de $\log [TOA]_T$.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure ci-dessous :



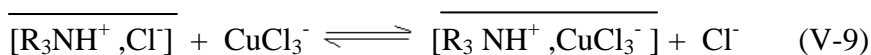
**Figure V-14. Variation du log D en fonction de $\log [TOA]_T$
 $[Cu(II)]_0 = 100\text{ppm}$. $\text{pH} = 5$, $[TOA] = 0.1\text{M/kérosène}$.**

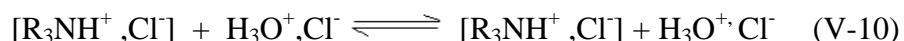
Le mécanisme d'extraction par échange d'anions [76] s'effectue selon les réactions suivantes :

❖ **Protonation de l'amine :**



❖ **L'extraction par échange d'anions :**



❖ **Compétition d'extraction de l'acide chlorhydrique:****V-5-Conclusion**

Lors de l'extraction du Cuivre (II) par le TBP et le TOPO en milieu chlorhydrique, des rendements d'extraction intéressants sont obtenus.

En utilisant l'acide di (2-ethyl-exyl) phosphorique pour l'extraction du cuivre (II), l'étude des variables chimiques a permis d'obtenir des rendements importants de 89,57 % à 0,1M HCl. Les espèces extraites sont sous forme de $\text{CuR}_2(\text{H}_2\text{R}_2)$.

L'extraction du cuivre (II) par la tri-n-octylamine (TOA), a montré que les rendements d'extraction sont très importants, ils sont l'ordre de 99,6 % à 1M en HCl. Dans ce cas nous avons un mécanisme d'échange d'anions, l'espèce extraite est sous la forme $(\text{CuCl}_3^-, \text{R}_3\text{NH}^+)$.

SEPARATION Pb-Cu
APPLICATION D'EXTRACTION PAR
SOLVANT A UNE SOLUTION REELLE

VI-1-SEPARATION PLOMB – CUIVRE

Nous avons étudié la possibilité de séparation plomb (II)-cuivre (II) à partir d'un milieu chlorhydrique, nous avons tout d'abord examiné l'influence de l'acidité et ensuite, nous avons déduit la valeur du facteur de séparation.

Les résultats expérimentaux sont regroupés à l'annexe III.

VI-1-1-Séparation par l'acide di (2- ethyl hexyl) phosphorique

VI-1-1-1 Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique

Nous avons fait varier la concentration de l'acide chlorhydrique en maintenant les concentrations initiales du plomb et celles du cuivre constantes à 100 ppm, la phase organique contient l'acide HDEHP à 0.01M dissout dans le kérosène.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous :

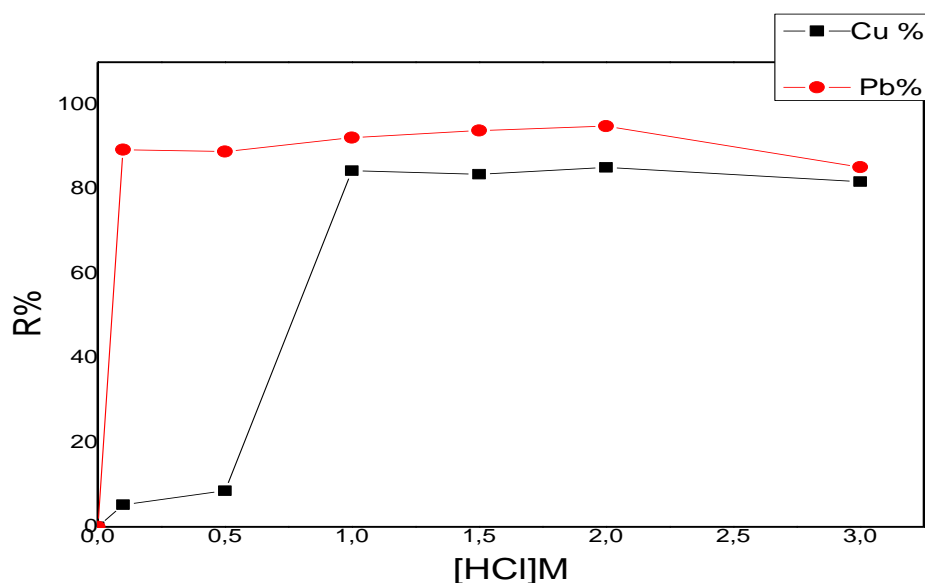


Figure VI-1. Influence de la concentration de HCl sur l'extraction du plomb et du cuivre. $[Pb(II)]_0 = 100ppm$ et $[Cu(II)]_0 = 100ppm$, $[HDEHP] = 0.01M/kérosène$.

Nous remarquons que les rendements d'extraction du plomb sont meilleurs par rapport à ceux du cuivre. Le milieu acide chlorhydrique nous permet une bonne séparation Pb-Cu, le plomb est extrait avec un pourcentage de l'ordre de 94.84% 2 M par le HDEHP.

VI-1-1-2- Facteur de séparation

Le facteur de séparation (FS) est un paramètre très important pour définir la sélectivité d'extraction des métaux [12].

Le facteur de séparation Pb - Cu est défini comme étant :

$$FS = D_{Pb} / D_{Cu}$$

La figure (VI-2) porte les résultats obtenus

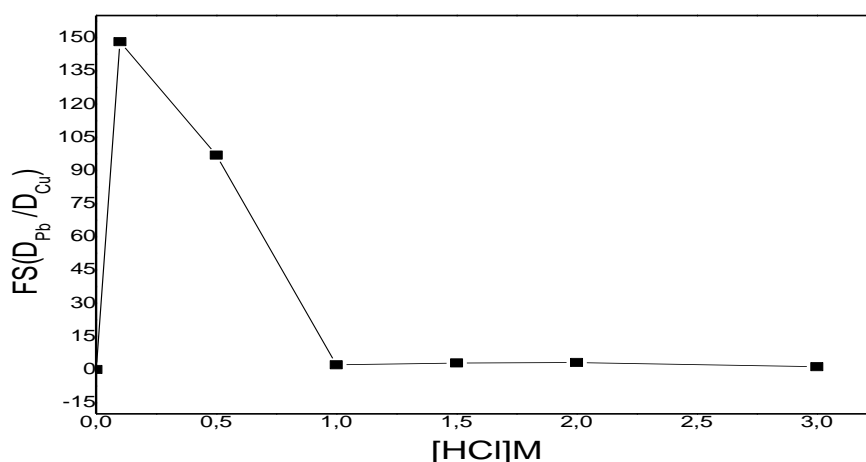


Figure VI-2. Variation du facteur de séparation en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique.

Nous constatons que le facteur de séparation FS diminue lorsque la concentration en acide chlorhydrique augmente. Ceci implique que la séparation est meilleure pour des faibles concentrations en acide. En effet, nous obtenons un facteur de séparation égale à 148.1 pour une concentration de 0.1M en acide.

VI-1-2- Séparation par la tri-n-octylamine

VI-1-2-1- Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique

L'extraction a été réalisée à partir des solutions de concentrations constantes en Pb (II), en Cu (II) à 100 ppm et concentrations variables en acide chlorhydrique, la phase organique contient la TOA à 0.1M dissoute dans le kérosène.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

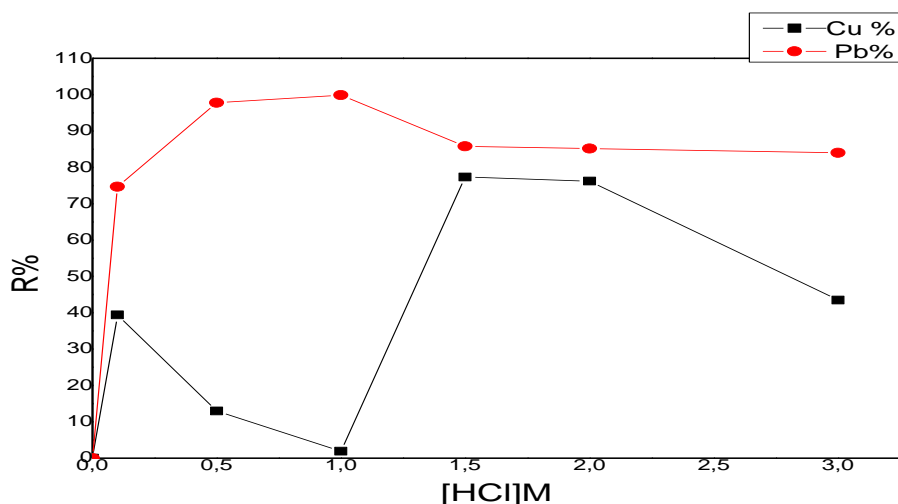


Figure VI-3. Influence de la concentration de HCl sur l'extraction du plomb et du cuivre. $[Pb(II)]_0 = 100\text{ppm}$ et $[Cu(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[TOA] = 0,1\text{M/kérosène}$.

Nous remarquons que les rendements d'extraction du plomb sont meilleurs par rapport à ceux du cuivre. Le milieu acide chlorhydrique nous permet une bonne séparation de ces deux métaux, car la TOA extrait le plomb avec un pourcentage de l'ordre de 99,9 % alors que l'extraction du cuivre est quasiment nulle à une concentration de 1M HCl.

VI-1-2-2- Facteur de séparation

La figure (VI-4) présente les résultats obtenus

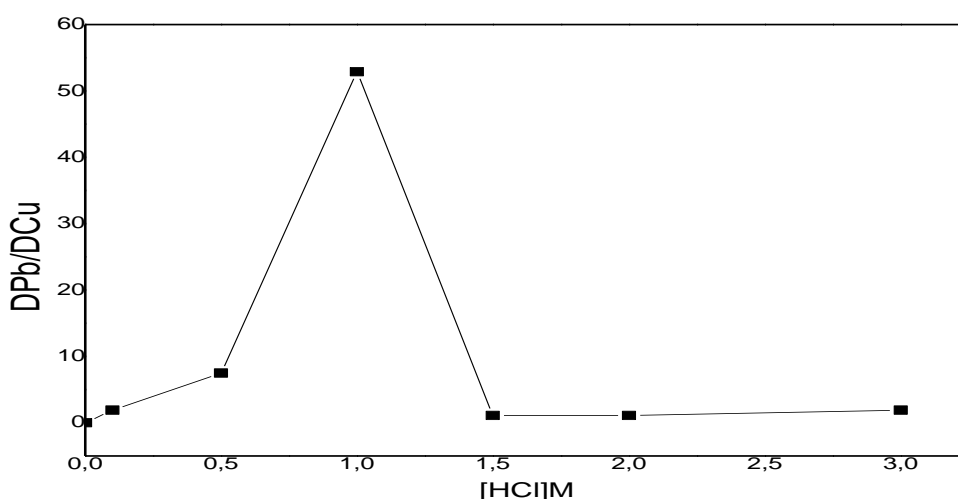


Figure VI-4. Variation du facteur de séparation en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique.

Nous remarquons que le facteur de séparation FS augmente lorsque la concentration en acide chlorhydrique croit, il passe par un maximum qui est de l'ordre de 52.9 à 1M en HCl, nous constatons que la séparation est meilleure à cette concentration. Pour des concentrations élevées en acide le facteur de separation diminue.

VI-2-APPLICATION D'EXTRACTION PAR SOLVANT A UNE SOLUTION REELLE

VI-2-1-Présentation de l'unité de production

Entreprise nationale des produits de l'électrochimie (**E N P E C**), c'est une Société par actions, situé à la zone industrielle de Oued Smar. L'unité produit et commercialise les accumulateurs de démarrage au plomb d'une capacité de 44 AH à 180 AH.

L'unité possède un grand atelier central couvert de 3000m², celui-ci regroupe tout le processus de production, de la transformation de la matière première à base de plomb jusqu'à la sortie du produit fini (accumulateur). Une construction légère au sud de cet atelier abrite les annexes tels que : le magasin tampon de la production, le magasin de la pièce de rechange, les compresseurs, l'atelier usinage, l'atelier chaudronnerie, Un bâtiment en dur au nord abrite la direction et le laboratoire.

Différents sites

- Sur le site (1) on a deux magasins, un magasin intermédiaire de matière première Entre le magasin central et l'unité (02 sites distincts), et un magasin de pièces de rechange.
- Sur le site (2) on a un magasin servant au stockage du produit fini qui alimente la commerciale.
- Sur le site (3) il y a le grand magasin central. Il est d'une superficie de 2885 m², On y stocke toutes les matières nécessitant un abri des intempéries.

VI-2-1-1-Produits manipulés dans le cycle

Deux produits essentiels sont utilisés : Le plomb et l'acide sulfurique.

Le plomb est ramené à l'état brut en lingots. On fabrique de la poudre d'oxyde de plomb et des grilles en plomb. Cette poudre mélangée à de l'acide sulfurique et malaxée, elle sert à couvrir les grilles qui deviennent des plaques.

En subissant une électrolyse dans un bain d'acide et après lavage et séchage, ces plaques sont formées, car elles contiennent de l'électricité, ensuite celles-ci sont soudées en groupes de plaques qui assemblés entre eux forment l'accumulateur.

VI-2-1-2-Moyens anti- pollution et station de traitement

L'unité dispose d'une station d'extraction et de neutralisation des vapeurs d'acide dégagées pendant le processus d'électrolyse. Il y a des équipements dotés de système anti-pollution individuel tel que le moulin et la station de malaxage. Un plan d'action à ce sujet est en cours de réalisation.

L'unité rejette des effluents liquides composés principalement de pâte de plomb et d'eau acidulée. Le long de la conduite d'évacuation quatre bassins de décantation sont installés pour recueillir les particules lourdes (récupération). Avant de jeter les effluents vers l'extérieure il y a un appareil de neutralisation (NaOH).

VI- 2-2-Prélèvement et Caractérisation des échantillons

- Les prélèvements sont réalisés manuellement à l'aide d'un seau, ces échantillons sont recueillis dans les flacons en polyéthylène, rincés avec de l'eau distillée. Parmi les paramètres mesurés sur place on a les pH et la température des effluents, pour les autres paramètres l'échantillon est conservé dans des flacons à une température ambiante.
- Nous avons déterminé la concentration des ions métalliques qui existent dans les effluents de l'unité ENPEC par l'absorption atomique. Dans le tableau suivant nous avons porté la teneur des éléments majeurs que contient l'échantillon.

Eléments	Pb	Fe	Zn	Cu
Quantité (ppm)	7.38	1.81	0.088	0.044
Norme (ppm)	0.1	0.2	5	0.5

Tableau VI-1. Teneur des différents métaux lourds.

VI-2-3- Résultats expérimentaux

Nous nous sommes intéressés à l'extraction du plomb du fait de sa présence à l'état de traces (7.38ppm) dans l'effluent industriel examiné.

Les résultats expérimentaux sont regroupés à l'annexe III.

VI-2-3-1-Extraction du plomb par tri-n-butyl phosphate

Nous avons étudié les paramètres d'extraction suivant :

VI-2-3-1-1-Effet des ions chlorures Cl^-

Nous avons varié la concentration des ions chlorures (Cl^-) de 0.1 à 3M, celle des ions plomb (II) existant dans la solution réelle maintenue à 7.38 ppm à pH=2.

La phase organique contient le TBP à 0.1M dissout dans le kérosène, les résultats sont donnés sur la figure ci-dessous:

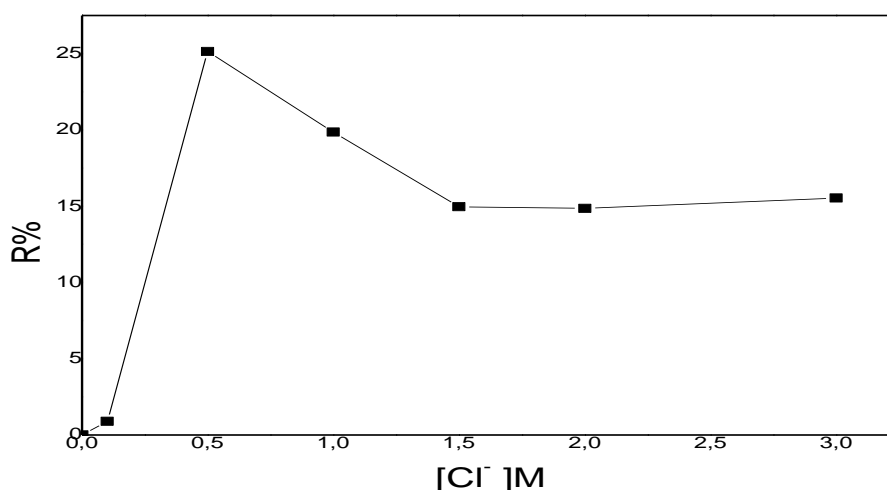


Figure VI-5. Variation du rendement d'extraction en fonction de la $[Cl^-]$

$[Pb(II)]_0=7.38$ ppm. pH = 2, $[TBP]=0.1M/kérosène$.

Les rendements d'extraction du plomb augmentent lorsque la concentration des ions Cl^- croit, ils atteignent un maximum de l'ordre de 25% à 0.5M en Cl^- , au-delà nous observons une diminution.

VI-2-3-1-2-Influence de la concentration TBP

Pour étudier l'influence de la concentration de TBP sur l'extraction du plomb (II), la concentration des ions chlorures maintenue à 1.5M, le pH est fixé à 2, les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

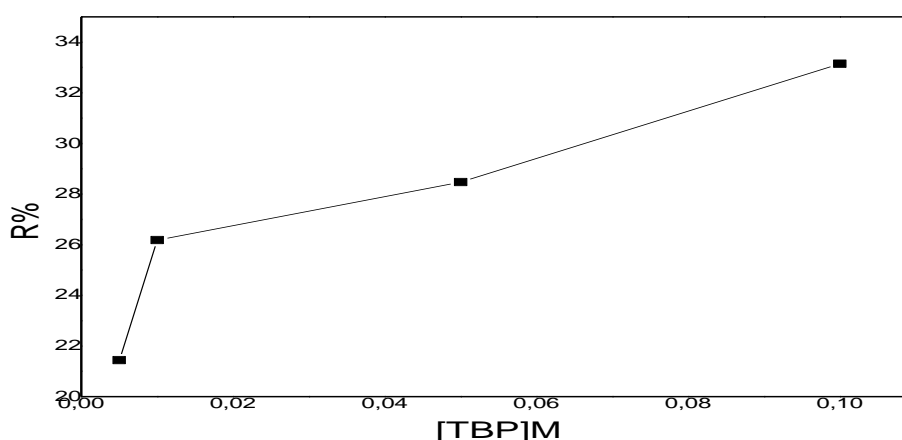


Figure VI-6. Variation du rendement en fonction de [TBP]

[Pb(II)] = 7.38 ppm. [Cl⁻] = 2M, pH=2.

Nous remarquons que les rendements d'extraction du plomb croient lorsque la concentration en TBP augmente, ils atteignent un maximum de l'ordre de 33% à une concentration égale à 0.1M.

VI-2-3-2-Extraction du plomb par l'acide di (2-ethyl-exyl) phosphorique

VI-2-3-2-1-Effet des ions chlorures

La phase aqueuse d'extraction contient une $[\text{Pb}(\text{II})]_0 = 7.38 \text{ ppm}$ à $\text{pH}=2$ et une phase organique constituée de $[\text{HDEHP}] = 0.01\text{M}$ dissout dans le kérosène, les résultats sont donnés sur la figure (VI-7).

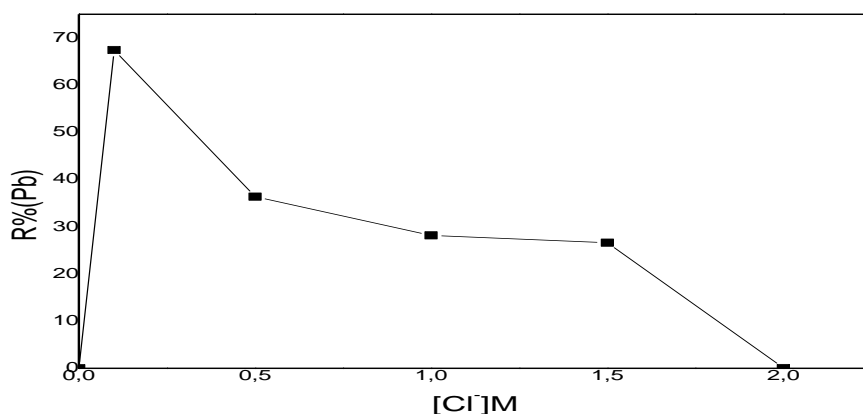


Figure VI-7. Variation du rendement d'extraction en fonction de la [Cl⁻].

[Pb(II)]₀ = 7.38ppm et pH = 2, [HDEHP]=0.01M.

Nous obtenons un rendement d'extraction du plomb de 67,32% à 0.1M en ions chlorures, au-delà nous remarquons une diminution.

VI-2-3-2-2-Influence de la concentration d'extractant HDEHP

Pour étudier l'influence de la concentration d'acide HDEHP sur l'extraction du plomb (II) nous avons fixé sa concentration à 100 ppm, celle des ions chlorures maintenue à 0.1M, le pH est fixé à 2, les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

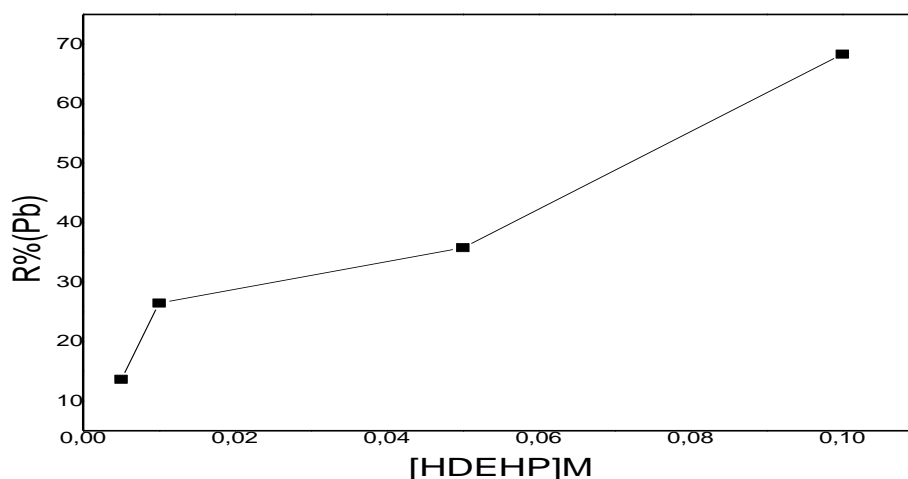


Figure VI- 8. Variation du rendement d'extraction en fonction de [HDEHP]

[Pb (II)]₀ = 7.38 ppm.[Cl⁻] = 2M et pH=2.

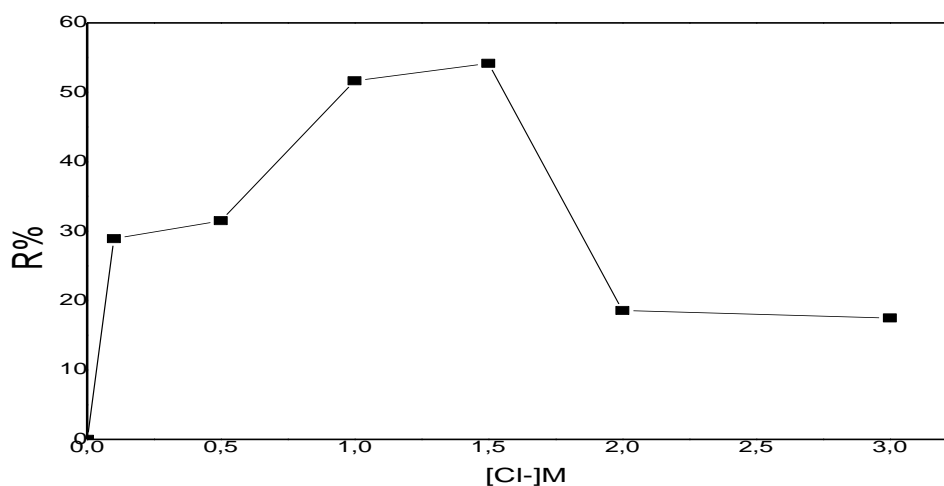
Nous remarquons que les rendements en plomb croient avec l'augmentation de la concentration de l'extractant, nous avons obtenu un rendement maximum de l'ordre de 68.32% à une concentration de 0.1M HDEHP.

VI-2-3-3-Extraction du plomb par la tri-n-octylamine (TOA)

Nous avons étudié l'effet des ions chlorures

VI-2-3-3-1-Effet des ions chlorures

Nous avons fait l'extraction à partir d'une solution contenant une $[Pb(II)]_0 = 7.38$ ppm à $pH = 2$ par une solution organique de $[TOA] = 0.1M$ / kérosène, les résultats sont donnés sur la figure ci-dessous :



FigureVI-9. Variation du rendement d'extraction en fonction de $[Cl^-]$, $[Pb(II)]_0=7.38$ ppm et $pH=2$, $[TOA]=0.1M$ /kérosène.

Nous observons que les rendements d'extraction du plomb augmentent lorsque la concentration des ions $[Cl^-]$ croit de 0.1 à 1M. Un maximum de l'ordre de 54.18% est obtenu à une concentration de 1.5M en Cl^- , au delà nous remarquons la diminution des rendements.

VI-2-3-3-2-Influence de la concentration de la tri-n- octylamine

Pour étudier l'influence de la concentration de TOA sur l'extraction du plomb (II) nous avons fixé sa concentration à 7.38 ppm, celle des ions chlorures maintenue à 1.5M, le pH est fixé à 2, les résultats obtenus sont portés sur la figure suivante :

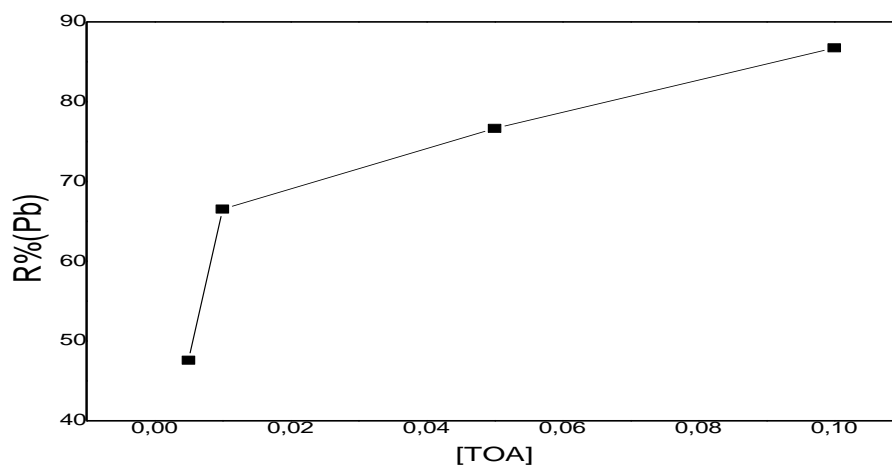


Figure VI-10. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de TOA. [Pb (II)] = 7.38 ppm. [Cl⁻] = 1.5M et pH=2.

Nous remarquons que les rendements d'extraction croient lorsque la concentration de l'extractant (TOA) augmente, ils atteignent un maximum de l'ordre de 86.75% à une concentration égale à 0.1M TOA.

VI-3-CONCLUSION

La séparation du plomb-cuivre se fait à une concentration de 0.1 M HCl par HDEHP avec un facteur de séparation égale à 148.2 et à une concentration de 1M en HCl par par la tri-n-octylamine avec un facteur de séparation égale à 52.9. Ceci nous conduit à proposer que la separation du plomb en présence de cuivre est possible par l'HDEHP.

L'application de l'extraction par solvant à une solution réelle à pH égale à 2 nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

L'extraction du plomb (II) par le TBP dissout dans le kérosène contenu dans la solution réelle, nous avons obtenu un rendement d'extraction de 25.13 % à une concentration des ions chlorures égale à 0.5M.

L'extraction du plomb (II) contenu dans l'effluent industriel par la TOA, nous a permis d'obtenir un rendement d'extraction plus important, de l'ordre de 54.18 %.

Nous avons également examiné l'extraction du plomb (II) par l'acide di (2-ethyl-exyl) phosphorique (HDEHP), nous avons obtenu un rendement d'extraction de l'ordre de 67.42 % à une concentration égale à 0.1M en ions chlorures.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est de mettre au point un procédé de traitement et de valorisation des effluents industriels contenant du plomb et du cuivre à partir d'un milieu chlorhydrique. Il a été atteint grâce à l'application de l'extraction par solvant.

Tout d'abord, nous avons fait l'étude de l'extraction par solvant du Plomb (II) en solutions diluées (100 ppm).

- L'extraction du plomb (II) par le tri-n-butyl phosphate (TBP) dissout dans le kérosène a montré que les rendements d'extraction sont de l'ordre de 33.37 % à 2 M HCl. L'extraction par le TBP et le TOPO se fait suivant un mécanisme de solvatation, avec compétition d'extraction d'acide chlorhydrique.
- L'utilisation de l'acide di (2-ethyl-exyl) phosphorique (HDEHP) pour l'extraction du plomb (II), nous a permis d'obtenir un rendement important de l'ordre de 96.2% pour 1,5 M HCl. Dans ce cas, nous avons un mécanisme d'échange de cations : les espèces extraites sont sous forme : $(PbR_2(H_2R_2))$ avec compétition d'extraction de l'acide.
- L'extraction du plomb (II) par la tri-n-octylamine (TOA) a permis d'obtenir des rendements d'extraction de l'ordre de 99,6% à 1M HCl. Nous avons un mécanisme d'échange d'anions les espèces extraites : $(PbCl_3^-, R_3NH^+)$ avec compétition d'extraction de HCl.

Ensuite, nous avons examiné l'extraction du Cuivre (II) en milieu chlorhydrique par l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO) et le tri-n-butyl phosphate(TBP), les rendements obtenus sont intéressants et la réaction se fait suivant un mécanisme par solvatation.

- En utilisant l'acide di (2-ethyl-exyl) phosphorique, l'étude des variables chimiques a permis d'obtenir des rendements importants de l'ordre de 89,57% à 0,1M HCl. Les espèces extraites sont sous forme : $(CuR_2(H_2R_2))$.
- L'extraction du cuivre (II) par la tri-n-octylamine (TOA), a montré que les rendements d'extraction sont très importants, ils sont de l'ordre de 99,6 %. Dans ce cas nous avons un mécanisme d'échange d'anions, l'espèce extraite est sous la forme $(CuCl_3^-, R_3NH^+)$.

La séparation du plomb-cuivre se fait à une concentration de 0.1 M HCl par HDEHP avec un facteur de séparation égale à 148.2, et un facteur de séparation égale à 52.9 à une concentration de 1M HCl par la tri-n-octylamine, ceci nous a conduit à proposer que la séparation du plomb en présence du cuivre est possible par HDEHP.

Enfin, nous avons appliqué l'extraction par solvant à une solution réelle à pH égale à 2 et l'extraction du plomb (II) par différents extractants :

- Le TBP, nous a permis d'obtenir un rendement d'extraction de 25.13 % à une concentration en ions chlorures égale à 0.5M.
- La TOA, nous avons obtenu un rendement d'extraction plus important, de l'ordre de 54.18 % à une concentration en ions Cl⁻ égale à 1.5M.
- Nous avons également examiné l'extraction du plomb (II) par l'acide di (2-ethyl-exyl) phosphorique (HDEHP), un rendement d'extraction de l'ordre de 67.42 % à une concentration égale à 0.1M en ions chlorures.

L'étude des paramètres chimiques a montré qu'on peut traiter des effluents acides contenant du plomb (II) et du cuivre (II) à faibles teneurs et d'obtenir des rendements d'extraction importants. Ceci laisse présager et espérer de larges applications dans le domaine du traitement et valorisation des effluents industriels contenant des métaux lourds, elle permet également une protection efficace de l'environnement tout en étant rentable.

BIBLIOGRAPHIES

BIBLIOGRAPHIES

- [1]:J.E.Ferguson, The Heavy Metal Elements, chemistry environmental Impact and Health Prgamon press, oxford, (1990).
- [2]:C.D.Klaassen, Casarett & Doull's, toxicology basic. Science of poisons, McGraw-Hill, New York (1996).
- [3]:G.Smain Megatel, S.Semsar, M.Couderchet, Ecotoxicology and Environmental Safety, 72 (2009) 1774–1780.
- [4]:F.Hassaine-Sadi, H.Bouchabou, S.Chelouaou.12thAachener membrane Kolloquium, (2008) 233-236.
- [5]:J.W. Patterson, H.E. Allen, J.J. Scala, J.Wat. Pollut. Control Fed, 49(1977) 2397-2410.
- [6]:S. Arfaouia, N. Frini-Srasraa, E. Srasraa, Desalination, 222(2008) 474–48.
- [7]:S. Rylan; Dobson, E. Joanna, Revue. Minerals Engineering, 20 (2007) 519-532.
- [8]: M.Hunsoma, K.Pruksathorna, S.Damronglerda, H.Vergnesb, P. Duverneuilb, Chemosphere, 56(2004) 91–106.
- [10]:J.P.Brun, Procédés de séparation par membrane, Edition .Masson (1989).
- [11]:T.C-LO, T.H, Bard, M.H.I, and Hanson, C (Edit.), Handbook of solvent extraction. Wiley New York (1984).
- [12]:G. Charlot, chimie analytique qualitative, T1, Edition Masson (1974).
- [13]:M.T.Draa, T.Belaid, M.Benamor, Separation & Purification Technology 40(2004),77–86.
- [14]:J. Rydberg, G.R. Musikas, In Choppin, Principles and Practices of Solvent Extraction, M. Deckker, Inc. (1992).
- [15] : M. Bisson, C. Hulot, Lacroix, J.P.Lefèvre, H. Magaud, D. Oberson-Geneste, A. Morin, G. Pépin, institut national de l'environnement industriel et des risques, (2003).
- [16]: Fabien Arnaud, Joël Serralongue, Thierry Winiarski, Marc Desmet, Martine Paterne, Geoscience 338 (2005) 244–252.
- [17]:R. Garnier, EMC-Toxicologie Pathologie 2 (2005) 67–88.
- [18]:F.W.Alexander,B.E.Clayton et H.T.Delves, Quart. Journal. Med, 169 (1974)89-111
- [19]:Chandra Shekhar P. Mane, Mansing A. Anuse, Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 1146–1154.
- [20]:Daniel.Dayrell, Sonia.Pereira, Ferreira.Denise, Rocha.MarceloBorges.Mansur, Separation and purification Technology 53(2007)89-96.
- [21]:V.V. Mudshingikar, V.M. Shinde, Indian, Journal.Chemy 13 (1984) 539.

- [22]:M.Donald, C.W.Mahayani, M.M.Kanjo, Separation Science Technology 13 (1978) 429.
- [23]:Ya.B. Spivakov, V.I. Lebedev, V.M. Shkiner, N. Krivenkova, T.S. Plotnikova, I.P.Kharlamov, Yu.A. Zolotov; Journal of Analy. Chem 31 (1976) 621-626.
- [24]:S.B Akki, S.M. Khopkar; Bull. Che. Soc. Jpn. 45 (1972) 167.
- [25]:J.W.O.Laughlin, T.P.OBrien; Talanta 22 (1975) 587.
- [26]:Md. Pauzi Abdullah & Mohamad Nasir Othman, The Malaysian, Journal of Analytical Sciences 11(2007) 361- 369.
- [27]:A.P. Argekar, A.K .Shetty, Talanta 45(1998) 909-915.
- [28]:Jamaleddino.Esalah, Marlin.E.Wweber, Journ.H.Vera. Separation and purification Technology 18(2000) 25-36.
- [29]:Zen-ichiro Takehara, Journal of Power Sources 85 (2000)29–37.
- [30]:Z.Kolarik, U.Müllich, F.Gassner, Solvent Extraction and Ion Exchange 17 (1999)23-32.
- [31]:A. D.browski, Z.Hubicki, P.Podko_scielny, E.Robens, Chemosphere 56 (2004) 91-106.
- [32]:S. Amrate, D.E. Akretche, C. Innocent, P. Seta, Desalination 193 (2006) 405-410.
- [33]:A. Mellah, D. Benachour; Hydrometallurgy 81 (2006) 100–103.
- [34]:A. Safa O.zcan, O.zer Go, Adnan O.zcan; Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 499–509.
- [35]:Ayhan Demirbas , Erol Pehlivan , Fethiye Gode , Turkan Altun , Gulsin Arslan, Journal of Colloid and Interface Science 282 (2005) 20–25.
- [36]:M.Bisson, N. Houeix, G. Gay. Lacroix, J.P. Lefevre, H. Magaud, V. Migne, A. Morin, S. Tissot , I N E R I S, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Version (2005) 1-5.
- [37]:R.Melamed, A.Benvindo da Luz, Science of the totale environment 368 (2006)403-406.
- [38]:P. A. Spear, R. C. Pierce, Conseil national de recherches Canada, Secrétariat de l'environnement (1980).
- [39]:A. Faure, L.Mathon, J.C. Poupelin, B.Allaouchiche, D.Chassard. Ann Fr Anesth Reanim 22 (2003) 557–559.
- [40]:J.Lius, S.Kashimura, K. Hara, G.Zhang; Journal Toxicol Clin Toxicol39 (2001)161–163
- [41]: J.Scheirs, I.Vandev yvere, K. Wllaert, R. Blust, et L. De Bruyn, Environmental Pollution 143 (2006) 138-145.
- [42]:A. Dib, L. Makhlou, Chemical Engineering and Processing 43 (2004) 1265–1273.
- [43]:Z. Kolarik, U. Müllich, F.Gassner, Solvent Extraction and Ion Exchange17 (1999)23-32

- [44]:Zhongqi Ren,Weidong Zhang, YiMing Liu, Yuan Dai, Cui.Chunhua, Chemical, Engineering Science 62 (2007) 6090 – 6101.
- [45]:J.Lee, T.Zhu, M.K.Jha, S.k.Kim, K.k.Yoo, J.Jeans, Separation and Purification Technology 62 (2008) 596–601.
- [46]:Tiina.Komulainen, Pertti.Pekkala, Ari.Rantala, Sirkka-Liisa Jämsä-Jounela, Process Hydrometallurgy 81 (2006) 52–61.
- [47]:Özger Göçk, Adnan Özcan, Bilge Erdem, A. Safa Özcan: Physicochem. Eng. Aspects 317 (2008) 174–185.
- [48]:A.BUCH, Thèse de Doctorat, Université Paris 06 (2001).
- [49]:E.Rodriguez de San Miguel, J.C. Aguilar, J.P. Bernal, M.L. Ballinas, M.T.J. Rodriguez, J. de Gyves.K. Schimmel, Hydrometallurgy 47 (1997) 19-30.
- [50]:D.Doungde ,Ethaveerat. Ana and H.Y. Sohn, Minerals Engineering 11(1998) 821-826.
- [51]:M. Imamoglu, O.Tekir, Desalination 228 (2008) 108-115.
- [52]:Y.Marcus, A.S.Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley -Interscience (1969) 815-858.
- [53]: P. B. Iveson, C.P Madic, Y Cordier; C.Hill, N.Francois, Solvent Extraction and Ion Exchange 17(1999), 221-242.
- [54]:Z. Clencsar,R.G. Lovas, Handbook of nuclear Chemistry, Ed Springer(2003).
- [55]:E. F. Kassierer, A.S. Kertes, J. Inorg. Nucl. Chem, 34 (1972) 778-780.
- [56]:J. Stas, A. Dahdouh, H. Shlewit, S. Khorfan, Hydrometallurgy 65 (2002) 23–30.
- [57]:K.Kongolo, MD. Mwema, A.N.Banza, E.Gock, Minerals Engineering 16 (2003) 1371-1377.
- [58]:N.V. Shochiski, G.Pellegrini, M.Ullan, Nuclear Instruments and Methods in physics Research (2006).
- [59]: A. Robert. Meyers, Handbook of petroleum Refining processes, MCGRAW-Hill Profitonl (2003)
- [60]:S.Nishihama, T. Hiria & K.Omasawa, Ind.Eng. Chem. RES 40 (2001) 30-85.
- [61]:Jingu Kang, Gamini Senanayake, Jeongsoo Sohn, Shun Myung Shin, Hydrometallurgy 100 (2010) 168–171.
- [62]:N. Alizadeh, S.Salim et A Jabbari, Analyse. Science18 (2002) 307.
- [63]:Jin.Young Lee, J.Rajesh Kumar, Joon.Soo Kim, Hyung.Kyu .Park, Ho.Sung Yoon, Journal of Hazardous Materials 168 (2009) 424–429.
- [64]:N. Alisadeh, S. Salimeet A. Jabbari, Analytic.Science18 (2002) 307

- [65]:D. James. NavratilPure & Appllication. Chemical 58 (1986) 885-888.
- [66]:Hayat. Daud, R.W.Cattrall, Journal inorganic& nuclear Chemistry 43(1981)779-785.
- [67]:E.A.Mowafy,H.F.Aly, Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 465–470.
- [68]:D.Chrotterova et Necovar, Chemical. Papers 54 (2000) 393
- [69]: M. Pinta, spectrométrie d'absorption atomique, Tome2, Ed Masson (1971)
- [70]: G. Charlot, Analyse absorption atomique des éléments minéraux, Ed Masson (1971)
- [71]:S.Chelouaou, F.Sadi, JSP, faculté de chimie, U.S.T.H.B (2008).
- [72]:S.Chelouaou, F.Sadi, 8^{ème} Congrès SAC, Université de Bejaïa (2009).
- [73]:S.Chelouaou, F.Sadi, 3^{ème} Journée de chimie E.M.P, Bordj El Bahri, Alger, (2009).
- [74]:F. Hassaine-Sadi, S.Chelouaou. Proceedings of GCGW09 (2009), 1047-1051.
- [75]:S.Chelouaou, F.Sadi,. JSP, faculté de chimie, U.S.T.H.B (2009).
- [76]:F.Hassaine-Sadi, S.Chelouaou, M.Graiche, VII^{ème} J. Internationales de Chimie, Constantine (2009).

ANNEXES

ANNEXE I

EXTRACTION DU PLOMB (II)

[HCl]M	0	0.1	0.5	1	1,5	2	3
Caq(ppm)	0	85.87	86.78	23, 39	76,61	66.63	97.85
R%	0	14.13	13.22	23, 39	31,67	33.37	2.15

Tableau I-1. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de HCl. $Pb(II)_0 = 100ppm$, $[TBP] = 0.1M$ /kérosène.

pH	1.12	2.5	3.02	4.13	5.48	6
Caq (ppm)	70.35	68.4	68.09	77.31	58.4	55.66
R%	29.65	31.6	31.91	22.69	41.6	44.34

Tableau I-2. Variation du rendement d'extraction en fonction du pH
 $[Pb(II)]_0 = 100ppm$, $[Cl^-] = 2M$, $[TBP] = 0.1M$ / kerosene.

[HCl]M	0	0.005	0.01	0.05	0.1
Caq(ppm)	0	94.1	91.1	85.76	75.42
R%	0	5.9	8.9	14.24	24.58

Tableau I- 3. Variation du rendement en fonction de [TBP]
 $[Pb(II)]_0 = 100ppm$, $[Cl^-] = 2M$, $pH=6$.

[HCl]M	0	0.1	0.5	1	1.5	2	3
Caq(ppm)	0	97.05	76.32	68	91.7	93.7	95.86
R%	0	2.95	23.68	32	8.3	6.3	4.14

Tableau I-4. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de HCl. $[Pb(II)]_0 = 100ppm$, $[TOPO] = 0.01M$ /kérosène.

[HCl]	0	0.1	0.5	1	1.5	2	3
Caq(ppm)	0	95.4	97.2.1	96.1	3.8	3.9	97.7
R%	0	4.6	2.8	3.9	96.2	96.1	2.3

Tableau I-5. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de HCl. $[Pb(II)]_0 = 100ppm$, $[HDEHP] = 0.01M$ /kérosène.

pH	2.05	2.75	3.75	5	6
Caq(ppm)	91.5	28.3	9.4	9.4	9.5
R%	38.5	61.1	90.6	90.6	90.5

Tableau I-6. Variation du rendement d'extraction en fonction du pH
[Pb (II)]₀ = 100ppm, [Cl⁻] = 1.5M, [HDEHP]=0.01M / kérosène.

[HCl]	0	0.1	0.5	1	1.5	2	3
Caq(ppm)	0	22.96	11.1	0.4	4.3	8.7	13.4
R%	0	77.04	88.9	99.6	95.7	91.3	86.6

Tableau I-7. Variation du rendement d'extraction en fonction de la [HCl].
Pb(II)₀ =100 ppm, [TOA] = 0.1M/kérosène.

pH	2.17	2.75	3.75	5.65
Caq(ppm)	67.1	61.1	56.4	19.1
R%	32.9	38,9	43,6	80.9

Tableau I-8. Variation du rendement d'extraction en fonction du pH [Pb (II)]₀ = 100ppm, [Cl⁻] = 1M, [TOA] = 0.1 M/kérosène.

[TOA]M	0.005	0.01	0.05	0.1
Caq(ppm)	77.5	67.22	27.4	9.5
R%	22.5	32.78	72.6	90.5

Tableau I-9. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration du TOA, [Pb (II)]₀ = 100ppm, [Cl⁻] = 1M, pH=6.

ANNEXE II

EXTRACTION DU CUIVRE (II)

[HCl]M	0	0.1	0.5	1	1.5	2	3
Caq(ppm)	0	12.49	13.91	12.14	11.91	12.17	12.56
R%	0	87.51	86.64	87.8	88.06	87.83	87.44

Tableau II-1. Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de HCl. [Cu (II)]₀ =100 ppm, [TBP]= 0.1M/kérosène.

pH	1.25	3.18	4.72	4.95
Caq(ppm)	85.1	80.42	80.1	39.1
R%	14.9	19,58	19,9	60.9

Tableau II-2. Variation du rendement d'extraction en fonction du pH [Cu (II)]₀ =100ppm, [Cl⁻]=1.5M, [TBP]=0.1M/kérosène.

[TBP]M	0	0.005	0.01	0.05	0.1
Caq(ppm)	0	94.1	91.1	85.76	75.42
R%	0	13.94	24.9	60.73	88.58

Tableau II-3. Variation du rendement en fonction de [TBP] [Cu (II)]₀= 100ppm. [Cl⁻] = 1.5M et pH=5, [TBP]=0.1M/Kérosène.

[HCl]M	0	0.1	0.5	1	1.5	2	3
Caq(ppm)	0	12.87	13.7	12.48	12.39	13.89	12.02
R%	0	87.13	86.3	87.52	87.61	86.11	64.85

Tableau II -4- Variation du rendement d'extraction en fonction de la concentration de HCl. [Cu (II)]₀ =100 ppm, [TOPO]= 0.01M/kérosène.

[HCl]M	0	0.005	0.01	0.05	0.1
Caq(ppm)	0	87.11	51.33	28.5	20.83
R%	0	12.89	48.67	71.5	79.17

Tableau II-5. Variation du rendement en fonction de [TOPO] [Cu (II)]₀ = 100ppm, [Cl⁻] = 1M, pH=3.

[HCl]M	0	0.1	0.5	1	1.5	2	3
Caq(ppm)	0	11.32	11.11	11.82	10.43	10.78	13.28
R%	0	88.68	88.89	88.18	89.57	89.22	86.72

Tableau II-6. Influence de la concentration en acide chlorhydrique sur rendements d'extraction. [Cu (II)]₀=100ppm, [HDEHP]=0.01M/kérosène.

pH	2.5	3.5	4	4.7
Caq(ppm)	17.36	15.59	15.61	15.34
R%	82.64	84,41	84,39	84.66

Tableau II-7 : Variation du rendement d'extraction en fonction du pH [Cu (II)]₀=100ppm. [Cl]=1.5M, [HDEHP]=0.01M/kérosène.

[HCl]M	0	0.1	0.5	1	1.5	2	3
Caq(ppm)	0	9.15	8.65	8.21	0.41	12.4	0.8
R%	0	90.85	91.81	95.77	99.59	98.76	99.2

Tableau II-8. Influence de la concentration en acide chlorhydrique en fonction du rendement d'extraction. [Cu (II)]₀=100ppm, [TOA]=0.1M/kérosène.

pH	2.5	3.25	4.6	5
Caq(ppm)	12.65	8.21	7.61	2.69
R%	87.35	91.79	92.39	97.31

Tableau II-9.: Variation du rendement d'extraction en fonction du pH [Cu (II)]₀=100ppm. [Cl] = 1.5M, [TOA] = 0.1M/kérosène.

[TOA]M	0.005	0.01	0.05	0.1
Caq(ppm)	77.72	66.2	44.96	8.91
R%	22.68	33.8	78.76	91.09

Tableau II-10. Variation du rendement en fonction de [TOA]_T [Cu(II)]₀ = 100ppm. [Cl] = 1.5M et pH=5.

ANNEXE III

SEPARATION PLOMB – CUIVRE

[HCl]M	0	0.1	0.5	1	1.5	2	3
R% (Cu)	0	5.32	8,54	84,28	83.48	85.11	81.72
Caq(Cu)	0	94.64	91.46	15.72	16.52	14.89	18.28
R% (Pb)	0	89.24	90.64	92.14	93.85	94.84	85.16
Caq(Pb)	0	10.76	9.35	7.86	6.15	5.16	14.84

Tableau III-1. Influence de la concentration de HCl sur l'extraction du plomb et du cuivre. $[Pb(II)]_0 = 100\text{ppm}$ et $[Cu(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[HDEHP] = 0.01\text{M/kérosène}$.

[HCl]M	0	0.1	0.5	1	1.5	2	3
FS(D_{Cu}/D_{Pb})	0	148.1	104	2.18	3.02	3.21	1.28

Tableau III-2. Variation du facteur de séparation en fonction de la concentration d'acide chlorhydrique, $[HDEHP] = 0.01\text{M/kérosène}$.

[HCl]M	0	0.1	0.5	1	1,5	2	3
Caq(Cu)	0	60.6	87	98.1	22.7	23.8	56.5
R% (Cu)	0	39.4	13	1.9	77.3	76.2	43.5
Caq(Cu)	0	25.3	2.2	0.1	14.2	14.8	16
R% (Pb)	0	74.7	97.8	99.9	85.8	85.2	84

Tableau III-3. Influence de la concentration de HCl sur l'extraction du plomb et du cuivre. $[Pb(II)]_0 = 100\text{ppm}$ et $[Cu(II)]_0 = 100\text{ppm}$, $[TOA] = 0.1\text{M/kérosène}$.

[HCl]M	0	0.1	0.5	1	1,5	2	3
FS (D_{Pb}/D_{Cu})	0	4.53	298.32	52.9	1.77	1.79	3

Tableau III-4. Variation du facteur de séparation en fonction de la concentration de l'acide chlorhydrique, $[TOA] = 0.1\text{M/kérosène}$.

**APPLICATION DE L'EXTRACTION PAR SOLVANT A UNE
SOLUTION REELLE**

[HCl]M	0.1	0.5	1	1.5	2	3
Caq(ppm)	7.311	5.525	5.915	5.976	6.284	6.25
R%	0.9	25.13	51.65	54.18	14.81	15.31

**Tableau III-5. Variation du rendement d'extraction en fonction de la [Cl⁻].
[Pb (II)]₀=7.38 ppm. pH = 2, [TBP]=0.1M/kérosène.**

[TBP]M	0.005	0.01	0.05	0.1
Caq(ppm)	5.785	5.72	5.37	4.93
R%	21.44	26.18	28.47	33.15

**Tableau III-6. Variation du rendement en fonction de [TBP].
[Pb (II)] = 7.38 ppm. [Cl⁻] = 2M et pH=2.**

[HCl]M	0	0.1	0.5	1	1.5	2
Caq(ppm)	0	2.404	4.691	5.723	5.414	7.376
R%	0	67.42	36.35	28.16	26.6	0.05

**Tableau III-7. Variation du rendement d'extraction en fonction de la [Cl⁻].
[Pb (II)]₀ = 7.38ppm et pH=2, [HDEHP]=0.01M/kérosène.**

[HDEHP]M	0.005	0.01	0.05	0.1
Caq(ppm)	6.4	5.375	4.755	1.007
R%	13.65	26.45	35.56	68.32

**Tableau III- 8. Variation du rendement d'extraction en fonction de [HDEHP]
[Pb (II)]₀ = 7.38 ppm, [Cl⁻] = 2M et pH=2.**

[HCl]M	0.1	0.5	1	1.5	2	3
Caq(ppm)	5.247	5.056	3.56	3.38	6.009	6.08
R%	28.88	31.49	51.75	54.18	18.57	17.5

**Tableau III-9. Variation du rendement d'extraction en fonction de [Cl]
[Pb(II)]₀ = 7.38 ppm et pH=2, [TOA]=0.1M/kérosène.**

[TOA]M	0.005	0.01	0.05	0.1
Caq(ppm)	2.45	2.439	1.72	0.997
R%	47.6	66.92	76.66	86.75

**Tableau III-10. Variation du rendement d'extraction en fonction de la [TOA].
[Pb (II)] = 7.38 ppm, [Cl] = 1.5M, pH=2.**

