

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Dr. MOULAY Tahar de Saida**

**Faculté des Sciences - Département de chimie**



**Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme Licence**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie Minérale**

## **THEME**

**Etude Expérimentale et Théorique de  
l'extraction Liquide-liquide du Zn(II) .**

**Présenté par :**

- **M<sup>elle</sup> Ghout Hanane**
- **M<sup>elle</sup> Belabbaci Hanane**

**Jury composé de :**

- |                                  |                     |                            |
|----------------------------------|---------------------|----------------------------|
| ➤ <b>Mr B.GUEZZENE</b>           | <b>Président</b>    | <b>Université de SAIDA</b> |
| ➤ <b>M<sup>me</sup> O.KOURAT</b> | <b>Examinatrice</b> | <b>Université de SAIDA</b> |
| ➤ <b>Mr M.ADJDIR</b>             | <b>Examineur</b>    | <b>Université de SAIDA</b> |
| ➤ <b>Mr B.MEDJAHED</b>           | <b>Encadreur</b>    | <b>Université de SAIDA</b> |

**Année universitaire :2014-2015**

## **REMERCIEMENTS**

*Nous remercions d'abord ALLAH tout puissant qui nous a donné le privilège et la chance d'étudier et qui nous a permis d'arriver un jour à la réalisation de ce travail.*

*Nous adressons tous nos remerciements les plus sincères à Monsieur B. Medjahed, maitre de conférences à l'université de Saïda, pour son aide et son soutien, qu'il nous a apporté en vue de concrétiser ce travail.*

*Nos sincères remerciements à Monsieur B. Guezzen maitre de conférences à l'université de Saïda, pour avoir honoré de présider ce jury.*

*Nous remercions profondément madame O. Kourat, maitre- assistante à l'université de Saïda, pour l'honneur qu'ils nous ont fait de participer à ce jury.*

*Nous adressons notre plus vif remerciement à monsieur M. Adjdir maitre de conférences à l'université de Saïda, qui a bien voulu jugé ce travail.*

*Nous remercions aussi tous les enseignants, pour les sympathies qu'ils nous ont témoignées pendant ces trois années d'études de licence.*

## DEDICACES

*Je dédie ce présent mémoire*

*A mes chers parents qui ont toujours veillés sur moi,*

*A ma grande Mère, ma sœur DJIHAN et mon frère AZZEDINE*

*A toute ma famille*

*Et*

*A tous mes belles sœurs : Safia, Wassila, Asmaa et Hanane mon binôme.*

*A tous ceux qui me sont chers.*



*Ghout Hanane*

## *DEDICACES*

*Je dédie ce présent mémoire*

*A mes chers parents qui ont toujours veillés sur moi,*

*A mes sœurs FATIMA et NACERA, mes frères AHMED et LHADJ.*

*A toute ma famille*

*Et*

*A tous mes formidables sœurs : Safia, Wassila, Asmaa et Hanane mon  
binôme.*

*A tous ceux qui me sont chers.*



*Belabbaci Hanane*

### **Liste des abréviations :**

$C_i$ : Concentration initiale de l'ion métallique.

$C_t$  : Concentration de l'ion métallique à l'instant.

EDTA :Ethylène diaminetétraacétique disodique.

$pH_i$  : pH initial de phase aqueuse.

R : Rendement.

$V_{aq}$  : Volume de la phase aqueuse.

$V_{org}$  : Volume de la phase organique.

TBP :Tributylphosphate.

$H_3PO_4$  : Acide phosphorique.

$C_M$  : Concentration du métal M.

$CH_3COONa$  : Acétate de sodium,

$CH_3COO^-$  : Acétate.

$CHCl_3$  :Chloroforme.

CHEAQS : Chemical Equilibrium in Aquatic System.

### Liste des figures :

N°	Titre	Page
1	Présentation d'une extraction liquide-liquide.	5
2	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.	6
3	Formule de l'acide phosphorique.	21
4	Formule brute du TBP.	27
5	Structure d'EDTA.	32
6	Courbe d'étalonnage	35
7	Cinétique d'extraction de Zn(II) ,pHi=5.78 [Zn(II)]= $10^{-2}$ M.	36
8	Effet de la concentration initiale du tributylphosphate sur le rendement d'extraction.	37
9	Effet de la concentration initiale du Zn (II) sur le rendement d'extraction.	38
10	Effet de pHi sur le rendement d'extraction du Zn(II) [TBP]= $10^{-3}$ M , [Zn(II)]= $5 \cdot 10^{-3}$ M , $V_{aq}/V_{org}=1$	39
11	Effet du rapport volumique $V_{aq} / V_{org}$ sur le rendement d'extraction.	41
12	Effet de l'ajout du sel acétate de sodium sur le rendement d'extraction du Zn(II). pHi = 5.8, [Zn(II)] <sub>i</sub> = $5 \cdot 10^{-3}$ M,[TBP]= $6,5 \cdot 10^{-3}$ M ,[H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]= $10^{-2}$ M	42

### Liste des tableaux :

N°	Titre	Page
1	Principales caractéristiques physiques de l'acide phosphorique.	23
2	Propriétés physiques du TBP .	27
3	Volume d'EDTA en fonction de la concentration du Zn(II).	35
4	Variation du rendement en fonction du temps.	36
5	Variation du rendement en fonction du [TBP].	36
6	Effet du concentration initiale du Zn(II) sur le rendement d'extraction.	37
7	Variation du rendement d'extraction en fonction du pHi.	39
8	Identification des espèces chimiques pour chaque valeur de pH de la phase aqueuse.	40
9	Variation de rendement en fonction du rapport volumique.	40
10	Effet de la concentration initiale du CH <sub>3</sub> COONa sur le rendement.	41
11	Identification et quantification des espèces chimiques pour chaque valeur de [CH <sub>3</sub> COONa] dans la phase aqueuse.	42

## **Sommaire :**

Introduction général.....	01
---------------------------	----

### **Chapitre I : Aperçu sur l'extraction liquide-liquide**

I.1. introduction.....	02
I. 2. Définition.....	02
I. 2.1 Extraction.....	02
I.2.2 dèsextraction.....	02
I.2.3 Extractant.....	02
I.2.4 Solvant (diluant).....	03
I.2.5 Raffinat .....	05
I.2.6 Extrait .....	05
I.3. Principe de base de l'extraction liquide-liquide.....	05
I.4. Evaluation du pouvoir d'extraction liquide-liquide.....	07
I.4.1 Coefficient de partition. ....	07
I.4.2 Coefficient de distribution.....	08
I.4.3 Efficacité de l'extraction (EM) ou rendement .....	08
I.4.4 Facteur de séparation.....	08
I.5 Etude théorique sur l'équilibre d'extraction.....	09
I.6différents types d'extraction liquide-liquide.....	09
I.6.1 Simple équilibre.....	09
I.6.2 Extraction multiple.....	09
I.7. Classification des systèmes d'extraction.....	10
I.7.1. Extraction par solvatation.....	10
I.7.2. Extraction par échange de cation.....	10
I.7.3. Extraction par échange d'anion.....	11
I.7.4. Extraction par chélation.....	12
I.8. Application du procédé d'extraction liquide-liquide.....	12
I.9. Conclusion.....	13

### **Chapitre II : aspect théorique sur le zinc.**

II.1 introduction.....	14
II.2 propriétés de zinc.....	15
II.2.1 Propriétés physiques.....	15
II. 2.2 Propriétés mécaniques.....	15



II.2.3 Propriétés chimiques.....	16
II .2.4 Propriétés biologiques.....	17
II.3 Utilisation du zinc.....	18
II.4 Principaux composés.....	19
II.5 Importance industrielle et économique.....	19
II.6 Effet de zinc sur la santé.....	19
II.7 impacts sur l'environnement.....	20

### **Chapitre III : aperçu sur les extractants.**

III.1. Aperçue sur les extractants.....	21
III.2 .Les extractants organophosphorés.....	21
III. 2.1. Généralités.....	21
IV.Aperçu bibliographique sur le TOPO .....	23
IV.1. Introduction.....	23
IV.2. Propriétés physico-chimiques du TOPO .....	23
IV.3. Applications .....	24
V- Acide phosphorique H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	24
V-1-Introduction générale.....	24
V-2-Présentation.....	26
V.3 Propriétés de l'acide phosphorique.....	26
V.4 Utilisations principales de l'acide phosphorique.....	27
V.5 Procédés de fabrication de l'acide phosphorique.....	28
VI- Chloroforme (diluant).....	28
VI – 1-Renseignements généraux.....	28
VI – 2-Principales utilisations.....	28
VI – 3-propriétés physiques.....	29

### **Partie expérimental.**

I-introduction.....	30
II. Réactifs et appareils utilisés .....	30
II.1. Réactifs utilisés.....	30
II.2. Appareils et verrerie utilisés .....	31
III. Préparation des solutions.....	31
III.1. Préparation d'une solution mère d'acétate de zinc hydraté à 10 <sup>-2</sup> M.....	31
III.2. Préparation d'une solution d'E.D.T.A à 10 <sup>-2</sup> mol.L-1.....	31
III.3. Préparation du la phase organique .....	31

IV- Méthode de dosage : Titrages complexométriques .....	31
IV-1- Principe.....	31
IV-2 Propriétés des dosages complexométriques .....	32
IV-3- Méthode d'expérimentation .....	33
IV-3-1 Standardisation de la solution D'EDTA .....	33
IV- Procède d'extraction .....	33
V- Courbe d'étalonnage .....	33
VI-Extraction liquide-liquide du Zn(II) par le top et H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	34
VI-1-Cinétique d'extraction .....	34
VI-2-Effet de la concentration initiale de Zinc (II) .....	34
VI-3-Effet de la concentration en extractant.....	34
VI-4-Effet du rapport volumique.....	34
VI-5-Effet du pH initial .....	34
VI-6-Effet de la force ionique.....	35
<b>Résultats et discussions.</b>	
I-Introduction .....	36
II-Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	36
III-Etude cinétique d'extraction .....	36
III-Effet de rapport volumique.....	38
IV- Effet de la concentration initiale en Zn (II).....	38
V- Effet de la concentration en extractant.....	39
VI- Effet de pH <sub>i</sub> .....	40
VIII- Identification et quantification des espèces chimiques.....	40
VII- Effet de force ionique.....	41
X- Identification et quantification des espèces chimiques.....	42
Conclusion Général.....	43

# *Introduction générale*

## **I.1. Introduction :**

Au cours des dernières décennies, l'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant, c'est avérée l'un des procédés physico-chimiques ayant connu un développement assez constant, comparativement à d'autres techniques de séparation [1].

Les premières industries qui ont développé cette technique, ce sont les industries pharmaceutique et nucléaire dans les années 40-50. Dans les années 55-65, c'est au tour des industries pétrolière et pétrochimique de l'utiliser. Dans les années 60, l'extraction liquide - liquide est développée en hydrométallurgie et permet de récupérer les métaux, comme l'uranium, le cuivre, le gallium... contenus dans des solutions aqueuses [2].

L'avantage de l'extraction liquide-liquide réside dans sa simplicité et surtout sa haute performance, l'efficacité et le coût relatif de l'équipement utilisé qui permet d'atteindre des degrés de séparation assez élevés [1].

D'une manière générale, l'extraction liquide - liquide est une technique qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants en tirant profit des différences de leur distribution dans deux liquides pratiquement non miscibles. La procédure consiste à mettre en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un autre liquide appelé solvant qui va extraire préférentiellement un ou plusieurs des solutés pour donner naissance à la phase extrait [1].

Cette méthode est, en général, plus économique que les procédés purement chimiques qui nécessitent souvent des produits coûteux. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à des très nombreuses substances. En outre ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement des quantités importantes de substance, que pour celui de traces infimes [3-4].

L'un des principaux objectifs de ce mémoire se situent dans ce cadre. Ainsi, nous nous proposons de faire l'extraction par l'acide phosphorique et le TBP.

# *Partie théorique*

**I.1 Introduction :**

L'extraction liquide – liquide est une technique qui permet d'extraire une ou plusieurs espèces chimiques, d'une phase aqueuse vers une phase organique. La phase organique est constituée par un agent complexant ou une molécule extractante spécifique, dissoute dans un diluant.

L'extraction liquide - liquide a connu au cours de la seconde moitié du XXème un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ses applications touchent des domaines variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie, le traitement des effluents industriels,... [5].

Elle permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (jus de lixiviation, effluents industriels, ...). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles.

**I.2 Définition :****I.2.1 Extraction :**

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation qui a connu un grand développement en particulier dans les industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques. Elle est basée sur le principe de transfert de matière d'une ou plusieurs espèces métalliques dites « soluté » entre deux phases liquides non miscibles.

**Le système comprend:**

1- Une solution aqueuse de cations métalliques qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libre, de composés chargés ou de complexes neutres.

2- Une phase organique constituée par un extractant ou un extractant dissous dans un diluant. Pour réaliser cette extraction liquide-liquide deux opérations distinctes doivent être effectuées

- Le mélange intime de deux phases par brassage (agitation).
- La séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles.

A l'équilibre, la phase aqueuse est dite « raffinat » et la phase organique « extrait ».

### **1.2.2 Désextraction :**

Opération consistant à faire ressortir le ou les solutés de l'extrait. Le plus souvent, il s'agit d'un transfert vers une 3ème phase de même nature que la phase d'alimentation, sans pour autant lui être identique.

### **1.2.3 Solvant :**

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté Métallique soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

### **1.2.4 Extractant :**

L'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique. Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont qu'il est [6-7]:

- Relativement pas cher,
- Présente une faible solubilité dans la phase aqueuse,
- Ne forme pas d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse,
- Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu,
- Dispose d'une grande capacité de chargement du métal,
- Sa purification est facile après l'extraction,
- Se caractérise par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

Ce produit inflammable, non volatil et non toxique, est dissous ou dilué dans un hydrocarbure de haute inertie chimique. Ses propriétés physiques sont favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation.

### **I.2.5 Diluant :**

C'est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a un grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique.

Suivant la nature chimique de l'extractant et la composition de la phase aqueuse; les phénomènes d'extractions peuvent être classés en quatre catégories essentielles:

Echange d'anions: extractant basique.

Echange de cations: extractant acide.

Solvation: extractant neutre.

Chélation: agent chélatant.

Toutefois une cinquième catégorie existe, mais elle est peu utilisée dite « extraction par substitution ».

### **I.3 Principe de base de l'extraction liquide – liquide :**

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec la solution aqueuse dans des appareils destinés à mélanger les deux phases « ampoules, colonnes, mélangeurs ». La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifugation (**Figure 1**).

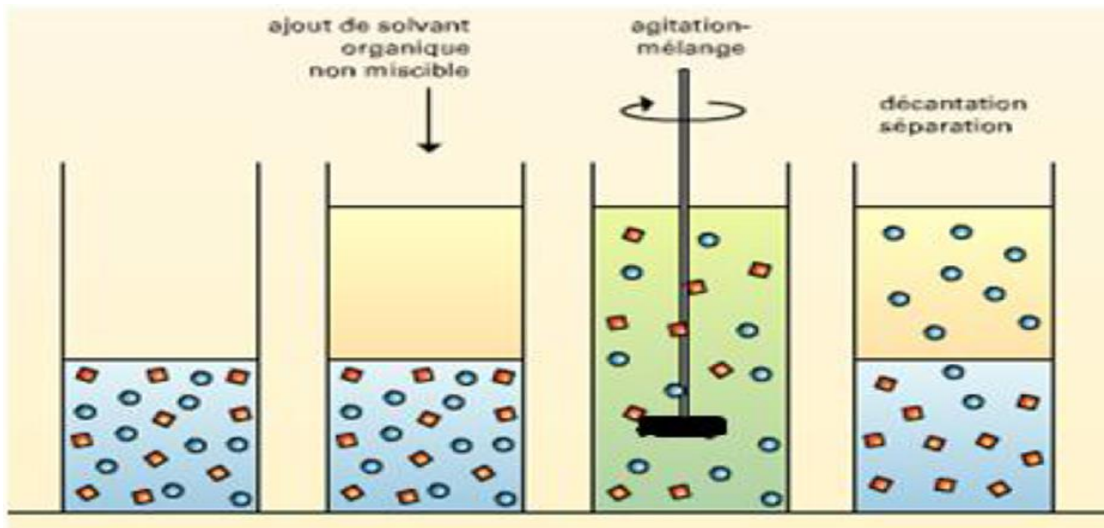
Le passage du soluté dans le solvant organique aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentrations en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux



phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

Les modalités de mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres: température, concentration, pH, oxydoréduction, divers solvants; ce qui explique le grand nombre d'applications de ce procédé [8].

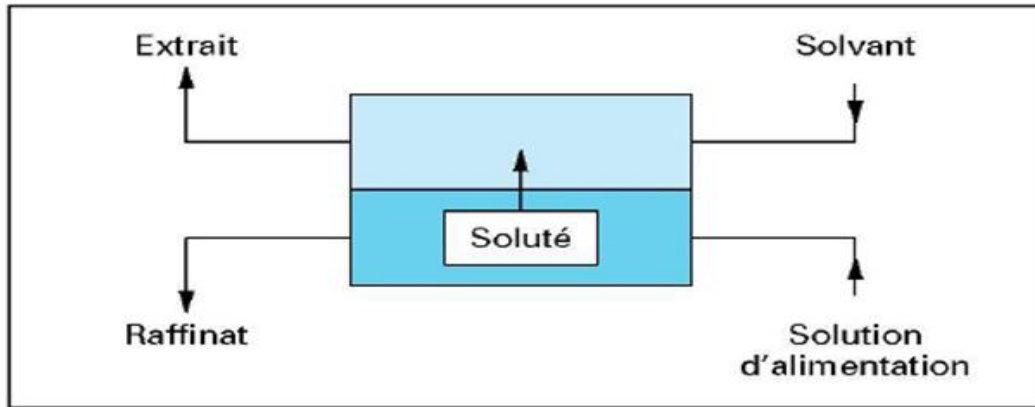


**Figure 1:** Présentation d'une extraction liquide-liquide.

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées:

1 - Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase aqueuse (Solution d'alimentation) au solvant organique (**Figure2**).

2- Une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique, etc.



**Figure 2:** Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.

L'ensemble de ces opérations consiste en un étage d'extraction. Généralement, les opérations précédentes sont complétées par une troisième opération (réextraction ou dés extraction) qui consiste à effectuer une régénération du solvant et de l'extractant afin de les recycler.

#### **I.4 Evaluation du pouvoir d'extraction :**

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce pour un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de partition " P " ou de distribution " E ". Sur le plan pratique, la notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction R

##### **I.4.1. Coefficient de partition :**

Le coefficient de partition " P " est donné par la relation suivante :

$$P = \frac{a_{iaq}}{a_{iorg}} = e^{(\Delta\mu_i/RT)} \quad (1)$$

Où :

$\Delta\mu_i$ : représente l'énergie de transfert du soluté " i " d'une phase à l'autre.

$a_i$ : l'activité de l'espèce i.

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par la relation:

$$a_i = \gamma \cdot X \cdot c_i \quad (2)$$

avec:

$\gamma$ : coefficient d'activité.

$C_i$ : concentration de l'espèce  $i$ .

$$P = \frac{a_{iaq}}{a_{iorg}} = (\gamma_i \cdot c_i)_{aq} / (\gamma_i \cdot c_i)_{org} \quad (3)$$

En solution très diluée, le coefficient d'activité est proche de l'unité et le coefficient de

Partition peut être confondu avec le rapport des concentrations:

$$P = \frac{C_{i\ aq}}{C_{i\ org}} \quad (4)$$

Remarque: si l'élément métallique n'a pas la même forme chimique dans les deux phases, la loi de partition ne s'applique qu'à l'espèce chimique commune aux deux phases.

### **1.4.2 Coefficient de distribution :**

Dans le domaine pratique, on utilise de préférence le coefficient de distribution " D " qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément métallique " M " dans les deux phases:

$$D = C_{M(org)} / C_{M(aq)} = (m_i - m_f) / m_f \cdot V_{aq} / V_{org}. \quad (5)$$

Avec :

$$C_M = \sum n_j C_j \quad (6)$$

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

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

**I.4.3. Rendement :**

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

$$R = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100 \% \quad (7)$$

Soit :

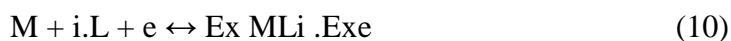
$$R = \frac{CM_{org} \cdot V_{org}}{CM_{aq} \cdot V_{aq} + CM_{org} \cdot V_{org}} * 100 \quad (8)$$

La relation entre D et R est donnée comme suit:

$$D = R / 100 \times (m_i / m_f) (V_{aq} / V_{org}) \quad (9)$$

L'extraction liquide-liquide peut être représentée par un seul équilibre, ne faisant intervenir que les espèces majoritaires [9-10-11].

On la représente d'une façon générale par l'équilibre:



**Remarque:** les symboles surlignés désignent les paramètres ou les espèces chimiques de la phase organique. Cette convention sera constamment utilisée dans ce qui va suivre.

Où:

- M: l'élément métallique étudié en phase aqueuse.
- L: une espèce aqueuse (éventuellement chargée).
- Ex: l'extractant dans la phase organique.

D'où l'équation d'équilibre :

$$\text{Log } E = i \text{ Log } [ L ] + e \text{ Log } [ \text{Ex} ] + \text{Cte} \quad (11)$$

En portant par exemple  $\text{Log } E = f(\text{Log } [\text{Ex}])$ , le coefficient stœchiométrique « e » de l'espèce Ex est déterminé; c'est une méthode employée pour accéder aux mécanismes d'extraction et à la nature des espèces présentes en phase organique.

### **I.5 Différents types d'extraction liquide-liquide :**

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide[12].

#### **I.5.1 Simple équilibre :**

On réalise l'équilibre entre deux phases liquides non miscibles par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une désextraction ou un lavage.

#### **I.5.2 Extraction multiple :**

La réalisation de ce mode d'extraction peut être soit continue soit discontinue.

- a. Extraction discontinue: on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives en utilisant à chaque fois une phase organique neuve.
- b. Extraction continue: elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- c. Extraction chromatographique: la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux.

### **I.6 Classification des systèmes d'extraction :**

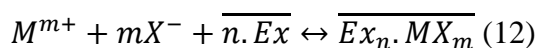
Le mode d'action d'un extractant dépend de ses propriétés chimiques et de la nature des interactions avec le métal à extraire. Il existe quatre modes d'extraction [13-14]:

### I.6.1 Extraction par solvatation :

Un composé organique est dit solvatant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre.

Les composés solvatants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés.

Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante:



Où Ex: le composé organique extractant.

$M^{m+}$ : l'ion métallique à extraire.

$X^{-}$ : l'anion qui lui est associé.

\_\_\_: phase organique Ex: le composé organique extractant.

Le coefficient de distribution du métal « M » s'écrit sous la forme:

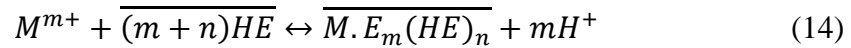
$$\log E = m \log [X^{-}] + e \log [Ex] + Cte \quad (13)$$

L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques à l'équilibre.

### I.6.2 Extraction par échange de cations :

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques.

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



Et la relation suivante en appliquant le logarithme:

$$\text{Log}D = \text{Log}K + (m+n)\overline{\text{Log}HE} + mPH_e \quad (15)$$

Où K est la constante d'équilibre de la réaction d'extraction.

Si on appelle  $\alpha_{MN}$  le coefficient de séparation de deux métaux M et N on aura:

$$\alpha_{MN} = \frac{EM}{EN} \quad (16)$$

D'où :

$$\text{Log} \alpha_{MN} = \text{Log} (K_M/K_N) + (m-n)\text{Log} HE + (m-n) pH \quad (17)$$

Avec : m et n représentant les valences des deux métaux.

Pour  $m = n$ , la séparation ne dépend que des constantes d'équilibre d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait. L'extraction sera d'autant mieux réalisée que le pH sera plus élevé quand m est différent de n.

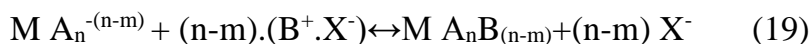
### I.6.3 Extraction par échange d'anions :

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant



Avec :  $n > m$

Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit :



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [15].

### **I.6.4 Extraction par chélation :**

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges; le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination. En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre :



Applications du procédé d'extraction liquide-liquide. Cette technique est efficace et peu coûteuse, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules. Actuellement, ce procédé est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour:

- la séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ;
- la séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques);
- la concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que le cuivre, l'uranium et le vanadium);
- la séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium);
- l'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique);



- Production des radionucléides; un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique sont obtenus par extraction liquide-liquide.

## II.1 Introduction:

Le zinc par ses caractéristiques physiques, chimiques, mécaniques et biologiques est associé à de nombreuses applications industrielles en particulier dans la protection contre la corrosion du fer (galvanisation et protection cathodique), industries chimiques, informatiques...

À l'état naturel, comme tout minerai où le zinc se trouve combiné à d'autres éléments ou groupe d'élément comme le soufre l'oxygène, les carbonates, les silicates,..... Avec lesquels il forme des minerais zincifères de valeur comme:

- La sphalérite (blende ou sulfure de zinc  $[\text{ZnS}]$ );
- La smithsonite (carbonate de zinc  $[\text{ZnCO}_3]$ )
- Willémitte (silicate de zinc  $[\text{Zn}_2\text{SiO}_4]$ )
- Hemimorphite (calamine  $[\text{Zn}_4\text{SiO}_7(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}]$ )
- Zincite (oxyde de zinc  $[\text{ZnO}]$ )
- Franklinite (oxyde mixte de zinc  $[\text{Zn}(\text{FeO}_2)\text{O}_2]$ )
- La marmatite (sulfure de zinc  $[\text{ZnS}]$  contenant une certaine quantité de sulfure de fer  $[\text{FeS}]$ ).

Comme tous les autres métaux, le zinc est un élément naturel de la croûte terrestre. Il est présent en diverses concentrations dans la roche, le sol, l'eau et l'air La blende est la forme de minerai du zinc sulfuré, abondant, et constitue la matière première essentielle. En fait, les métallurgistes désignent par blendes tous les minerais sulfures et donnent le nom de calamines aux autres. La blende est toujours associée à la galène (sulfure de plomb) mais elle contient aussi des inclusions d'autres métaux (Cu, Cd, Ag, Ge, Ba). Le plus souvent, une certaine proportion, jusqu'à 14%, des atomes de zinc est remplacée par le fer. C'est la marmite, qui a de ce fait une teinte plus ou moins foncée [16].

Historiquement le zinc a été découvert de manière relativement tardive comparativement aux autres métaux utilisés tels que le cuivre et l'étain.

C'est en Inde, 1200 ans après Jésus Christ, que l'on a décrit pour la première fois la technique utilisée pour produire du zinc métal. En 1374, on avait commencé à produire

des quantités limitées de zinc à des fins commerciales. On obtenait alors le zinc contenu dans le laiton en traitant le minerai de zinc de façon à produire une vapeur zincifère qui, à température élevée, se combine au cuivre en granules. Aux alentours de 1600 ans après J.-C., les connaissances sur la production du zinc ont été transmises de l'Inde à la Chine pour ensuite être exportées en Europe et l'Afrique [17].

Les premières installations de fusion de zinc à grande échelle exploitée à l'extérieure de l'Asie ont été construites à Bristol, en Angleterre, vers 1743. Puis développée en Europe, plus particulièrement en Belgique et dans certaines régions de l'Europe orientale. Dans la seconde partie du XIXe siècle, d'importantes

Industries du zinc se sont rapidement développées aux Etats-Unis, en Allemagne et en Afrique

Particulièrement en Algérie (Afrique de nord) et en Afrique de sud.

## **II.2 Traitements préliminaires et Enrichissement du minerai de zinc:**

Après extraction du minerai, celui-ci subit un traitement physique consistant à éliminer une grande partie de la gangue. Dans le cas des minerais sulfurés, une flottation est généralement effectuée. La flottation consiste à séparer d'une part les parties valorisables d'un minerai et d'autre part la gangue, en jouant sur leurs propriétés de surface et plus particulièrement sur le caractère hydrophobe ou hydrophile (mouillant) de celles-ci.

Avant de pouvoir séparer les constituants du minerai, les particules valorisables sont libérer par broyage est sera d'autant plus poussé que, par exemple les sulfures métalliques à récupérer, seront disséminés dans le minerai sous forme de fines particules. Ainsi, les blocs de quelques m<sup>3</sup> extraits de la mine seront broyés jusqu'à atteindre de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres [18].

La flottation est réalisée dans des cuves dans les quelles le minerai broyé est mis en suspension aqueuse. Des ajouts éventuels sont effectués pour ajuster le pH, modifier les propriétés de surface des particules à l'aide de collecteurs, former des mousses stables. D'autres ajouts permettent de moduler l'action des agents collecteurs :

Des déprimants augmentent le mouillage, des activant annihilent les effets des déprimants. Par ailleurs, une arrivée d'air permet de former des bulles qui entraînent en surface les

éléments valorisables qui se retrouvent dans les "mousses". Ces dernières, après séchage, donnent des concentrés.

Il est également possible de séparer sélectivement divers sulfures métalliques d'une part de la gangue et d'autre part entre eux. Après flottation les concentrés contiennent de 40 à 60 % de Zn sous forme ZnS.

Lors de la flottation le zinc n'est pas transformé chimiquement, il reste sous forme de sulfure de zinc [19].

### **II.3 Propriétés physico-chimiques du zinc:**

Le zinc est caractérisé par ses propriétés physiques, chimiques, mécaniques et biologiques.

#### **II.3.1 Propriétés physiques:**

Le zinc est un métal blanc, légèrement bleuâtre et brillant, à texture hexagonale, et à cassure cristalline lamellaire. Il est cassant à la température ordinaire [20].

Ses principales caractéristiques sont les suivantes:

- ✓ Le numéro atomique  $Z=30$ ;
- ✓ Configuration électronique de l'état fondamental est:  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}$ ;
- ✓ Masse atomique moyenne ressort à 65.38 g/mol; Il est assez dense: densité 7.133 (masse volumique 7133 kg/m<sup>3</sup>)
- ✓ Les températures de fusion et d'ébullition du zinc sont remarquablement basse pour un métal: point de fusion...419.5°C (692.7 K) et le point d'ébullition...907°C (1180K).
- ✓ Le zinc métallique se cristallise dans le système hexagonal compact ;
- ✓ Le zinc a des isotopes de  $^{60}\text{Zn}$  à  $^{73}\text{Zn}$ . mais, il présente cinq isotopes stables:

$^{64}\text{Zn}$  (48.9%),  $^{66}\text{Zn}$  (27.8%),  $^{67}\text{Zn}$  (4.1%),  $^{68}\text{Zn}$  (18.6%),  $^{70}\text{Zn}$  (0.5%).

- ✓ Voici quelques autres propriétés du zinc:
- ✓ Son rayon atomique est de 1.35 Å°.
- ✓ Son rayon ionique est de 0.83 Å°.
- ✓ Sa conductibilité thermique est : 113 w/mK

### **II.3.2 Propriétés mécaniques :**

Le zinc est malléable et peut être laminé, suivant sa composition, entre 100 et 200°C. Il devient cassant à une température supérieure. Cependant, vers 50°C, il est relativement souple et peut être embouti. Il est peu ductile, mais on arrive à l'étirer en fils vers 50°C : ces fils servent à la métallisation au pistolet ou, après retréfilage, sont mêlés à l'amiante pour la fabrication du ferrodo. La densité du zinc s'élève par martelage ou laminage jusqu'à 7.25. Sa résistance à la traction pour la qualité ordinaire 97.75 % est de 16 à 20 kg/mm<sup>2</sup> avec un allongement de 25 à 40 % .plus le métal est pur, moindre sa résistance à la traction et plus élevé l'allongement. Ainsi, pour le zinc à 99%, la résistance descend à 12 kg et l'allongement s'accroît jusqu'à 50% [20].

Il est malléable entre 100 et 150°C et devient cassant au dessus de 200°C ainsi qu'au dessous de 5°C. Généralement caractérisé par une faible dureté et une ténacité médiocre.

### **II.3.3 Propriétés chimiques:**

Le zinc est un métal bivalent, à caractère amphotère et réducteur, il se dissout dans les acides, avec dégagement d'hydrogène, et dans les bases fortes.

Dans l'air sec, il est inaltérable et ne s'oxyde pas. A l'air humide, il se recouvre d'une mince couche d'hydrocarbonate de zinc qui préserve le reste du métal de l'oxydation. Ce sel est insoluble et protège le zinc, ce qui explique l'utilisation de celui-ci dans le bâtiment. Le zinc est insensible à la plupart des substances organiques [20].

Au point de vue électrochimique, le zinc est un réducteur vis-à-vis de la plupart des métaux sauf de l'aluminium et le magnésium. Son potentiel normal par rapport à l'électrode à l'hydrogène est -0.76V:

Par rapport au fer, il présente un potentiel normal inférieur de 0.32 V, d'où ces emplois pour la protection des métaux ferreux contre la corrosion.

Les acides minéraux attaquent presque tous le zinc. La vitesse de la réaction dépend de son degré de pureté, de la nature des impuretés qu'il contient et de l'état de sa surface. Les objets en zinc pur, à surface polie, résistent plus longtemps que ceux en zinc ordinaire à la corrosion par les acides. L'action des acides gras et organiques est beaucoup plus faible,

suffisante toutefois pour nécessiter certaine précaution de protection. Le zinc est dissous par les bases fortes pour donner des zincates tels que  $ZnONa_2O$ .

Les solutions de sels de métaux lourds (Pb, Cd, Cu) et précieux (Au, Ag) sont décomposées par le zinc. Cette action de précipitation le fait

Utiliser dans la métallurgie des métaux précieux. Il est employé également pour la désargentassions du plomb.

Le zinc est insoluble à la plupart des substances organiques, telles que les hydrocarbures, les éthers, les cires, les goudrons, les huiles lourdes, l'essence de térébenthine, le tétrachlorure de carbone, le trichloréthylène, l'alcool pur à condition que ces produits soient exempts d'acidité et d'humidité.

Dans ses rapports avec les matériaux de construction, il est indispensable de savoir que le zinc se corrode lentement au contact du plâtre maintenu à l'état humide. La corrosion est même rapide si la pièce de zinc est reliée au plâtre par une pièce en fer ou en cuivre. Cette corrosion de nature électrochimique est due à un effet de pile. On l'évite par la pose de colliers qu'éloignent les tuyaux en zinc des murs, ou par l'interposition d'une matière inerte isolante entre les deux métaux [21].

#### **a) Action des halogènes:**

A froid et en absence d'humidité, les halogènes réagissent peu, et de moins en moins en allant du fluor à l'iode. En présence d'humidité, l'action est un peu plus rapide [22].

#### **b) Action des acides:**

En milieu non oxydant, les acides attaquent le zinc à une vitesse qui dépend de la pureté du métal, certaines impuretés, comme le plomb, le cadmium, le mercure, l'indium, jouent un rôle d'inhibiteur. D'autre comme le fer, le cobalt, le nickel, provoquent une accélération de l'attaque. L'acide nitrique attaque le zinc quelle que soit la pureté [22].

#### **b) Action des bases:**

Les solutions alcalines dissolvent le zinc avec la formation de zincate et dégagement d'hydrogène. En solution suffisamment diluée (pH inférieur à 12), le zinc n'est pratiquement pas attaqué [22].

### **II.3.4 Propriétés biologiques:**

Le zinc fait aussi parti des éléments nécessaires à la vie en quantité réduite mais non nulle. L'organisme renferme presque autant de zinc que de fer, localisé dans les cellules. Les yeux, en particulier, en contiennent.

Une très grande quantité: Il entre en particulier dans la composition de nombreuses enzymes indispensables au métabolisme humain. Le zinc biologique est fourni par alimentation, mais peut être médicalement prescrit-en.

Cas de carence. La quantité nécessaire à un être humain en bonne santé est de 0.3 mg de zinc par jour et par kilogramme de l'individu sa déficience entraîne le nanisme, phénomène de vieillissement...

Le zinc est peu toxique; aussi la concentration limite d'une eau potable est fixée légalement à 5mg/l. plus gênantes, les poussières d'oxyde de zinc produites dans les installations industrielles, de ce fait, le taux maximum ne doit pas dépasser la concentration de 5mg/m<sup>3</sup> dans les lieux de son traitement. Cependant, les polluants secondaires de l'industrie du zinc (As, Cd, Mr, pb, dioxyde de soufre) sont à priori nettement plus dangereux que le zinc lui-même [23].

Le zinc existe normalement dans les tissus végétaux et dans certains organes de l'homme et des animaux; il parait même indispensable au bon fonctionnement de ces organes. L'innocuité des composés insolubles de zinc (oxyde, sulfure) est absolue.

L'effet curatif, rapide et énergique des pommades à l'oxyde de zinc, sur les affections dermiques est bien connu, ainsi que leur pouvoir cicatrisant et désinfectant sur les plaies ouvertes. Les sulfates et chlorures sont solubles dans l'eau. Ils ont une saveur désagréable, mais leur toxicité, même à dose massive, n'a jamais été nettement établie.

La teneur en plomb à partir de laquelle on admet généralement que l'eau peut devenir nocive est de l'ordre de 0.5 mg/l, tandis que l'on cite pour le cas du zinc l'absence d'effets nocifs même lorsque sa teneur dans l'eau constamment utilisée atteint 25 mg /l.

Il est important de noter que l'emploi du zinc fin électro exempt d'impuretés telles que Pb, Cu, As, pouvant former avec le zinc des sels complexes toxiques, présente une garantie sérieuse. Il à été constaté récemment que, parmi les métaux usuels (Fe,

pb, Ag, Au, Al, Ni, Sn), c'est le zinc qui présente la plus grande action bactéricide, vis – avis des bactéries les plus communes, telles que le colibacille, le bacille thyphique ou paratyphique, le staphylocoque, etc.

La médecine moderne utilise aussi le zinc au nombre de ses oligo-éléments [24].



### **III.1 Introduction :**

Les organophosphorés sont les extractants sélectifs de métaux à l'échelle industrielle qui connaissent aujourd'hui un développement spectaculaire [25-26].

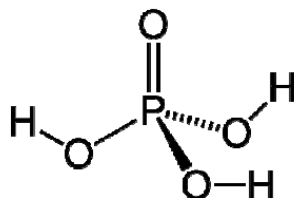
Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent par échange cationique (cas des extractants acides), possèdent de très intéressantes propriétés physiques et chimiques et une grande stabilité thermique [27].

Dans cette thèse, on s'intéresse à l'application de l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) seul, puis combiné au TBP.

### **III.2 Revue sur l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) :**

#### **III.2.1 Introduction :**

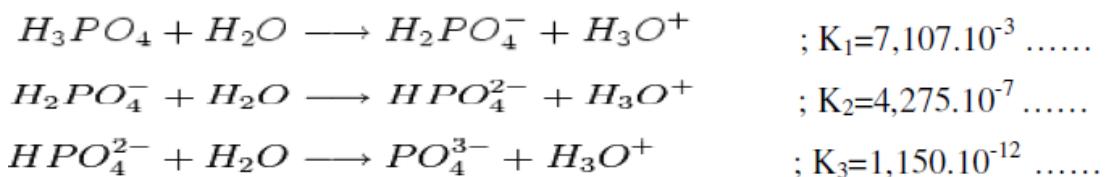
L'acide phosphorique (Figure I.1) pur ou phosphate d'hydrogène ou encore acideortho phosphorique est une substance solide blanche. Il contient le phosphore P, qui est un élément nécessaire dans tous les phénomènes de croissance animale ou végétale [28]. Il fond à 42,4°C pour former un liquide incolore visqueux. Il est très soluble dans l'eau [29].



**Figure 3 :** Formule de l'acide phosphorique

**III.2.2 Propriétés de l'acide phosphorique :**

- A l'état pur et anhydre, l'acide phosphorique se présente sous forme d'un produit cristallisé incolore et hygroscopique.
- C'est un triacide capable de céder trois protons H<sup>+</sup> pour former des bases tels que le dihydrogénophosphate, l'hydrogénophosphate, et l'orthophosphate selon les réactions de dissociation suivantes [30]:



Les K's sont les constantes d'équilibres des réactions de dissociation données à 25°C. L'acide phosphorique est ininflammable et non explosible. Par contre, son action sur les métaux s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène qui est, lui, très inflammable et donne avec l'oxygène de l'air un mélange explosif entre 4 et 75 % en volume dans l'air. L'acide phosphorique peut également donner des mélanges inflammables ou explosibles avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium [31].

- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est corrosif vis-à-vis des métaux ferreux, du zinc, de l'aluminium. L'acier inoxydable, le cuivre, le bronze, le laiton résistent bien à l'acide pur, mais sont attaqués par l'acide industriel ou technique. Seuls résistent bien le plomb, le carbone et le graphite, certains élastomères et l'ébonite (température limite : 100 à 110°C)[32].
- Les principales caractéristiques physiques de l'acide phosphorique pur et de certaines solutions commerciales sont les suivantes :

**Tableau 1** : Principales caractéristiques physiques de l'acide phosphorique [33]

Masse molaire	98 g/mol
Point de fusion	42,35°C (pur) 21 °C (a 85%) 17,5°C (a 75%)
Point d'ébullition	213°C (pur) 158°C (a 85%) 135°C (a 75%)
Densité	1,874 (pur) 1,685 (a 85%) 1,574 (a 75%)
Pression de vapeur	4 Pa à 20°C (pur) 200 Pa à 20°C (a 85%) 75 Pa à 20°C (a 75%)

### **III.2.3 Utilisations principales de l'acide phosphorique :**

L'acide phosphorique, principal dérivé actuel de la chimie du phosphore, est un intermédiaire indispensable pour l'élaboration de plusieurs produits notamment [34-35].

- ✓ La fabrication des engrais et des sels phosphatés notamment avec l'obtention des superphosphates triples et phosphates d'ammonium.
- ✓ L'industrie pharmaceutique; pour la production de certain médicament à base de phosphate.
- ✓ La production des tripolyphosphates de sodium qui est la matière première pour la production des détergents.
- ✓ L'industrie textile et papeterie.
- ✓ Traitement de surfaces métalliques telles que le décapage, polissage, antirouille.
- ✓ Traitement des eaux usées.
- ✓ Il est aussi utilisé dans les industries alimentaires, les cosmétiques et les peintures.

**III.2.4 Toxicité de l'acide phosphorique :**

L'acide phosphorique est corrosif pour les yeux, la peau et les voies respiratoires et corrosif par ingestion. Les risques pour l'homme et l'environnement sont donc surtout du sa caractère corrosif de l'acide phosphorique

En cas de contact. Les solutions concentrées d'acide phosphorique sont responsables de lésions sévères des tissus. Les solutions diluées ne sont que modérément irritantes, un contact répété ou prolongé avec la peau peut causer une dermatite. Lors d'une combustion, il se forme des fumées toxiques comprenant des oxydes

Phosphoreux. La substance se décompose au contact d'alcools, d'aldéhydes, de cyanures, dicétones, de phénols, d'esters, de sulfures, de substances organiques halogénées, produisant des fumées toxiques [36].

**III.2.5 Risque d'incendie et d'explosion :**

L'acide phosphorique est non inflammable et non explosible. Par contre, son action sur les métaux s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène qui est, lui, très inflammable et donne avec l'oxygène de l'air un mélange explosif entre 4 et 75 % en volume dans l'air. Il peut également donner des mélanges inflammables pouvant causer des explosions avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium.

**III.2.6 Corrosion :**

L'acide phosphorique est corrosif vis-à-vis des métaux ferreux, du zinc, de l'aluminium. L'acier inoxydable, le cuivre, le bronze, le laiton résistent bien à l'acide pur, mais à un degré moindre par rapport à l'acide industriel, contrairement au plomb, au carbone, graphite, certains élastomères et à l'ébonite, qui sont beaucoup mieux résistants à température limite de 100 à 110°C.

**III.2.7 Procédés de fabrication de l'acide phosphorique :**

L'acide phosphorique est produit de deux manières [35]:

- ✓ Par voie sèche.
- ✓ Par voie humide, il s'agit d'une mise en solution de minerais de phosphates

✓ par de l'acide suffisamment fort, c'est le procédé le plus utilisé.

### **III.3 Revue sur le Tributylphosphate TBP :**

#### **III.3.1 Généralité :**

Le Tributylphosphate est un agent extractant de métaux, particulièrement, très utilisé dans les procédés de séparation et de purification de l'uranium, du plutonium, d'autres actinides et des lanthanides. Le pouvoir d'extraction du TBP pour les actinides a été déjà découvert depuis 1944 par les chercheurs du projet War Time Manhattan (U.S.A.). Durant les années 50, plusieurs procédés utilisant le TBP comme agent extractant ont vu le jour dans plusieurs pays industrialisés, notamment les U.S.A., le Royaume Uni et la France. Le TBP est également utilisé dans le domaine médical comme agent conservant de certains vaccins, dans les tests

Servant à la détermination des effets de défoliation, de dessiccation et de décoloration du bois des plantations tropicales. C'est aussi un produit ignifuge, stable à la lumière et un anti-moussant efficace, utilisé pour doper les lubrifiants [37-38].

Le TBP occupe une position unique parmi les extractants de métaux. Tous les grands procédés et la plupart des petits procédés de recyclage du combustible nucléaire usé l'emploient dans la séparation des produits de fission de l'uranium et du plutonium, aussi bien que dans la purification de ces derniers [39].

De même il est utilisé beaucoup, dans le recyclage du combustible contenant le thorium. Il existe plusieurs applications du TBP dans les domaines suivant :

1. La production de l'uranium de degré nucléaire.
2. La séparation des fractions actinide/lanthanide à partir de recyclage des déchets. En dehors du domaine nucléaire, le TBP est utilisé en chimie minérale dans:
  - La séparation individuelle des terres rares.
  - La séparation du zirconium et de l'hafnium.

L'élimination du fer des solutions chlorées de cuivre, nickel et de cobalt.

**III.3.2- Propriétés physico-chimiques :**

Le TBP est un liquide incolore, d'aspect huileux, soluble dans l'alcool, l'éther, le toluène, sulfure de carbone, miscible avec la majorité des solvants organiques. Le pouvoir extractant du TBP est dû principalement au groupement phosphoryle [40].

Le TBP est considéré comme toxique car 5 ppm, peuvent entraîner des irritations des yeux et des membranes de la muqueuse [41-42-43].

Le TBP est un composé qui se dégrade par chauffage et sous l'action de certaines substances comme les acides et le  $\text{POCl}_3$ . Il est stable pour des températures inférieures à  $100^\circ\text{C}$ . Il se décompose thermiquement en formant 1,2 % d'acide ortho phosphorique pendant 70 heures à  $178^\circ\text{C}$  et 8,4 % en 2 heures à  $240^\circ\text{C}$ . La pyrolyse du TBP a lieu aux environs de  $300-350^\circ\text{C}$ ; elle engendre la décomposition du TBP en composés acides du phosphore et en hydrocarbures non saturés (oléfines) [44-45].

Le TBP est très peu miscible à l'eau et ne réagit pas avec l'acide nitrique concentré. D'autres propriétés physiques du TBP sont présentées dans le **tableau 2** [49].

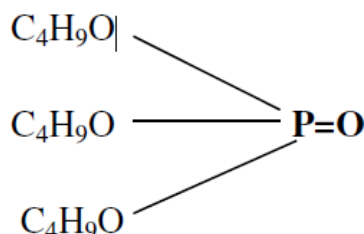
Propriétés	Conditions	Valeurs
Pression de vapeurs (atm)	$114^\circ\text{C}$	0.8
Température de fusion	-	$-80^\circ\text{C}$
Densité	-	$d = 0,9982(1,96 \cdot 10^{-t} + 2,8 \cdot 10^{-6} t^2)$
Coeff. d'exp. thermique	$20^\circ\text{C}$	0,00093
Indice de réfraction de la raie D du sodium	$25^\circ\text{C}$	1,42496
Tension de surface (dyne $\text{cm}^{-2}$ )	$20^\circ\text{C}$	1,42256
Chaleur de vaporisation (Kcal/mol)	$40^\circ\text{C}$	27,55
Chaleur de formation (Kcal/mol)	$60^\circ\text{C}$	25,95
Chaleur de combustion a	Tebb	24,44

## CHAPITRE III : A perçue sur les extractants organophosphorés

pression constante	25°C	14,680
Constante diélectrique		-384,6
Azéotrope aqueux		7,959
Point d'éclair	30°C	0,06%masse

La solubilité du TBP dans les solutions aqueuses est déterminée par la technique des traceurs. Dans les solutions aqueuses de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HN<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, la solubilité dépend des concentrations [46].

La formule chimique brute du TBP est C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>P, semi-développée (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>3</sub>PO et la forme développée est :



**Figure4** : Formule brute du TBP.

La double liaison entre le phosphore et le quatrième oxygène est très délocalisée et très déplacée vers l'oxygène qui manifeste un caractère plus électronégatif [47].

### III.3.3 Application :

Le domaine d'utilisation privilégié du TBP reste celui de l'extraction des métaux et en particulier de l'uranium à partir des solutions de lixiviation du minerai contenant cet élément. Les avantages que présente le TBP font que cette substance soit préférée à d'autres dans de nombreux procédés. Parmi ces avantages on peut citer :

- Bonnes propriétés physiques (densité, viscosité, point éclair).
- Stabilité acceptable à l'acide nitrique.
- Pouvoir extractant convenable.
- L'utilisation de sels neutres n'est pas nécessaire.
- Bonne décontamination des produits de fission.

### **CHAPITRE III : A perçue sur les extractants organophosphorés**

---

- dans des conditions plus sévères (échelle industrielle):

- A. La précipitation est évitée.
- B. Les procédés ne nécessitent pas de grandes quantités de liquides.
- C. La corrosion est minimisée.
- D. La dégradation des solvants est minimisée.

Evidemment, ces derniers avantages sont étroitement liés à certaines contraintes technologiques, telles le pH, la concentration des solutions traitées etc...C'est ce qui détermine dans la plupart des cas certains inconvénients dans l'utilisation du TBP:

- 1- La décontamination n'est pas parfaite pour l'obtention de l'uranium et du plutonium de haute pureté.
- 2- Le TBP et ses diluants sont souvent soumis à une radiolyse et une dégradation chimique.

L'état des connaissances actuelles sur le TBP permettent de conférer au TBP une place qui ne pourrait être contestée par aucun autre agent extractant. Pour récapituler, il est relativement aisé de mettre en relief les principaux domaines d'application du TBP. Outre l'extraction et la purification d'éléments tels l'U, le Pu, le Th, les actinides et les terres rares, l'extraction des acides minéraux occupe une place non négligeable. De plus le TBP est souvent employé en spectroscopie comme agent complexant et dans le domaine médical comme agent conservant de certains vaccins. Il est également utilisé dans les tests servant dans la détermination des effets de défoliation, de dessiccation et de décoloration du bois des plantations tropicales. Parmi une série de composés, une efficacité maximale a été attribuée au TBP. D'autres utilisations pratiques lui confèrent le rôle de solvant pour certaines huiles. Par ailleurs, il est intéressant de noter que le TBP est ignifuge, stable à la lumière et que c'est un anti-moussant efficace utilisé pour doper les lubrifiants.



**IV Le diluant utilisé dans notre étude c'est le Chloroforme :****IV.1 Introduction :**

Le chloroforme est également connu comme le trichlorométhane ou méthyle tri chloride. C'est un liquide incolore, d'une agréable odeur non irritant et un goût légèrement sucré. La plupart du chloroforme dans l'environnement provient de l'industrie. Il ne brûle quand il atteint des températures très élevées. Le chloroforme a été l'un des anesthésiques inhalés premier à être utilisé pendant la chirurgie, mais elle n'est pas utilisée pour l'anesthésie aujourd'hui. Presque tous les chloroformes réalisés dans les États-Unis sont aujourd'hui utilisés pour fabriquer d'autres produits chimiques, mais certains sont vendues ou échangées à d'autres pays. Nous importons également chloroforme. Chloroforme pénètre dans l'environnement des entreprises chimiques et les papeteries. On le trouve aussi dans les eaux usées des usines de traitement des eaux usées et l'eau potable à laquelle le chlore a été ajouté. Le chlore est ajouté à l'eau potable et la plupart des eaux usées de nombreux pour détruire les bactéries. De petites quantités de chloroforme sont formées en tant que produit non désirées au cours du processus d'ajout de chlore à l'eau. Le chloroforme peut entrer l'air directement depuis les usines qui font ou qui l'utilisent et par évaporation de l'eau et du sol qui en contiennent. Il peut pénétrer dans l'eau et le sol lorsque les eaux usées qui contiennent du chlore sont libérées dans l'eau ou le sol. Il peut pénétrer dans l'eau et le sol de déversements et de fuites de sites de stockage et des déchets. Il ya plusieurs façons pour le chloroforme à pénétrer dans l'environnement, les montants si petit de celui-ci sont susceptibles de se trouver un peu partout [48].

**IV.2 Propriétés physico-chimiques :**

Le chloroforme est très peu soluble dans l'eau et miscible dans la plupart des solvants organiques. Il dissout un grand nombre de substances telles que les graisses, les huiles, les résines... Il peut se décomposer en donnant du phosgène, du chlore, de l'acide chlorhydrique, de l'anhydride carbonique et de l'eau sous l'action de la chaleur ou d'une flamme, ainsi que lorsqu'il est en présence d'un oxydant puissant.

**IV.3 Données cinétiques principales :**

Produit volatil, le chloroforme pénètre dans l'organisme par voie respiratoire. Il diffuse rapidement dans l'organisme et se fixe sur les tissus particulièrement riches en graisses. Le

chloroforme est éliminé dans sa majeure partie sous forme inchangée ou sous forme de gaz carbonique par voie pulmonaire.

#### **IV.4 Toxicité :**

Organes cibles : système nerveux central, foie, cœur, rein.

##### **Toxicité aiguë :**

L'inhalation massive de chloroforme se traduit par un effet narcotique avec dépression du système nerveux central, parfois précédé d'une phase d'ébriété et d'excitation. Comme le chloroforme sensibilise l'action du cœur à l'épinéphrine, il peut entraîner une fibrillation ventriculaire. Une atteinte cytolytique hépatique est possible. L'action du chloroforme est potentialisée par l'alcool éthylique, le phénobarbital, l'alcool isopropylique et l'acétone. En cas de contact, le chloroforme peut provoquer une irritation cutanée ou oculaire.

##### **Toxicité chronique :**

On peut observer lors d'une manipulation répétée des troubles nerveux mineurs (céphalées, vertiges) pouvant aller progressivement vers l'aggravation et entraîner des troubles de l'équilibre, un syndrome cérébelleux, des troubles psychiatriques. L'exposition professionnelle peut également entraîner des signes irritatifs (peau et muqueuses) ainsi que des anomalies hépatiques. Sur le plan de la cancérogénicité, le trichlorométhane est classé dans la catégorie 3 par l'union européenne et 2B par le CIRC. Par ailleurs, il semble être tératogène chez l'animal.

# *Partie expérimentale*

**I. Introduction :**

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées concernant l'étude de l'extraction liquide-liquide du zinc (II) par un mélange d'extractants TBP et  $H_3PO_4$ .

En premier lieu, nous avons réalisé la courbe d'étalonnage qui est nécessaire pour l'exploitation des résultats du dosage obtenus et puis une étude cinétique afin de déterminer le temps d'équilibre de l'extraction.

Par la suite, nous avons étudié l'effet du pH initial de la phase aqueuse sur le rendement en réalisant des opérations d'extraction à différentes valeurs de  $pH_i$  et en maintenant les valeurs des autres paramètres constantes.

Dans le but de trouver le rapport volumique favorisant le procédé de l'extraction qu'on maintiendra constant pour la suite des expériences, nous avons réalisé des extractions pour différentes valeurs de rapport volumique  $V_{aq}/V_{org}$  en maintenant les valeurs des autres paramètres constantes.

Les opérations de l'extraction du zinc (II), à partir d'une solution aqueuse de  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  par le mélange (TBP+ $H_3PO_4$ ) dilué dans le chloroforme, ont été réalisées dans le but de trouver les meilleures conditions favorisant le processus.

Pour cela nous avons réalisé les extractions correspondantes à l'étude des effets des paramètres suivants sur le rendement de l'extraction du zinc (II) :

\* La concentration initiale du Zn(II) [0.005M-0.001M].

\* La concentration du sel  $CH_3COONa$  utilisé comme ajout dans la phase aqueuse

Domaine d'étude [0.01M-0.1M].

\* Le pH initial de la solution aqueuse de Zn(II) (3-5).

\* Le rapport volumique  $v_{aq}/v_{org}$  (1,2, 3,4).

## I.2 Réactifs utilisés :

- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
- Ethylène diamine tétra acétique disodique  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  symbolisé par « EDTA ».
- Acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
- Tributylphosphate « TBP ».
- Chloroforme.
- Sel d'acétate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

## I.3 Méthode de dosage :

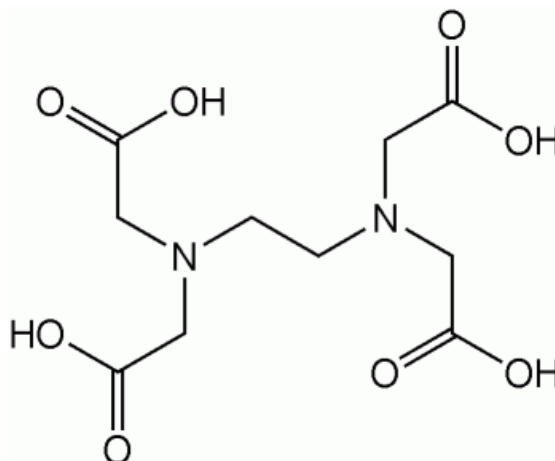
### I.3.1 principe :

Les titrages complexométriques sont des méthodes titrimétriques basées sur la formation de complexes. Ces complexes sont constitués d'un ion central et divers ions ou molécules appelés ligands ou coordinats [49].

Les ligands couramment utilisés pour effectuer le dosage des cations, doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaison avec l'ion central [50-51].

La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs, notamment : la nature du métal central et du ligand et de la composition du milieu (pH, solvant, ions étrangers, etc.....).

Les acides amino-carboxyliques sont d'excellents agents complexants, le plus utilisé d'entre eux est l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) représenté par  $\gamma$  (forme anionique  $\gamma^{4-}$ ).



**Figure 5** : Structure d'EDTA

Cette molécule possède six sites potentiels de liaison avec un ion métallique : les quatre groupements carboxyliques et deux groupements amines. L'EDTA est donc un ligand hexavalent[52].

### **I.3.2 Propriétés des dosages complexométriques :**

La formation de complexes avec l'EDTA<sup>4-</sup> (avec quelque autres ligands polydentés) peut être utilisée pour le dosage des cations métalliques. Les décisives sont [53].

Les propriétés décisives sont [53] :

- Les complexes  $[M(EDTA)]^{(n-4)}$  sont très stables , l'équilibre est déplacé à presque 100% du coté des produits.
- Les complexes doivent être labiles et l'équilibre s'établit donc rapidement  $M^{n+} + EDTA^{4-} \longleftrightarrow [M(EDTA)]^{(n-4)}$ .
- La stoechiométrie de tous les complexes est bien définie,  $M^{n+}/EDTA^{4-} = 1/1$ , car le ligand  $EDTA^{4-}$  occupe toutes les places de coordination du métal.
- Des indicateurs sont utilisés pour rendre visible le point d'équivalence. il s'agit de colorants qui forment aussi un complexe avec le cation métallique et qui sont libérés au point d'équivalence.

Le complexe « M-indicateur » a une coloration différente de l'indicateur libre (analogie avec les indicateurs acide/base ou le virage au point d'équivalence est dû à la transformation de « H-indicateur » en « indicateur » [53].

### **Remarque :**

Les pKa du composé  $H_4EDTA$  sont : 2.0, 2.7, 6.2 et 10.2, il y'a donc concurrence entre les  $H_3O^+$  et les ions métalliques  $M^+$  pour se lier au ligand  $EDTA^{4-}$ . par conséquent, la stabilité des complexes  $[M(EDTA)]^{(n-4)+}$  dépend fortement du pH .les dosages complexométriques se font donc dans une solution tamponnée.

## **1.4 Méthode d'expérimentation :**

### **I.4.1 Standarisation de la solution d'EDTA :**

Avant d'effectuer le dosage du zinc (II) par l'EDTA, on prépare une solution d'EDTA à la concentration de 0.01 M.

on met dans un bécher 10 ml de Zn (II) (0.01 M) à laquelle on ajoute 5 ml d'une solution tampon de pH=10 et une petite quantité de l'indicateur coloré Noir d'Eriochrome (NET).

Le mélange est dosé par l'EDTA, le dosage est arrêté lorsqu'on observe le virage de la couleur violette vers le bleu [54].

### **I.4.2 Courbe d'étalonnage :**

Nous avons réalisé par dosage complexométrique la courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du Zinc (II) dans la phase aqueuse après extraction.

Cette méthode consiste à titrer le zinc (II) par l'EDTA disodique. Pour déceler le virage lors du titrage d'une solution aqueuse contenant du Zinc (II), nous avons utilisé comme indicateur coloré le NET.

Pour cela, nous avons préparé des solutions de  $Zn(CH_3COO_2) \cdot 2H_2O$  à différentes concentrations. Pour chaque concentration connue en Zinc (II), nous avons noté le volume d'EDTA correspondant au point du virage.

-On a réalisé le dosage selon le mode opératoire suivant :

Dans un Erlen Meyer on introduit 50 ml de la solution aqueuse à une concentration bien déterminée en zinc (II) on ajoute 5 ml de la solution tampon et quelques grains du NET puis on effectue le dosage goutte à goutte avec la solution d'EDTA (0.01 M) mise dans la burette jusqu'à ce que le mélange change de couleur et passe du violet au bleu [54].

### **I.4.3 Cinétique d'extraction :**

-Une cinétique d'extraction a été effectuée afin de déterminer le temps d'équilibre d'extraction.

#### **Mode opératoire :**

\*les paramètres de la cinétique d'extraction effectuée, sont :

Phase aqueuse :  $[Zn(II)]_i = 0.01 M$ ,  $pH_i = 5.8$ ,  $[H_3PO_4] = 0.01 M$ .

Phase organique : 30 ml de chloroforme (diluant) + 0.031 ml de  $H_3PO_4$  (extractant)

Rapport volumique phase aqueuse/phase organique :  $V_{aq}/V_{org} = 1$

\*L'extraction a été réalisée avec agitation magnétique. Pour toutes les expériences réalisées. Chaque opération a été suivie par une séparation des deux phases (aqueuse et organique) en utilisant une ampoule à décanter.

\*Durant l'opération de l'extraction et dans le but de déterminer le temps d'équilibre, on a effectué des prélèvements de 10 ml à différents moments : 5, 10, 20, 30 minutes.

## *Résultats et discussion*



**I. Introduction :**

Les principaux résultats de l'extraction du zinc(II) à partir d'une solution aqueuse de Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O par un mélange d'extractants (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+TBP) seront présentés puis discutés.

Le dosage du Zinc (II) à été suivi par volumétrie.

Les rendements d'extraction sont calculés en appliquant l'expression suivante :

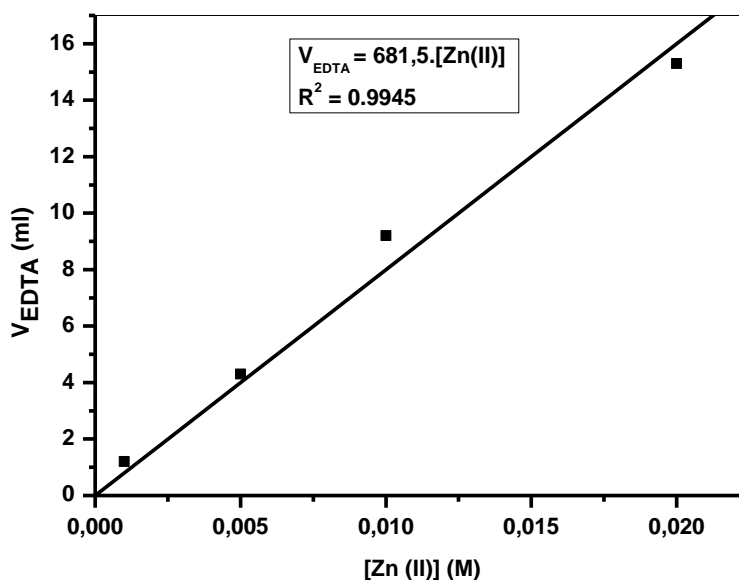
$$R (\%) = \frac{C^0 - C_t}{C_0} * 100 \%$$

**II. Courbe d'étalonnage :**

La courbe d'étalonnage (figure6)réalisée sous les conditions citées dans la partie expérimentale est une droite dans le domaine des concentrations du zinc (II) étudié.

**Tableau 03 :**Volume d'EDTA en fonction de la concentration du Zinc(II) :

C (M)	2.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup>	5.10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>
V (ml)	15.3	9.2	4.3	1.2



**Figure 6 :** Courbe d'étalonnage.

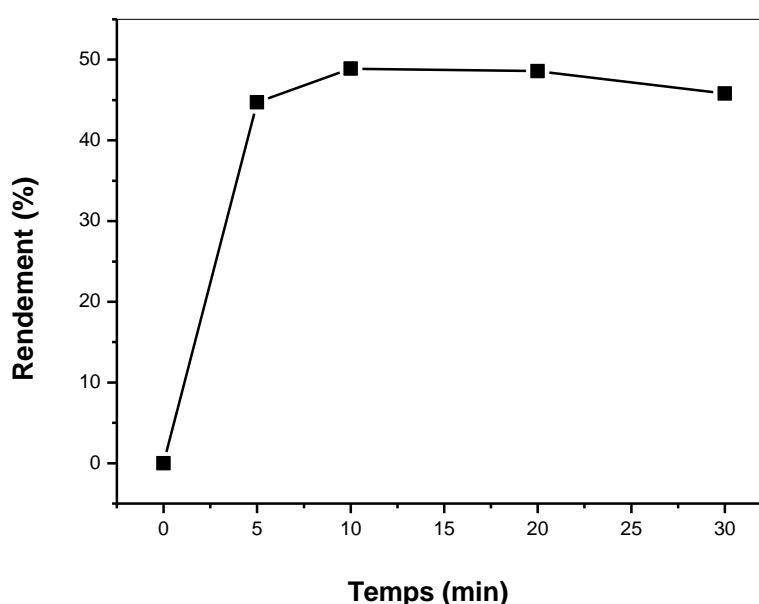
La courbe d'étalonnage obtenue est pratiquement linéaire ( $R^2 = 0,994$ ) sur le domaine de concentration étudié donc on peut utiliser cette méthode pour le dosage du Zn(II).

**III. Etude cinétique d'extraction :**

Les rendements d'extraction calculés à partir des dosages volumétriques effectués sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau 4 :** Variation de rendement en fonction du temps.

Temps (min)	0	5	10	20	30
R %	0	44.7	48.9	48.56	45.8



**Figure 7 :** Cinétique d'extraction de Zn(II),  $pH_i=5.78$ ,  $[Zn(II)]_i=10^{-2}M$ .

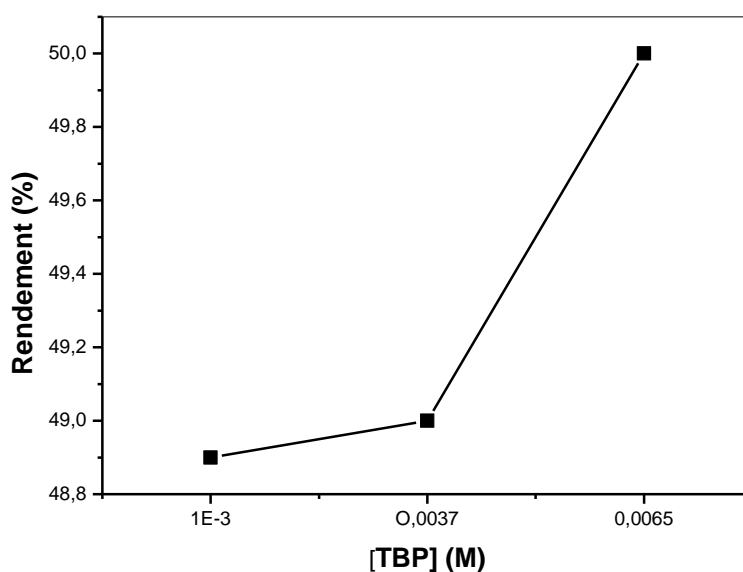
La figure 7 nous permet de remarquer que le maximum de rendement est obtenu après un temps d'agitation égal à 10 min. Ce temps minimal nécessaire pour obtenir un rendement maximal d'extraction est appelé temps d'équilibre.

**VI. Etude de l'effet de la concentration initial du TBP :**

L'étude de l'extraction est réalisée pour des solutions de Zn(II) de  $[Zn(II)]=10^{-2}M$  avec différents concentration du TBP comprise entre  $[10^{-3}, 6,5.10^{-3}]$

**Tableau 5 :** Variation du rendement en fonction du [TBP].

[TBP] (M)	$10^{-3}$	$3,7.10^{-3}$	$6,5. 10^{-3}$
Rendement (%)	48.9	49	50



**Figure 8 :** Effet de concentration initiale du TBP sur le rendement d’extraction.

On constate que le rendement d’extraction augmente relativement avec l’augmentation de la concentration du TBP, l’amélioration du rendement d’extraction n’est pas très significative. Une augmentation de la concentration du TBP de  $10^{-3}M$  à  $6,5.10^{-3}M$  n’a fait augmenter le rendement d’extraction que 1,1% (50-48,9). Ceci justifie le choix d’une concentration en TBP égale à  $3,7.10^{-3}M$  pour le reste des expériences.

### **V. Etude de l’effet de la concentration initiale du Zn(II)**

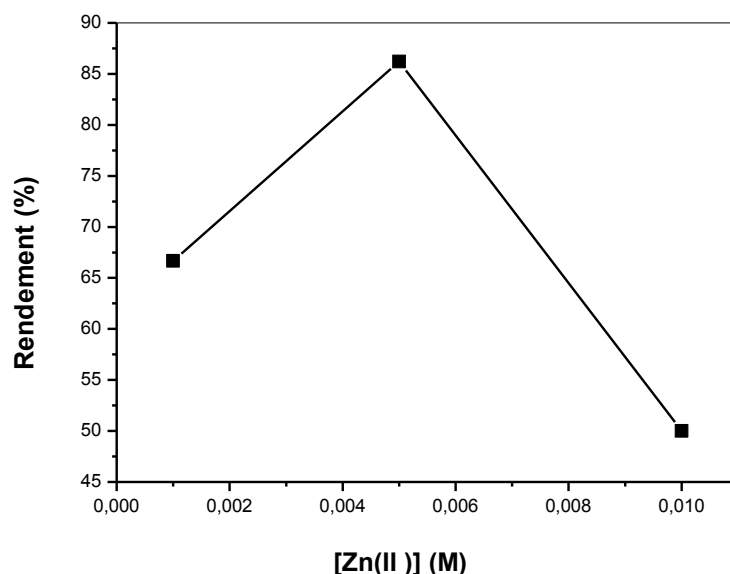
Dans cette étude, on a fait varier la concentration initiale en [Zn(II)] en maintenant les valeurs des autres paramètres opératoires constantes.

[TBP]= $6,5.10^{-3}M$ , [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]= $10^{-2}M$ , pHi=5,8 Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 6 :** Effet de la concentration initiale du Zn(II) sur le rendement d’extraction.

[Zn(II)]i (M)	$10^{-3}$	$5.10^{-3}$	$10^{-2}$
Rendement (%)	66,66	86,21	50

La figure 9 représente la variation du rendement d’extraction en fonction de la concentration initiale du Zn(II).



**Figure 9 :** Effet de la concentration initiale de Zn(II) sur le rendement d'extraction.

Les résultats expérimentaux ont montré que la valeur optimale de la concentration initiale en Zn (II) est de  $5.10^{-3}$  M celle-ci correspond à un rendement d'extraction égal à 86.21 %.

Au-delà de cette concentration, le pouvoir d'extraction de la phase organique diminue il ya même possibilité d'une désextraction suite à une saturation possible de la phase contenant le mélange d'extractants.

Cette concentration initiale en Zn(II) égale  $5.10^{-3}$  M a été choisie et maintenue constante pour le reste des expériences.

#### **VI. Etude de l'effet de pH initial de la solution aqueuse sur le rendement d'extraction :**

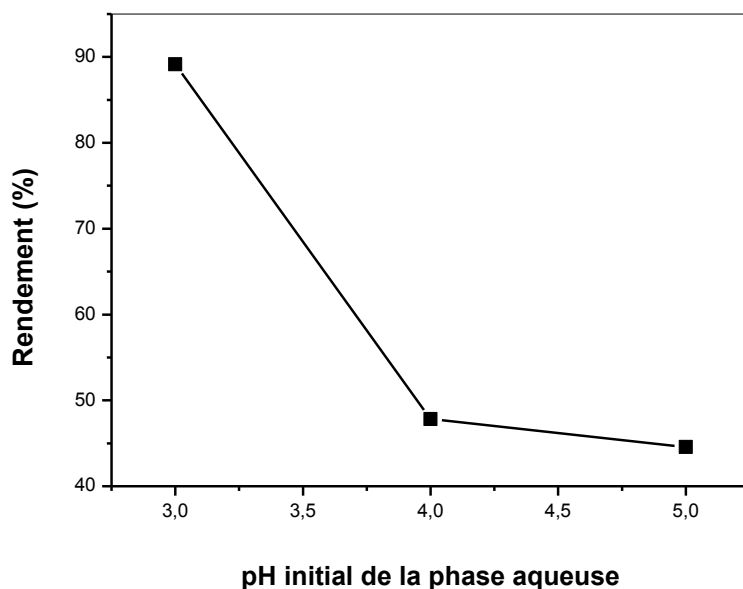
Le  $pH_i$  initial de la phase aqueuse joue un rôle très important dans le système d'extraction. La variation de la valeur du pH initial influe sur la nature et le taux des espèces chimiques formées dans la phase aqueuse et donc sur le rendement d'extraction d'où on peut déduire et identifier les espèces chimiques facilement extraites (section suivante).

Le domaine du pH initial étudié est de [3, 4 et 5]

Les rendements d'extraction calculés à partir des dosages volumétriques effectués sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau 7** : Variation de rendement d'extraction en fonction du pHi.

pHi	3	4	5
R (%)	89.13	51.08	44.56

**Figure 10** : Effet de pHi sur le rendement d'extraction du Zn(II)

$$[\text{TBP}] = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{M}, \quad [\text{H}_3\text{PO}_4] = 10^{-2} \text{M}; \quad [\text{Zn(II)}]_i = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}, \quad V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1.$$

On remarque que le rendement diminue lorsque la valeur du pHi augmente, donc l'extraction est favorisée en milieu acide, ceci peut être expliquée par le fait que les espèces extraites majoritaires sont les ions libres Zn(II).

## **VII. Identification et quantification des espèces chimiques (cas de sans ajout) :**

Afin d'identifier et de quantifier les espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse pour chaque valeur de pH, nous avons utilisé un logiciel CHEAQS (Chemical Equilibrium In aquatic System). Le but de cette étude est de déduire les espèces chimiques extraites majoritaires.

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 8:** Identification des espèces chimiques pour chaque valeur de pH de la phase aqueuse.

Phi	Rendement (%)	Zn(II) libre (%)	[Zn(CH <sub>3</sub> COO)] <sup>+</sup> (%)	[Zn(CH <sub>3</sub> COO)] <sup>2+</sup> (aq) (%)
3	89,13	99,54	0,46	00
4	51,08	96,24	3,75	00
5	44,56	87,06	12,80	0,14

Les valeurs mentionnées dans le tableau ci-dessus montrent que l'effet négatif de l'augmentation du pH initial sur le rendement d'extraction est accompagné par une diminution relative du pourcentage des ions libres de Zn (II) et en même temps par une augmentation relative du pourcentage des espèces chimiques  $[Zn(CH_3COO)]^+$ .

### **VIII. Etude de l'effet du rapport volumique de la solution aqueuse sur le rendement d'extraction :**

L'influence de la variation du rapport volumique des deux phases ( $V_{aq}/V_{org}$ ) sur le rendement d'extraction a été examinée dans le domaine [1-4], et ceci à un pH initial de la phase aqueuse égale à 4,11. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau 7. On constate que le rendement d'extraction décroît lorsque le rapport volumique  $V_{aq}/V_{org}$  augmente ceci est expliqué par le rôle important du pouvoir d'extraction du mélange utilisé TBP+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Un rapport volumique  $V_{aq}/V_{org}$  égal à l'unité (R=64.13) a été choisi pour le reste des expériences.

Les paramètres d'extraction sont :  $[Zn(II)] = 5 \cdot 10^{-3}$  M, Les rendements d'extraction calculés à partir des dosages volumétriques effectués sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau 9 :** Variation de rendement en fonction du rapport volumique.

Vaq/Vorg	4	3	2	1
Rendement(%)	44.56	41.3	43.47	66.66

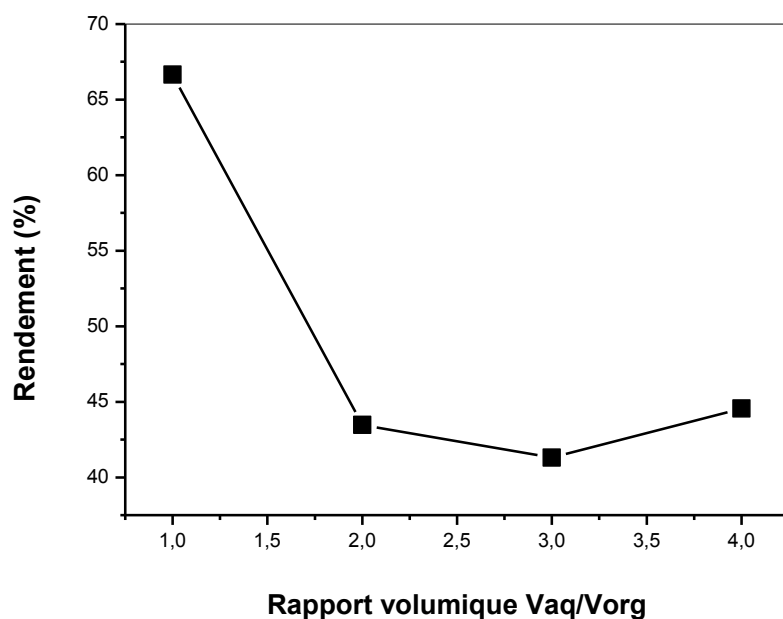


Figure 11: Effet du rapport volumique Vaq / Vorg sur le rendement d'extraction.

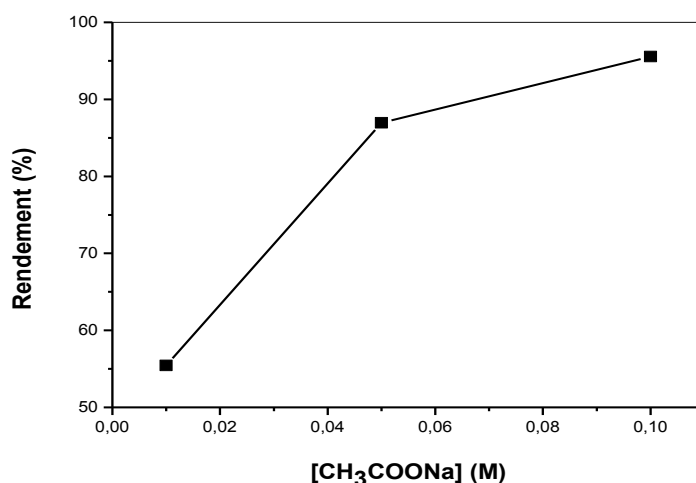
### IX. Effet de l'ajout du sel CH<sub>3</sub>COONa:

Nous avons essayé dans cette étude de voir l'effet de l'ajout du sel CH<sub>3</sub>COONa à différentes concentrations sur le rendement d'extraction du Zn(II).

Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés dans le tableau 9.

Tableau 10 :Effet de la concentration initiale du CH<sub>3</sub>COONa sur le rendement.

[CH <sub>3</sub> COONa] (M)	10 <sup>-2</sup>	5.10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>
Rendement (%)	55.43	86.95	95.56



**Figure 12** : Effet de l'ajout du sel acétate de sodium sur le rendement d'extraction du Zn(II).

$$pH_i = 5,8, [Zn(II)]_i = 5 \cdot 10^{-3} M, [TBP] = 6,5 \cdot 10^{-3} M, [H_3PO_4] = 10^{-2} M$$

Les résultats de la **Figure 11** montrent que l'addition de CH<sub>3</sub>COONa jusqu'à une concentration de 0,1M, dans la phase aqueuse influe d'une manière importante sur le rendement d'extraction du Zn (II) (de 55,43% à 95,56%). La force ionique a un effet positif sur le rendement d'extraction.

### **X. Identification et quantification des espèces chimiques (cas ajout de sel) :**

Afin d'identifier et de quantifier les espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse pour chaque valeur de [CH<sub>3</sub>COONa], nous avons utilisé un logiciel CHEAQS (Chemical Equilibrium In aqatq System). Le but de cette étude est de déduire les espèces chimiques extraites majoritaires.

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 11** : Identification et quantification des espèces chimiques pour chaque valeur de [CH<sub>3</sub>COONa] dans la phase aqueuse.

[CH <sub>3</sub> COONa] M	Rendement(%)	[Zn(II)] libre	[Zn(CH <sub>3</sub> COO)] <sup>+</sup>	[Zn(CH <sub>3</sub> COO)] <sup>2+</sup> (aq)
0.01	55.43	72,39	26,79	0,77
0.05	86.95	51,50	45	3,46
0.1	95.56	39,54	53,48	6,91



Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessus montrent la relation entre la variation des pourcentages des espèces chimiques formées et l'évolution du rendement d'extraction avec la concentration du sel ajouté ;

Les espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse sont : les ions libres de Zn(II),  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$  et  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}$  (aq).

Les espèces chimiques majoritaires favorisant l'extraction sont Zn(II) et  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$

*Conclusion générale*

L'objectif de ce travail a été d'étudier l'extraction liquide-liquide du Zn(II) en utilisant un mélange d'extractants (TBP+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

Il s'agit donc de trouver les meilleures conditions expérimentales favorisant un meilleur rendement pour chaque cas.

L'étude de l'effet du temps d'agitation du mélange constituant des deux phases (aqueuse et organique) nous a permis de déduire que la cinétique d'extraction est assez rapide et que le temps d'équilibre est de 10 mn.

L'étude paramétrique expérimentale de l'extraction liquide-liquide du Zn(II) nous a mené à déduire les conditions optimales d'extraction :

$$[\text{Zn(II)}]_0 = 5.10^{-3}\text{M}, \quad V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1, \quad [\text{TBP}] = 6,510^{-3}\text{M} \quad \text{pHi} = 3$$

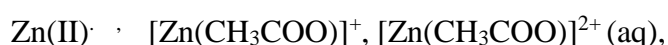
Dans les conditions suivantes ;  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10^{-2}\text{M}$

Les meilleures conditions d'extraction liquide-liquide du Zn (II) par (TBP+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) correspondent à un rendement égal à 89,13% en un seul cycle.

L'étude de la force ionique a été menée en faisant varier la concentration du sel CH<sub>3</sub>COONa utilisé comme ajout à la phase aqueuse contenant l'ion métallique Zn(II), les résultats expérimentaux ont montré que la force ionique a un effet positif sur le rendement d'extraction

L'identification et la quantification des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse (en utilisant le logiciel CHEAQS) nous a permis de déduire la nature des espèces ayant une relation avec l'augmentation du rendement d'extraction lors de l'augmentation de la concentration du sel CH<sub>3</sub>COONa.

Au fait Les espèces chimiques majoritaires (par ordre décroissant) identifiées sont les suivantes:



Les résultats ont montré que l'augmentation du rendement d'extraction suite à l'augmentation de la concentration du sel utilisé comme ajout, est accompagné par une augmentation du taux des espèces chimiques  $[\text{Zn(CH}_3\text{COO)}]^+$  et une augmentation relative des espèces chimiques  $[\text{Zn(CH}_3\text{COO)}]^{2+} (\text{aq})$ .

## **Références bibliographiques :**

- [1] Outili Nawel Doctorat En Sciences En Genie Des Procedes (Etude Experimentale Et Modélisation D'une Colonne D'extraction A Garnissage) (2008)
- [2] Mamers Ehtash Purification Des Eaux Polluees Par Du Phenol Dans Un ertracteur A Disques Tournants Soutenu Publiquement Le Lundi 11 Juillet 2011
- [3] G. Mahozier, M. Hamon, D. Ferrier Et P. Progwon, "Chimie Analytique Et Méthode De Séparation" 3ème Edition, Masson, 19, (1999).
- [4] F. Hahashi ; Extractive Métallurgy, 2, Gordon And Breach, New York, (1970).
- [5] S. Azzoug, O. Arous, H. Kerdjoudj. J. Soc. Alger. Chim., 20 (2), 73-82, (2010).
- [6] A. Hamdi, Thèse de magister. Université Houari Boumèdiene, Alger, (1985).
- [7] D. S Flett, D .R. Spink. Hydrométallurgies, 1, 207, (1974).
- [8] E. KOLLER, Génie chimique, Paris (2001), p 433, 434, 440, 435.
- [9] A. Hamdi, Thèse de magister. Université Houari Boumèdiene, Alger, (1985).
- [10] F. habaschi, Gordon and Breach, New york, (1970).
- [11] G. M. Ritcey, A.W. Ashbook, Part I ;( 1984).
- [12] C. Poitrenand, Technique de l'ingénieur, Extraction liquide-liquide, P. 1425-1-1426-13,10,(1987).
- [13] G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, 'Solvent Extraction- Principales Applications to Process Metallurgy', part I; 19-97, (1984).
- [14] Y. Marcus et A. S. Kertes, 'Ion Echange and Solvent Extraction of Metals Complexes ', Willey Inter Science, New York (1969).
- [15] J. A. Adam, E. Booth and, J. D. H. Strickland, Anal. Chem; Acta, 6, 462 (1952).
- [16] A. Daoud et L. Benomrane, « extraction par procédé hydro métallurgique du zinc et l'Argent continus dans le minerai d'ALABED », projet de fin d'étude, 1996

- [17] M. BERNARD et F. BUSNOT : chimie générale et minérale, aide-mémoire. Dunod.
- [18] ALZINC, documents technique, M. ZIANI, Formation sur site des techniciens en production Process de lixiviation, ALZINC 2004.
- [19] <http://w.w.w,mindat.org/min-2078.html>.
- [20] J. Duchaussoy, « le zinc », presses universitaires de France, 1971.
- [21] Jean Philibert, Alain Vignes, Yves Bréchet, Pierre Combrade, Métallurgie du minerai au matériau ,2002
- [22] Michel Darcy : « Métallurgie du zinc », technique de l'ingénieur.1988.
- [23] V. Alexéève, analyse qualitative, édition Mir, Moscou. 1980.
- [24] Guedria A. (1981) Comportement des métaux (Pb-Zn) dans des sols encroutés par le calcaire (région de Bougrine, Tunisie) : limites application à la prospection géochimique de ces métaux. Thèse en géologie. Université d'Orléans.
- [25] M. Attou, Thèse de magister, CEN-Alger, (1986).
- [26] T. Ishihara et K. Owada, J. Nucl. Sci. Technol., 3(2), 67-71, (1966).
- [27] A. Azzouz, M. Attou, L. Seridi et A. Berrak, Ed. OPU, 1-7, Alger (1984).
- [28] C. Charlier, La chimie industrielle minérale, Chimie industrielle, Troisième partie.
- [29] B. Servane, Acide phosphorique, Guide d'intervention chimique, Septembre 2008.
- [30] J. J. Mcketta, Encyclopedia of chemical processing and Desing, Volume 35, by Marcel.
- [31] M. Orensa, Procédé industriels et fiche produit, Acide phosphorique, procédé par voie humide, Technique de l'ingénieur, J 6020, 1985.

- [32] M. ORENGA, Acide phosphorique, procédé par voie humide, Techniques de l'Ingénieur, J6020-J343, 2012.
- [33] Pascal P., Tome X., (1962) Nouveau traité de chimie minérale. Edition MASSON, Paris.
- [34] Perrin R., Scharff J.P., (1997) Chimie industrielle. Edition Masson, Paris.
- [35] Bertheleme S., (2008) Acide phosphorique. Guide d'intervention chimique.
- [36] M. Attou, Thèse de magister, CEN-Alger, (1986).
- [37] W. Wallace, W. Schulz et J. D. Navratil, "Science and Technologie of TBP", Ed. CRC Press, Vol. (1), Boca Raton (Florida, USA), (1984).
- [38] M. Attou, These de Magister "Contribution à l'étude systématique de la synthèse, la dégradabilité et la caractérisation de TBP", Alger, (1986).
- [39] J. Wiley ET Sons "Handbook of Solvents", publications, New York, 631, (1983).
- [40] B. Pavlov, A. Terntiev, Chimie organique, ed.MIR. Moscou. 1975, 120-124.
- [41] C. Lorrain, Techniques de l'ingénieur J33-1983, 2755.
- [42] Hand Book of Solvent extraction. J. Wiley. New York.1983, 631.
- [43] H. E. Baumgarten, R. A. Setterquist, J. Am. Chem. Soc, 79, (1957).
- [44] C. Bruneau, L. Vernique, A. C. Gerard, S. Noal, Inis Atomindex, 12(19), (1981).
- [45] J. Wiley ET Sons "Handbook of Solvents", publications, New York, 631, (1983).
- [46] A. Azzouz, M. Attou, L. Seidi, B. Berrak. Le phosphate de Tri-butyle et la technologie nucléaire .Ed. OPU, Alger, 19-23 (1984).
- [47] C. Lorrain, Extraction liquide-liquide, Technique de l'ingénieur J33, 2755, (1983).
- [48] <http://www.uvmt.org/article.php?sid=87>.
- [49] René Gaboriaud, physico-chimie des solutions Masson 1996.

- [50] Casolot A, Durupt A, chimie inorganique, Hachette Live, Paris, France, 1993.
- [51] Cotton F, A, Wilkinson G, Murillo C.A, Bachmann M, Advanced inorganic Chemistry, 6th ED. John Wiley & Sons Inc, New York, 1999.
- [52] Douglas B. E, McDaniel, D. Hal. Exander J, J. Concepts and models of inorganic Chemistry, John Wiley & son, Inc, New York 1994.
- [53] Greenwood N. N and Earnshaw A. Chemistry of the elements. Pergamon Press, Oxford, 1984
- [54] Voggl Quantitative Inorganic Analysis, Chap. IV.9; P, 432, Wiley Publisher, New York, 2000.