

République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

THESE

PRESENTEE

A

UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR EN SCIENCES EN GENIE CHIMIQUE

PAR

Abdelhamid MELLAH

Ingénieur d'Etat en Raffinage –Pétrochimie,
Magister en Génie Nucléaire,
Maître de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger
du Commissariat à l'Energie Atomique.

**Développement de procédés de purification de
l'acide phosphorique industriel.
Extraction liquide liquide et solide liquide des
métaux lourds.**

Soutenue publiquement, le Dimanche 16 Décembre 2007, devant le jury
composé de :

MERABET Djoudi,
BEZZINA Mohamed,
DJELLOULI Brahim,
BENACHOUR Djafer,

Professeur, Université de Bejaïa
Professeur, Université de Blida
Professeur, Université de Sétif
Professeur, Université de Sétif

Président,
Examinateur,
Examinateur,
Directeur de thèse.

Décembre 2007

DEDICACES

à mes feux parents,

à ma chère épouse,
à mes enfants: Imad Eddine,
Mohamed Nazim,
et Mohamed Wassim,

à toute la famille,

et à tous ceux qui me sont chers...

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique des Processus Industriels de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industriels de Paris 05 – France et au Centre de Recherche Nucléaire de Draria du Commissariat à l'Energie Atomique (COMENA) .

J'exprime ma profonde gratitude et mes plus vifs remerciements au **Professeur Djafer BENACHOUR** de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, pour ses précieux conseils, ses encouragements, l'aide constante qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail.

J'adresse mes remerciements au **Professeur Djoudi MERABET**, Recteur de l'Université de Bejaïa, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de soutenance et au **Professeur Mohamed BEZZINA**, Doyen de la Faculté des Sciences à l'Université de Blida et au **Professeur Brahim DJELLOULI**, de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université de Sétif, qui ont accepté de faire partie du jury.

Je tiens également à remercier **Madame le Professeur Denise BAUER** et l'ensemble du personnel du Laboratoire de Chimie Analytique des Processus Industriels de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industriels de Paris 05 – France, pour l'aide, les encouragements et la sympathie qu'ils m'ont apportées durant mon séjour au sein de leur laboratoire.

J'exprime mes chaleureux remerciements à mes collègues du Centre de Recherche Nucléaire de Draria pour leurs aides et leurs encouragements.

S O M M A I R E

ملخص.....	7
Résumé	8
Abstract.....	9
Nomenclature.....	10
Avant propos.....	11
Introduction générale.....	13

Première partie

Chapitre 1	21
1. Synthèse bibliographique sur la minéralogie et la récupération du zinc, du cadmium et du chrome	21
1.1. Le zinc	22
1.1.1.Introduction.....	22
1.1.2. Propriétés physiques du zinc	23
1.1.3. Méthodes de préparation du zinc.....	23
1.1.4. Utilisations du zinc	24
1.1.5. Effets du zinc sur la santé	27
1.1.6. Impact sur l'environnement.....	28
1.2. Le cadmium	29
1.2.1.Introduction.....	29
1.2.2. Propriétés physiques du cadmium	29
1.2.3. Méthodes de préparation du cadmium.....	30
1.2.4. Utilisations du cadmium	30
1.2.5. Effets du cadmium sur la santé	31
1.2.6. Impact sur l'environnement.....	32
1.3. Le chrome.....	33
1.3.1.Introduction.....	33
1.3.2. Propriétés physiques du chrome.....	34
1.3.3. Méthodes de préparation du chrome.....	34
1.3.4. Utilisations du chrome	35
1.3.5. Effets du chrome sur la santé	38
1.3.6. Impact sur l'environnement.....	38
1.4. Récupération du zinc, du cadmium et du chrome.....	39
1.4.1. Travaux de laboratoire.....	39
1.4.1.1. Extraction par solvant du zinc.....	39
1.4.1.2. Extraction par solvant du cadmium.....	41
1.4.1.3. Extraction par solvant du chrome.....	46
1.5. Conclusion.....	48

Chapitre 2	49
2. Prétraitement de l'acide phosphorique industriel d'Annaba, Algérie	49
2.1. Introduction.....	50
2.2. Unité de production de l'acide phosphorique d'Annaba.....	50
2.2.1. Présentation de l'unité de production d'H ₃ PO ₄	50
2.3. Composition chimique des phosphates de Djebel El Onk – Tébessa, Algérie.....	53
2.4. Caractérisation physico-chimique de l'acide phosphorique produit.....	56
2.4.1. Analyse chimique de l'acide phosphorique produit.....	56
2.4.2. Analyse par activation neutronique de l'acide phosphorique produit.....	57
2.4.3. Caractéristiques physiques des acides phosphoriques produits.....	59
2.5. Prétraitement de l'acide phosphorique brut.....	60
2.5.1. Elimination des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique industriel par adsorption sur une bentonite	63
2.5.1.1. Introduction.....	63
2.5.1.2. Origine de la bentonite	64
2.5.1.3. Caractérisation physico-chimique de la bentonite.....	65
2.5.1.4. Etude cinétique de l'adsorption des matières organiques.....	69
2.5.1.5. Application des modèles de Freundlich et Langmuir.....	73
2.6. Conclusion.....	78

Deuxième partie

Chapitre 3	79
3. Extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le D2EHPA, l'OphPA, le TBP et le Kelex 100	79
3.1. Généralités sur l'extraction liquide liquide.....	80
3.1.1. Introduction et principe de l'extraction liquide liquide	80
3.2. Extraction liquide liquide en hydrométallurgie.....	82
3.2.1. Définition de l'hydrométallurgie.....	82
3.2.2. Rôle et place de l'extraction liquide liquide dans l'hydrométallurgie.....	82
3.2.3. Aspects économiques d'un procédé industriel d'extraction par solvant.....	82
3.2.4. Divers types d'extraction.....	84
3.2.5. Facteurs pouvant modifier un système d'extraction.....	85
3.2.6. Principaux extractants industriels.....	87
3.2.7. Augmentation de la vitesse d'extraction par incorporation d'un additif.....	88

3.2.8. Traitement des données en extraction liquide liquide	89
3.2.9. Principaux extractants utilisés dans l'extraction du zinc, du cadmium et du chrome.....	91
3.2.9.1. Acide di-(éthyle –2-héxyle) phosphorique, D ₂ EHPA.....	91
3.2.9.2. Acide p-(1.1.3.3. tétraméthyle butyle) phényle phosphorique..	93
3.2.9.3. Tri n-butyle phosphate, TBP.....	95
3.2.9.4. Hydro 8- quinoline substituée, Kelex 100.....	98
3.2.10. Extraction du zinc, du cadmium et du chrome par D ₂ EHPA, OPhPA,TBP et Kelex 100.....	100
3.2.11. Conclusion.....	134
Chapitre 4.....	135
4. Développement du procédé de récupération du zinc, du cadmium et du chrome par une bentonite activée	135
4.1. Introduction.....	136
4.2. Traitement chimique de la bentonite.....	136
4.2.1. Procédure d'activation.....	136
4.2.2. Mécanisme d'activation.....	136
4.2.2.1. Structure de la bentonite.....	137
4.2.2.2. Etude de l'influence des paramètres d'activation.....	138
4.2.2.3. Caractérisation physico-chimique de la bentonite activée.....	140
4.2.2.4. Taux d'échange des cations de la bentonite traitée.....	141
4.2.2.5. Application de la bentonite traitée.....	145
4.2.2.6. Modélisation du processus d'adsorption.....	159
4.3. Conclusion.....	164
5. Conclusion générale	165
6. Références bibliographiques.....	172
7. Annexes.....	182
8. Liste des figures.....	188
9. Listes des tableaux.....	193

ملخص

تعتبر تقنيات الاستخلاص سائل-سائل و سائل-صلب من التقنيات المستعملة أحيانا في قطاع الصناعة المعدنية إلا أنها تبقى باهظة الثمن و لا يلجأ إليها إلا لبلورة منتوجات خاصة تتطلب درجة عالية من النقاوة. وبالطبع وجدت هذه التقنيات ميادين للتطبيق في مجال مواد غالية الثمن أو نادرة الوجود كالبيورانيوم واليوم والمعادن الثقيلة. و منذ مدة غير بعيدة تم تعميم استعمال تقنيات إلى ميادين تطهير المعادن العادية بمقادير جد كبيرة كالححاس والنيكل والكوبالت[1].

إن إدخال هاتين التقنيتين في صناعة كيميائية غير رفيعة كصناعة الفوسفات قد تبدو محاولة مراهنة والواقع هو أنه منذ عشرية من الزمن تم تطوير طرق عدة لتطهير الحامض الفوسفوري قصد تحضير الفوسفات لاستعمالات عدة تقنية و غذائية [2].

إن القدرة السمية للمعادن الثقيلة ضمن الحامض الفوسفوري أمر لا يحتاج إلى دلالة [3] وبالتالي من الضروري تفادي طرحه في البيئة. استرجاع هذه المواد يتم بواسطة تقنيات الاستخلاص و التلصيق كما يجب توجيه الأبحاث نحو بلورة عناصر عضوية معقدة ذوي وزن عنصري عالي و مواد صلبة مستخلصة كالطيون البنوننتية [4].

كما تعتبر مرحلة المعالجة الأولية للحامض الفوسفوري الخام لتخليصه من الشوائب العضوية مرحلة في غاية الأهمية و هذا لغرض إنتاج الحامض الفوسفوري و الأسمدة وكذلك لاسترجاع المعادن الثقيلة [5]. و هذا ما دفعنا إلى البحث عن طرق معالجة تكون ذات كلفة طءيلة و أكثر قابلية للإنجاز وكان اختيارنا متوجها لطرق الامتصاص بواسطة الطيون البنوننتية الجزائرية تم إجراء محاولات استخلاص الزنك و الكاديوم و الكروم في محتوى فوسفوري بواسطة مستخلصات صناعية ك D₂EHPA, OPhPA, TBP, Kelex 100

من أجل إيجاد طريقة لاستخلاص هذه المواد بصفة أكثر دققة و مرد ودية أكبر وفي نفس السياق أنجزت دراسة حول تأثير العوامل الفيزيائية و الكيماوية (وزن الطين pH) في الاستخلاص.

كما تم وضع نموذج تمثيلي للمؤثرات المدروسة (كتلة الطين الحرارة) من أجل وصف خاصية الالتصاق لزنك و الكاديوم و الكروم بيانتونيت مفعلة وكذلك من أجل تبيان النتائج التجريبية المتحصل عليها و البحث عن الظروف العملية للإصاق

كلمات مفتاحية . حامض فوسفوري، استخلاص، بنتونيت، زنك، كاديوم، كروم، معادن ثقيلة

RESUME

L'extraction liquide-liquide et solide-liquide sont des techniques de séparation souvent considérées dans le domaine de l'industrie minérale comme coûteuses et réservées de ce fait à des produits très élaborés.

Elles ont en effet, trouvé leurs plus belles applications dans la séparation d'éléments chers ou produits en petites quantités : uranium, terres rares, gallium, métaux lourds, etc. Depuis peu, l'extraction liquide-liquide et solide-liquide se sont étendues aux procédés de purification de métaux plus conventionnels et représentant d'assez gros tonnages comme le cuivre, le nickel, le cobalt [1].

L'introduction de ces deux techniques dans une industrie aussi peu "chimie fine" que celle des phosphates peut paraître une gageure. Pourtant depuis une dizaine d'années plusieurs procédés de purification de l'acide phosphorique ont été développés en vue de préparer des phosphates à des fins techniques et même alimentaires [2].

La toxicité des cations de métaux lourds dans l'acide phosphorique n'est plus à démontrer [3]; il est indispensable d'éviter leur rejet dans la nature. Leur récupération devrait passer par l'utilisation de techniques d'extraction et/ou de fixation. Les recherches devraient s'orienter vers la mise au point de meilleurs agents complexant organiques à haut poids moléculaire et d'extractants solides tels que les argiles bentonitiques [4].

Un prétraitement de l'acide phosphorique brut, permet l'élimination des matières organiques et apparaît ainsi comme une étape importante, pour la production de l'acide phosphorique et d'engrais décontaminés et pour la récupération des métaux lourds. [5]. Ceci nous a conduit à rechercher des procédés de traitement les moins coûteux et les plus réalisables. Notre choix a été porté sur le procédé d'adsorption par les argiles bentonitiques algériennes [6].

Des tests d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome en milieu phosphorique par les extractants industriels tels que, le D₂EHPA, l'OPhPA, le TBP et le Kelex 100 ont été effectués, dans le but de trouver un système d'extraction permettant leur extraction sélective et le plus quantitativement possible. Dans le même contexte, une étude d'influence des paramètres physico-chimiques (pH, masse de l'argile, température) sur le rendement d'extraction a été examinée.

Une modélisation des paramètres étudiés (pH, masse de l'argile et température) a été établie pour décrire la fixation du zinc, du cadmium et du chrome par une bentonite activée, représenter les résultats expérimentaux obtenus par le modèle proposé et optimiser les conditions opératoires de fixation.

Mots clés : acide phosphorique, adsorption, extraction, bentonite, zinc, cadmium, chrome, métaux lourds.

ABSTRACT

The liquid- liquid and liquid- solid extractions are techniques of separation commonly used in the field of mineral industry and reserved to very elaborate products. Indeed, They have been frequently applied for the separation of elements that are expensive or produced in small quantities, such as uranium, rare earths, gallium, heavy metals,...Recently, the liquid-liquid and liquid-solid extraction methods were extended to the processes of purification of more conventional metals which are produced in large quantities such as copper, nickel, cobalt [1].

The introduction of these two techniques into an industry with rather “fine chemistry” as the one of phosphates may appear to be “foolish”. However, in the last ten years several processes of phosphoric-acid purification have been developed in order to prepare phosphates for either technical or food uses [2].

The toxicity of the heavy metal cations is now very well established [3] and it is essential to avoid their release in nature. Their recovery requires an extraction and/or fixing techniques. Hence, the development of better organic agents with high molecular weight and solid extractants such as bentonitic clays is recommended [4].

A pretreatment of the raw phosphoric acid for the elimination of the organic matter, seems to be an important step, not only for the production of decontaminated phosphoric acid and fertilizers but also for the recovery of heavy metals [5]. This led us to seek treatment processes that are less expensive and more realizable. Our choice was directed toward the process of adsorption by Algerian bentonitic clays [6].

In a first step, tests of extraction of zinc, cadmium and chromium in phosphoric medium by common industrial extractants such as D2EHPA, OPhPA, TBP and Kelex 100 were carried out, in order to find a system of extraction that is selective and efficient. In a second step, a study of the influence of the physicochemical parameters (pH, mass of clay, temperature) on the extraction process was also performed.

An adequate model that includes the effect of pH, mass of clay and temperature was developed in order to describe the adsorption of zinc, cadmium and chromium onto activated bentonite. The results of an experimental validation showed that the developed model fit quite well the operating conditions of the fixing process.

Key words: acid phosphoric, adsorption, extraction, bentonite, zinc, cadmium, chromium, heavy metals.

NOMENCLATURE

Lettres latines

b = constante de l'isotherme de Langmuir (l/mg)
 B = expression de résolution par la méthode des moindres carrés
 C_{aq} = concentration finale du soluté M dans la phase aqueuse (mg/l)
 C_{org} = concentration finale du soluté M dans la phase organique (mg/l)
 C_o = concentration initiale du soluté en mg/l.
 C_e = concentration du soluté à l'équilibre en phase liquide (mg/l)
 C_t = concentration du soluté à l'instant t
 C_i ($i=0,1,\dots$) = coefficients du polynôme du modèle
CD: Coefficient de distribution
 d : densité
 D_2 EHPA = acide di(éthyl-2-hexyl)phosphorique
 D_M = coefficient de distribution du soluté M
 d_r = densité réelle de la bentonite (kg/m^3)
 d_a = densité apparente de la bentonite (kg/m^3)
HA = extractant acide
(HA)₂ = forme dimère de l'extractant acide
IR = spectroscopie infra-rouge
 K_{ex} = constante d'extraction du soluté
 K_f et n = constantes de Freundlich
Kelex 100 = hydroxy-8- quinoléine ou oxime
 M^{n+} = cation métallique
 MA_n = complexe organométallique
 $[M]_{aq}$ = concentration du soluté M dans la phase aqueuse
 $[M]_{org}$ = concentration du soluté M dans la phase organique
 m = masse de bentonite (g)
 N = nombre d'expériences
O/A = rapport de la phase organique sur la phase aqueuse
OPhPA = acide para (1,1,3,3 tétra méthyle butyle) phényle phosphorique
 pH_{in} = pH initial de la phase aqueuse
 Q_o = capacité d'adsorption selon Langmuir (mono couche) (mg/g)
 q_e = concentration du soluté à l'équilibre entre les phase solide-liquide
 R = constante des gaz parfaits (J/mol.°K)
 T = température (°C)
 t = temps de contact (min)
TBP = tri-n-butylphosphate
TOPO = trioctylphosphine
S/L = rapport solide/ liquide
 V_{aq} = volume de la phase aqueuse (ml)
 V_{org} = volume de la phase organique (ml)
 x_i = variables réelles
 X_i = variables réduites

Lettres grecques

η = rendement d'adsorption du métal M (%)
 η_{exp} = rendement expérimental (%)
 η_{mod} = rendement calculé par le modèle (%)
 ρ = masse volumique (kg/m^3).
 ΔH = enthalpie de la réaction (kJ/mol).

AVANT PROPOS

AVANT PROPOS

L'extraction liquide-liquide et solide-liquide sont des techniques de séparation souvent considérées dans le domaine de l'industrie minérale comme coûteuses et réservées de ce fait à des produits très élaborés. Elles ont en effet, trouvé leurs plus belles applications pour la séparation d'éléments chers ou produits en petites quantités : uranium, terres rares, gallium, métaux lourds, etc.

Depuis peu, l'extraction liquide-liquide et solide-liquide se sont étendues aux procédés de purification de métaux plus conventionnels et représentant d'assez gros tonnages comme le cuivre, le nickel, le cobalt [1]. L'introduction de ces techniques dans une industrie aussi peu "chimie fine" que celle des phosphates peut paraître une gageure. Pourtant depuis une dizaine d'années plusieurs procédés de purification de l'acide phosphorique ont été développés en vue de préparer des phosphates pour les usages techniques et même alimentaires [2].

La toxicité des cations de métaux lourds dans l'acide phosphorique n'est plus à démontrer [3] ; il est indispensable d'éviter leur rejet dans la nature. Leur récupération devrait passer par l'utilisation de techniques d'extraction et/ou de fixation. Les recherches devraient également s'orienter vers la mise au point de meilleurs agents complexants organiques à haut poids moléculaire et d'extractants solides tels que les argiles bentonitiques [4].

Les métaux lourds sont le groupe d'éléments chimiques dont la densité dépasse 5 g/cm^3 . Cependant, cette définition a été tirée de la littérature technique. Pour la classification biologique, il est plus correct d'être guidé non par la densité mais par une masse atomique, c'est à dire de compter comme métaux lourds tous les métaux avec une masse relative de plus de 40. On dit que les métaux lourds ne sont pas toujours toxiques. Cette conception est erronée car dans ce groupe, il y a le cuivre, le zinc, le molybdène, le cobalt, le manganèse, le fer, autant d'éléments ayant une grande signification biologique positive démontrée et prouvée de longue date.

Certains ont été appelés "*oligo-éléments*" parce qu'ils se rencontrent en concentrations dans lesquelles ils sont utiles et nécessaires aux organismes vivants. Ainsi les micro-éléments et les métaux lourds sont de la même notion, mais utilisés dans différents cas, décrivant leur concentration dans le sol, les engrais et la production agricole. Il serait plus correct d'employer le terme "métal lourd" en parlant de concentration dangereuse d'éléments avec une masse atomique relative de plus de 40, et de parler de "micro-éléments", dans ce cas, quand il est dans un sol, des plantes, des animaux, et l'organisme humain en concentration non toxique ou bien il est utilisé en petites quantités comme engrais ou additifs minéraux pour l'amélioration des conditions de croissance, de développement des plantes ou des animaux. [7]. Toutefois, il existe un groupe de métaux qui n'ont recueilli qu'une définition négative, l'appellation de "*lourd*" voulant dire toxique, en raison de leur aptitude à s'accumuler dans les produits alimentaires. Il n'y en a pas tant que cela, seulement environ une douzaine caractérisée par leur effet sur l'environnement. Parmi eux se trouvent le mercure, le plomb, le cadmium, l'arsenic, le cuivre, le vanadium, l'étain, le zinc, l'antimoine, le molybdène, le cobalt, le nickel. [7]. Parmi les plus toxiques, il y a : le mercure, le cadmium, le plomb et l'arsenic.

Introduction Générale

Introduction Générale

Le caractère essentiel du phosphore, pour toutes formes de vies végétales, animale et humaine, permet de comprendre le développement de l'industrie des phosphates et la diversité des produits phosphorés qu'elle génère.

Ces composés peuvent être rangés grossièrement en trois classes qui diffèrent par leur champ d'application, ainsi que par les normes de pureté auxquelles elles sont soumises.

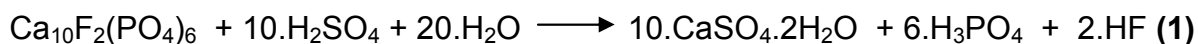
Les engrais constituent de loin la production principale (environ 80% du phosphate mondial). Ils ne posent pas de problème majeur de purification. Seuls certains éléments, tels que le calcium et le fluor, qui se trouvent en quantité notable dans le minerai, sont éliminés. Le calcium peut être valorisé sous forme de sulfate hémihydraté (pour la production du plâtre) et le fluor sous forme de fluorosilicate de sodium. Nous n'insisterons pas sur l'industrie des engrais qui constitue à elle seule un univers hors de notre travail.

Les phosphates pour applications techniques constituent une gamme vaste et hétérogène de produits qui diffèrent aussi bien par leur structure (phosphate, métaphosphate, pyrophosphate, polyphosphate) que par leurs applications (détergence, traitement des eaux, phosphatation des métaux,...).

Leur dénominateur commun est la pureté; qui doit être supérieure à celle de l'acide phosphorique; résultant directement de l'attaque du minerai.

Le produit le plus important de cette famille est le *tripolyphosphate de sodium (TPP)* pour son application en détergence.

Les phosphates pour applications alimentaires recouvrent également un vaste domaine de produits : poudres levantes, charcuterie, fromages, boissons. Leur degré de pureté, notamment vis à vis de certains éléments (arsenic, métaux lourds, fluor), est très rigoureux. Ceci explique pourquoi la majeure partie de ces composés est préparée à partir d'acide phosphorique dit de " voie thermique ". La pureté de ce dernier est nettement supérieure à celle de l'acide phosphorique dit de " voie humide", résultant de l'attaque des apatites par un acide fort (en général l'acide sulfurique) suivant la réaction principale suivante :



La figure 1 présente les divers produits obtenus à partir des apatites.

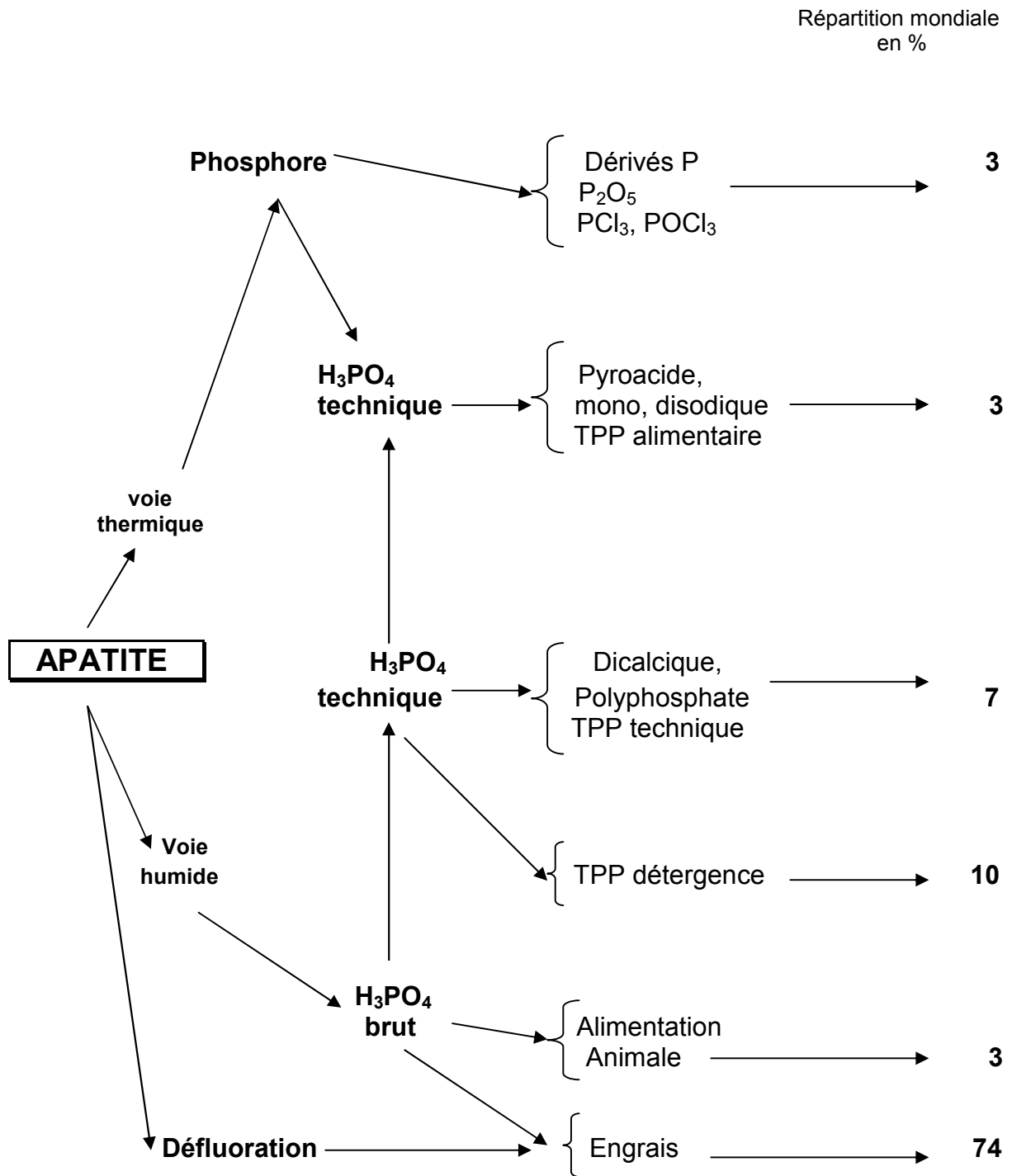


Figure 1 – répartition des phosphates industriels.

Nous donnons dans le tableau 1, un exemple du degré de pureté requis selon les applications des phosphates : qualité technique TPP (se présente sous forme de phosphate monosodique), qualité acide technique, qualité acide alimentaire.

Différentes applications de l'acide phosphorique (phosphates techniques et alimentaires) nécessitent l'emploi d'un acide de pureté équivalente à celle de l'acide de voie thermique [4].

La seule technique de purification de l'acide phosphorique de voie humide, pour la préparation du TPP, a longtemps été une précipitation chimique des impuretés. Ce procédé est peu satisfaisant car il donne un rendement de récupération du phosphore assez médiocre et une purification insuffisante pour certains fabricants de lessive.

Le relèvement considérable du prix des apatites et l'accroissement du coût de l'énergie ont conduit de nombreux producteurs de phosphates à rechercher un procédé de purification chimique de l'acide de voie humide, donnant un rendement de récupération du P_2O_5 le plus élevé possible.

Eléments en ppm	Phosphate monosodique pour détergence (P_2O_5 environ 40%)	Acide phosphorique technique (P_2O_5 environ 54%)	Acide phosphorique alimentaire (P_2O_5 environ 54%)
SO ₄	1000	100	100
F	1%	150	<20
Fe	40	20	<20
Mg	20	20	<20
Ca	20	20	<20
As	-	10	< 2
Métaux lourds	-	<20	<20
Cl	-	<50	<20

Tableau 1 : pureté moyenne requise pour les principales applications de l'acide phosphorique [4].

L'extraction liquide liquide s'est alors avérée la technique la plus intéressante, tant au niveau du degré de purification obtenu, qu'à celui du rendement de récupération.

D'abord envisagée pour la préparation des phosphates techniques, l'extraction liquide liquide s'est, depuis peu, étendue à la préparation des phosphates alimentaires.

Il existe de nombreux procédés de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide liquide. Sur les quinze dernières années, plus d'une centaine de brevets

ayant trait à ce sujet ont été déposés. Toutefois, le nombre de procédés industrialisés connus est nettement plus modeste, comme l'indique le tableau 2.

Sociétés	Site	Concentration Initiale en P_2O_5 , %	Solvant utilisé	Tonnage en P_2O_5 / jour	caractéristiques
RP	Rouen-France	40	TBP	PMS :160t/j	-
RP	Roches-France	40	TBP	PMS : 30t/j	-
Imi	Mexique	60-65	Ether isopropyle	H_3PO_4 : 50t/j	-
Imi	Israël	30	Pentanol mélangé	-	procédé chlorhydrique
Albright et Wilson	White Haven-USA	60	Méthyl-isobutyl cétone	100t/j	-
Prayon	Rüpel-Belgique	52	TBP + éther isopropylique	100t/j	-
Budenheim	Allemagne	52	Alcools légers-isopropanol.	NF	(*)
Toya Soda	Japon	60	Butanol ou isobutanol	35t/j	-
APC(Luwa)	Fedmis-Afrique du Sud	30-40	isobutanol	70t/j	(**)

Tableau 2- Procédés de purification de l'acide phosphorique industrialisés connus [4].

(*) Procédé combinant une précipitation en présence d'un solvant et d'une solution d'un sel concentré.

(**) Procédé Phorex. Extraction totale (96%).

On peut voir que seulement deux familles de solvants sont utilisées : les alcools et les éthers oxydes plus ou moins solubles dans les solutions d'acide phosphorique, et le tri-n butyle phosphate TBP, très peu soluble dans ces solutions.

1- Choix de procédés d'extraction liquide liquide.

Dans tous les procédés actuellement industrialisés, nous réalisons l'extraction de l'acide phosphorique, les impuretés étant censées demeurer dans la phase aqueuse. L'agent d'extraction utilisé est dit de type solvant ou moléculaire, c'est à dire qu'il extrait l'acide phosphorique sous forme moléculaire préférentiellement aux impuretés de type cationique (Fe^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , ...,etc.) ou de type anionique (SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} ,...). Les différentes espèces présentes dans l'acide phosphorique brut ont généralement vis à vis d'un extractant de type moléculaire le comportement qualitatif suivant :

- 1- extraites préférentiellement : H_3PO_4 , H_3AsO_3
- 2- extraites plus ou moins fortement (suivant la nature du solvant utilisé) : H_2SO_4 , HF, H_2SiF_6 , une partie des matières organiques du minerai (acides humiques, etc.).
- 3- très faiblement extraites : les cations Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , UO_2^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} ,... et leurs complexes, par exemple AlF_2^+ , $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$.

Le choix d'un procédé de purification n'est pas une chose aisée. Il dépend en particulier des objectifs de production de l'usine (engrais, TPP, H_3PO_4 alimentaire, ...,etc.). Ainsi, nous pouvons concevoir qu'un solvant bien adapté à un site, soit supplanté par un autre solvant sur un autre site dont les productions sont différentes ; le choix se faisant toujours, en définition, sur des critères économiques.

- les solvants relativement miscible à l'eau tels que les alcools légers (butanol, isobutanol, isopropanol ...).
- les solvants dont la solubilité dans l'eau est très réduite par exemple : le tributyle phosphate, TBP; l'acide di (2 éthyle hexyle) phosphorique, D_2EHPA ; l'acide [para (1.1.3.3. tétraméthyle) phényle] phosphorique...etc

L'Algérie, considérée comme étant un pays producteur d'acide phosphorique, dispose d'une unité de production, depuis 1972, (unité d'engrais phosphatés d'Annada – Est Algérie) qui produit annuellement 550.000 tonnes d'engrais phosphatés ainsi que 450.000 tonnes d'acide sulfurique et 175.000 tonnes d'acide phosphorique brut qui comprend des métaux valorisables et dont leur exploitation demeure toujours un problème épineux [8,9].

La purification de l'acide phosphorique à petite échelle du laboratoire s'avère donc importante, voire nécessaire pour étudier la possibilité et/ou la faisabilité de récupération des métaux lourds de valeurs, tels que; le zinc, le cadmium, le chrome, ... qui occupent une place privilégiée dans les domaines stratégiques.

Le présent travail de thèse comprend deux (02) grandes parties :

La première est consacrée :

A la recherche bibliographique relative à la minéralogie et aux procédés de récupération du zinc, du cadmium et du chrome, à petite ou à grande échelle. Les travaux de cette recherche nous ont orientés vers le choix des procédés de leur récupération.

A la caractérisation physico-chimique des phosphates de Djebel El Onk (Tébessa – Est Algérie) et de l'acide phosphorique industriel, pour déterminer la composition chimique par différentes techniques d'analyse de pointe.

Au prétraitement de l'acide phosphorique industriel pour éliminer les matières organiques qui représente une concentration moyenne de 300 ppm par le procédé d'adsorption sur une bentonite algérienne brute et à l'application des modèles mathématiques d'adsorption de Langmuir et de Freundlich, pour la détermination de la capacité maximale de l'adsorbant, la nature de l'adsorption, les coefficients de transfert de masse et à l'étude de l'influence de la température, du rapport solide/liquide, de la vitesse d'agitation et de la classe granulométrique sur l'adsorption des matières organiques.

Dans la seconde partie, nous nous sommes intéressés à :

L'étude de l'extraction liquide- liquide du zinc, du cadmium et du chrome par différents extractants organiques,

Dans ce cadre, des extractants organiques industriels tels que le D₂EHPA, l'OPhPA, le TBP et le Kelex 100 ont été testés pour rechercher un système permettant d'extraire, sélectivement en quantité, le zinc, le cadmium et le chrome des solutions d'acide phosphorique préparées dans différentes conditions. Une étude concernant l'évaluation de l'influence des principaux paramètres physico-chimiques (pH, concentration, température) sur l'extraction a été réalisée. Un travail, ayant trait à la détermination des différentes espèces extraites des métaux étudiés, a été également réalisé.

Nous avons envisagé l'extraction du zinc, du cadmium et du chrome dans un système solide/liquide, en utilisant une bentonite activée chimiquement. Un modèle mathématique est proposé en nous basant sur les résultats expérimentaux, tout en optimisant les conditions d'essais.

Les résultats des travaux effectués nous ont permis d'élaborer un schéma donnant les principales étapes de purification de l'acide phosphorique industriel et la récupération des métaux lourds, dans notre cas le zinc, le cadmium et le chrome, a été envisagé.

Première Partie

C h a p i t r e 1

1- Synthèse bibliographique sur la minéralogie et la récupération du zinc, du cadmium et du chrome.

1.1. Le Zinc.

1.1.1- Introduction.

Le zinc est par importance le 24^{ème} élément constituant l'écorce terrestre; celle-ci en contient 0,0070 % jusqu'à une profondeur de 16 km.

Les minéraux les plus importants sont :

la franklinite	$(\text{Zn}, \text{Mn}^{+2}, \text{Fe}^{+2})(\text{Fe}^{+3}, \text{Mn}^{+3})_2\text{O}_4$,
la gahnite	ZnAl_2O_4 ,
la goslarite	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
l'hémimorfite	$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
l'hopéite	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
la sphalérite ou la blende	$(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$,
la smithsonite ou la calamine	ZnCO_3 ,
la willemite (dont le nom provient du roi Guillaume I, Willem en néerlandais)	Zn_2SiO_4 ,
la zincite ou le minerai de zinc rouge	$(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$.

Le corps humain contient 2 - 4 g de zinc; plus de 200 enzymes contiennent du zinc.

Les régions d'exploitation les plus importantes se situent au Canada, en Australie, en Russie, en Chine, au Pérou, aux Etats-Unis d'Amérique, au Mexique, au Japon, en Afrique du Sud, en Namibie, en Algérie et en Tunisie.

Le nom dérive du mot *Zinke* en ancien allemand, ce qui signifie pointe acérée ou dent. Le nom a été attribué suite à la forme des particules métalliques précipitées lors de la préparation du zinc dans le four de mise en fusion.

On produisait déjà du zinc au 13^{ème} siècle en Inde à partir d'oxyde de zinc et de charbon de bois. Il s'agit d'un procédé très compliqué par le fait que le zinc, à la température à laquelle a lieu la réaction (1000 °C), s'évapore. La vapeur de zinc est captée et refroidie, mais elle ne peut en l'occurrence, à cause de sa grande réactivité, entrer en contact avec l'oxygène (de l'air) ou avec le dioxyde de carbone.

En Chine, à l'époque de la dynastie Ming (à partir de 1368), on a utilisé le zinc comme matière pour des pièces de monnaie.

La préparation d'alliages de zinc à partir de mélanges de minerais nécessitait une technique moins avancée. La préparation d'alliages cuivre-zinc (laiton) avait déjà lieu en 1400 avant Jésus-Christ en Palestine. On appliquait également cette technique sur l'île de Chypre. [10].

Jusqu'au 17^{ème} siècle, on n'a guère produit de zinc en Europe. La majeure partie du zinc était importée de Chine (entre autres via la Compagnie réunie des Indes orientales).

Au 18^{ème} siècle, on produisait le zinc à l'échelle industrielle en Angleterre, en Allemagne (Silésie) et en Belgique. Jean-Jacques Daniel Dony a démarré la production du zinc en Belgique et a été considéré comme le pionnier de la métallurgie du zinc. Son procédé impliquant plusieurs cornues pour un seul four a été breveté par Napoléon en 1810. Il envisageait d'utiliser le zinc pour recouvrir les toits.

1.1.2. Propriétés physiques du zinc.

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,37 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	420 °C
Température d' ébullition	907 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,138 nm
Rayon ionique	0,074 nm (+2)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Energie de première ionisation	904,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1723 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,763 V

Tableau 3 . Propriétés physiques du zinc. [10]

1.1.3- Méthodes de préparation du zinc.

On préparait le zinc par réduction de l'oxyde de zinc que l'on obtenait par calcination à partir de blende ou de calamine. Ensuite, on réduisait l'oxyde de zinc avec du carbone. Ce procédé exigeait une température de travail supérieure au point d'ébullition du zinc, tandis que l'on devait également veiller à ne pas laisser le zinc entrer en contact avec l'air. Pour pouvoir réaliser, cet objectif dans les meilleures conditions possibles, le combustible était brûlé dans l'espace dans lequel avait lieu la réduction. Par la combustion elle-même et par la présence des gaz de combustion, l'oxygène n'était présent qu'en très petite quantité. Une partie du zinc formé subissait néanmoins une oxydation par la présence de dioxyde de carbone:



Ainsi, il était impossible d'obtenir du zinc très pur.

Actuellement, on prépare le zinc à partir de blende ou de calamine. Après une série de traitements physiques par lesquels on augmente la teneur en zinc, on procède à

un chauffage ou à une calcination. On obtient en l'occurrence de l'oxyde de zinc brut. Le dioxyde de soufre, que l'on obtient lors de la calcination, est utilisé pour la production d'acide sulfurique. Pour la concentration des composés de zinc à partir du minerai, on utilise à l'heure actuelle également des bactéries.

L'oxyde de zinc obtenu est soumis à une réduction dans un four électrique (à une température d'environ 1400° C) avec du coke. Pour éviter l'oxydation, on asperge le zinc obtenu (sous forme de vapeur) avec du plomb, si bien qu'il se dissout rapidement dans le plomb. Ensuite, les deux métaux se séparent, donnant lieu à la formation de zinc relativement pur (environ 99 %). Par distillation sous vide, on obtient du zinc très pur. Au début du procédé, on travaille avec du minerai de plomb et de zinc, si bien que l'on obtient un mélange de plomb et de zinc; ce mélange est séparé par la suite. De cette manière, on évite le problème de l'oxydation du zinc.

La majeure partie du zinc produit est obtenue par voie électrolytique. On dissout de l'oxyde de zinc dans de l'acide sulfurique dilué, on obtient ainsi une solution avec une concentration de 60 à 70 g de zinc par litre. Ensuite, on ajoute de la poudre de zinc pour précipiter le cadmium - et d'autres métaux - éventuellement présents. Ensuite, on passe à l'électrolyse avec une cathode en aluminium. Les fabriques les plus importantes de production de zinc par électrolyse se trouvent en Belgique. Le zinc obtenu présente une pureté de 99,99 %.[10].

La production mondiale s'élève à environ 8 millions de tonnes par an.

1.1.4- Utilisations du zinc.

1. Couche de protection des métaux

Le zinc forme - contrairement au fer - par oxydation, une mince couche (d'oxyde) qui est imperméable à l'air. Ainsi, on arrête le processus d'oxydation. En appliquant une petite couche de zinc sur du fer (de l'acier), on peut protéger le métal contre l'oxydation. L'application d'une couche de zinc de protection peut avoir lieu de différentes manières, par exemple par aspersion, par imprégnation, par évaporation ou par électrolyse.

En cas de corrosion du métal à protéger (par exemple suite à une légère dégradation dans la couche de protection), le zinc fait également office de réducteur:



Dans ce cas également, une mince couche d'oxyde de zinc se forme qui ne laisse pas passer l'air et qui s'oppose à une oxydation ultérieure du métal sous-jacent. L'application d'une couche de protection de ce type est désignée par le terme "galvanisation". De l'acier galvanisé fait l'objet d'utilisations multiples, entre autres dans des objets d'utilisation courante tels que des seaux, des arrosoirs - à l'heure actuelle surtout à des fins décoratives - (des pièces détachées pour) les carrosseries de véhicules automobiles, des conduits, des grillages et des rails de protection le long des routes. Lors de la construction du "Kanaaltunnel" en Hollande - à cause de la combinaison de l'humidité, de la chaleur et de l'air salé néfaste pour l'acier - on a également fait usage d'acier galvanisé à grande échelle.

Il est également possible de protéger des constructions en acier - par exemple des navires, des plates-formes de forage ou des pipelines - en utilisant du zinc comme métal de protection. A cet effet, on le soumet à une liaison conductrice avec la

construction en acier. Lors de l'oxydation, le zinc, le métal le moins noble (possédant le potentiel redox le plus bas) est attaqué en premier. Lorsque le métal de protection est trop profondément attaqué, il peut être aisément remplacé. En plus du zinc, on peut également utiliser d'autres métaux (non nobles) tels que l'aluminium ou le magnésium ou encore un alliage de zinc avec ces métaux.

2. Batteries

▪ Pile de Leclanché

On utilise du zinc dans la pile de Leclanché (la batterie classique). Cette pile est constituée par une gaine en zinc (boîte en zinc) remplie entre autres de dioxyde de manganèse (MnO_2), par une petite tige en carbone ou par de la poudre de carbone et par du chlorure d'ammonium qui permet d'obtenir une bonne conduction du courant.

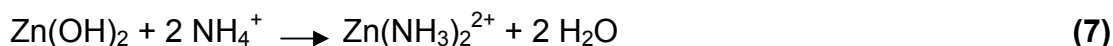
Aux pôles de la batterie, on obtient la réaction ci-après:



avec comme réaction ultérieure:



L'hydroxyde de zinc obtenu est susceptible d'"empoisonner" le dioxyde de manganèse. On empêche ce phénomène par le fait que le chlorure d'ammonium présent en excès élimine l'hydroxyde obtenu en formant un complexe de zinc-diamine:



La pile n'est pas rechargeable, elle possède une tension de 1,5 V et ses applications s'étendent sur une large gamme. Ce type de batterie est de plus en plus remplacé par la batterie alcaline.

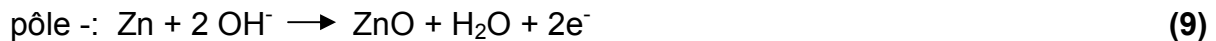
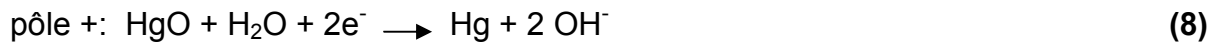
▪ Batterie alcaline .

Les batteries alcalines travaillent de la même manière que la pile de Leclanché. Toutefois, au lieu d'avoir une boîte en zinc, le zinc est présent sous forme pulvérulente et on utilise de la lessive de potasse comme électrolyte. Ainsi, on obtient une batterie possédant une puissance supérieure qui est très appropriée pour l'entraînement de moteurs et analogues. Il existe également de très petites batteries alcalines pour des petits appareils tels que des montres, des appareils auditifs et des appareils photographiques.

▪ Batterie au mercure.

Dans une batterie au mercure, on utilise également du zinc. A la place d'une gaine en zinc, on travaille avec de la poudre de zinc amalgamé à titre de cathode. Comme anode, on utilise du graphite dans de l'oxyde de mercure(II), tandis qu'une solution concentrée d'hydroxyde de potassium fait office d'électrolyte.

Lors de la distribution de courant, on obtient les réactions ci-après:



▪ Batterie zinc-air

Dans des petits appareils, par exemple dans des appareils auditifs, on utilise également des batteries au zinc - air. En l'occurrence, la batterie est remplie pratiquement complètement avec de la poudre de zinc et l'oxygène de l'air fait office d'oxydant. Une fois que la batterie a été ouverte, elle reste activée et est par conséquent uniquement appropriée pour des applications dans lesquelles on doit fournir un - faible - courant en continu.

3. Corniche

On fabrique des corniches à partir de zinc relativement pur. Lors de l'oxydation, on obtient une mince couche d'oxyde de zinc et de carbonate de zinc basique qui offre une protection contre l'oxydation ultérieure. Toutefois, les corniches en zinc sont plus fortement attaquées par les pluies acides qu'autrefois; la durée de vie s'élève à environ 20-30 ans.

4. Pièces détachées pour véhicules automobiles

Certaines pièces détachées pour véhicules automobiles à des endroits difficilement accessibles et sensibles à la corrosion sont réalisées en zinc. Ce métal forme, lors de l'oxydation, une très bonne couche de protection d'oxyde de zinc et de carbonate de zinc basique. Les tôles d'acier pour véhicules automobiles sont pratiquement toujours recouvertes d'une mince couche de zinc pour lutter contre la corrosion (voir ci-dessus).

5. Cosmétique

A des déodorants, on ajoute du sulfate de zinc (ZnSO_4); à des pommades et à des poudres de saupoudrage, on ajoute de l'oxyde de zinc (ZnO). L'oxyde de zinc dans des pommades médicinales a un effet astringent et refroidissant dans le cas de blessures (par brûlures), d'ulcères, d'eczémas et d'hémorroïdes.

Le stéarate de zinc augmente le pouvoir d'adhérence des poudres, il calme les démangeaisons et il est hydrofuge.

6. Pigment blanc

L'oxyde de zinc ou blanc de zinc est utilisé comme pigment blanc dans la peinture à l'huile. Son pouvoir couvrant est inférieur au blanc de plomb utilisé antérieurement, mais il est également beaucoup moins toxique. En outre, il offre l'avantage que la peinture ne se colore pas en noir via l'inclusion de composés du soufre (le sulfure de zinc est blanc). Un mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryum comme pigment est défini par le terme "lithopon". Dans les types de peintures habituelles, le blanc de zinc a été remplacé pratiquement complètement par le blanc de titane.

L'oxyde de zinc sert également de pigment (et de matière de charge) pour le caoutchouc, pour les matières plastiques et pour la poterie, l'émail et la porcelaine. Le blanc de Chine contient de l'oxyde de zinc comme pigment. [10].

7. Production du caoutchouc

Le processus de vulcanisation lors de la fabrication des caoutchoucs peut être accéléré par addition de composés de zinc. En fonction du type de caoutchouc qui est fabriqué et du degré de réticulation, on fait usage d'oxyde de zinc (ZnO), du bis(diméthylthiocarbamate)zinc $\{Zn((CH_3)_2NCS_2)_2\}$ ou du mercaptobenzothiazole de zinc.

8. Applications sous forme d'une substance indécomposable (élément) ou sous forme d'alliage :

Les alliages faisant l'objet d'utilisations multiples sont:

- Prestal® (78 % de Zn, 22 % de Al), aussi résistant que l'acier, mais beaucoup plus facile à travailler,
- Zamak® (Zn avec environ 3,9 - 4,3 % de Al, 0 - 3 % de Cu et 0,03 - 0,06 % de Mg), surtout pour des travaux de moulage,
- colle de liaison dans la construction (avec environ 0,2 % de Ti, 0,2 % de Cu et une très petite quantité de Ni)
- carters (Zamak), appareil photo, machines de bureaux, paliers (avec 22 % de Al), métal pour la typographie, laiton (cuivre avec maximum 45 % Zn), matière pour pièces de monnaie (Zn avec 0,8 % de Cu; par exemple pour les pièces de 1 cent Américains), brasage, moulage par injection entre autres pour des carburateurs, des pompes à carburant, des poignées de portes et pour des douilles de lampes, divers appareils ménagers et divers jouets (Zamak), teinture des textiles (poussière de Zn), peinture (anticorrosion), aéronautique (avec Al et Cu), feu d'artifice, préparation d'hydrogène à petite échelle, exploitation des métaux (entre autres l'or, l'argent, le cadmium), fonderie en moules de sable pour des matrices à estamper, pour des clichés et des lettres destinées à des travaux d'imprimerie (Zamak)

1.1.5. Effets du zinc sur la santé.

Le zinc est une substance très commune, présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le zinc est un élément essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc, on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose.

Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires.

Sur le lieu de travail, la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait. **[10]**.

1.1.6- Impact sur l'environnement.

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement.

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau. Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc.

D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines.

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer.

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

Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait. **[10]**.

1.2. Le cadmium.

1.2.1- Introduction.

Le cadmium est par importance le 66^{ème} élément constituant l'écorce terrestre; celle-ci en contient $1,5 \cdot 10^{-5}$ % jusqu'à une profondeur de 16 km.

Les minéraux les plus importants sont la greenockite (CdS) et l'otavite (CdCO₃). La plupart des minerais de zinc contiennent également du cadmium.

Les régions d'exploitation les plus importantes se situent en Russie, au Kazakhstan, en Chine, au Japon, en Namibie, au Canada, au Mexique et en Australie. La majeure partie du cadmium produit provient de minerais de zinc, de plomb et de cuivre et de cendres volantes.

Le nom dérive du grec "*kadmeia*" ou du latin "*cadmia*", l'ancien nom pour "*calamine*" ou "*galme*", un minerai de zinc extrait dans les environs de la ville de Thèbes créée par Kadmos. C'est dans le minerai de zinc que l'on a découvert du cadmium pour la première fois.

Ce nom se retrouve également dans "*La Calamine*", une commune belge dans laquelle on exploitait auparavant du minerai de zinc.

Le cadmium a été découvert en 1817 par F. Stromeyer dans le minéral de calamine, également appelé "*cadmia*" à cette époque. Etant donné la couleur atypique de certains cristaux (jaune clair au lieu de blanc), on a émis l'hypothèse de la présence de traces de fer. L'analyse a montré que le minéral ne contenait pas de fer, mais qu'il s'agissait d'un élément inconnu jusqu'alors. [10].

1.2.2. Propriétés physiques du cadmium.

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique	8,7 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	321 °C
Température d'ébullition	767 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,097 (+2)
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Energie de première ionisation	866 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1622 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0,402 V

Tableau 4 . Propriétés physiques du cadmium.[10].

1.2.3- Méthodes de préparation du cadmium.

On préparait le cadmium en isolant d'abord l'oxyde de cadmium de la calamine avec du carbonate d'ammonium et du carbonate de zinc et en réduisant ensuite l'oxyde avec du carbone (à une température d'environ 900°C).

Actuellement, on prépare le cadmium à partir de minerais de zinc qui contiennent également une petite quantité de composés de cadmium. Après calcination, on porte en fusion la substance obtenue et on sépare les composés de cadmium et de zinc.

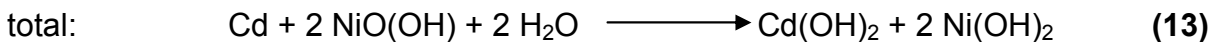
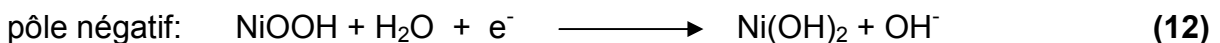
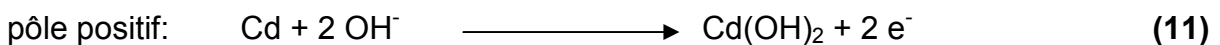
On obtient le cadmium par électrolyse de sulfate de cadmium dissous dans de l'acide sulfurique avec une anode en plomb et une cathode rotative en aluminium.

La production mondiale s'élève à environ 20.000 tonnes par an, dont une partie toujours plus importante provient du recyclage.[10].

1.2 .4- Utilisations du cadmium.

1. Batterie rechargeable.

En général, les batteries rechargeables contiennent du cadmium. La batterie la plus connue est la pile au nickel-cadmium. Dans cette pile qui contient de la lessive de potasse comme électrolyte, se trouve une électrode de nickel possédant une mince couche de NiOOH et une électrode de cadmium. La distribution de courant a lieu conformément à la réaction ci-après:



(dans 20 % de KOH)

La tension s'élève à environ 1,2 V.

La pile peut être rechargée environ 1.000 fois et est utilisée entre autres dans des machines à calculer, des petits appareils électroniques tels que des baladeurs, des jouets, des rasoirs et du matériel électrique.

Etant donné que l'on peut conserver longtemps des piles au nickel-cadmium à l'état de repos, on les utilise également dans des avions, des postes téléphoniques et des postes de radars, dans des ordinateurs et des lampes à éclair. Il existe également des batteries rechargeables au cadmium-argent. 70 % de la quantité de cadmium produite sont utilisés dans des batteries rechargeables.

2. Barre de contrôle de réacteur nucléaire.

Le cadmium (^{113}Cd) possède un bon pouvoir d'adsorption pour les neutrons et est par conséquent - à l'état allié avec d'autres métaux, entre autres l'indium, l'argent et le sélénium - approprié comme barre de contrôle pour l'étanchéité neutronique dans des réacteurs nucléaires. On utilise également à cet effet des barres de fluorure de cadmium (CdF_2).

3. Photomètre

Dans les photomètres, on utilise un matériau à partir duquel, sous l'influence de la lumière incidente, des électrons sont libérés ou bien un matériau dont la résistance se modifie. Le sulfure de cadmium (CdS), le séléniure de cadmium (CdSe) et le tellure de cadmium (CdTe) sont appropriés à cet effet sous forme de matériau semi-conducteur.

4. Pigment: émail, céramique, peinture à l'huile

Le sulfure de cadmium (alpha-CdS) est un pigment jaune. Il manifeste une solidité élevée vis-à-vis de la lumière. Il peut être mélangé dans diverses proportions avec du séléniure de cadmium (CdSe; rouge), du sulfure de mercure(II) (HgS; vermillon), du sulfure de zinc (ZnS; blanc) et avec du sulfate de baryum (BaSO₄; blanc), de cette manière, on peut obtenir un grand nombre de couleurs mixtes.

On utilise ces pigments dans la peinture, le verre (par exemple dans des feux de circulation), les textiles, le papier, le caoutchouc, les matières synthétiques (par exemple pour des vestes de survie et des casques de travail), l'émail et la céramique. En raison des exigences environnementales, le domaine d'utilisation de ces pigments ne cesse néanmoins de diminuer.

Pour le verre et la porcelaine, on utilise également du nitrate de cadmium ou de l'oxyde de cadmium {Cd(NO₃)₂ resp. CdO}.

5. Applications sous forme d'une substance indécomposable (élément) ou sous forme d'alliage:

- détermination de la teneur de bijoux en or (¹⁰⁹Cd dans des semi-conducteurs de détecteurs pour la fluorescence des rayons X)
- agent de protection contre la corrosion, mince couche (0,008 mm!) sur du métal
- contacts électriques (avec Ag, Cu ou Zn)
- alliages à bas points de fusion pour la soudure (le cadmium est un métal très tendre; il peut être aisément découpé avec un couteau)
- réseaux d'extinction par pulvérisation d'eau (Cd/Bi)
- odontologie (Cd/Hg)
- Câbles de téléphonie (l'addition de cadmium à concurrence d'environ 1 % à du cuivre améliore les propriétés mécaniques - entre autres double la résistance à la rupture - sans diminuer la conductibilité).

1.2.5. Effets du Cadmium sur la santé.

L'absorption de cadmium se fait essentiellement par la nourriture. Les aliments qui sont riches en cadmium peuvent augmenter de façon importante les concentrations en cadmium du corps humain. On peut citer quelques exemples d'aliments riches en cadmium: le foie, les champignons, les moules, les mollusques et les crustacées, la poudre de cacao et les algues séchées.

On est exposé à un niveau significativement plus élevé de cadmium lorsque des gens fument. Les fumées de tabac transportent le cadmium dans les poumons. Le sang le transporte à travers tout le reste du corps où il peut augmenter les effets du cadmium déjà présent du fait d'une alimentation riche en cadmium.

D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâche du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Cela peut même entraîner la mort.

Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins. Le cadmium s'accumule dans les reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Cela entraîne l'excrétion de protéines essentielles et de sucre hors de l'organisme et d'autres dommages aux reins. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété du corps. [10].

Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont:

- Diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements importants,
- Fracture des os,
- Echec de reproduction et même probablement infertilité,
- Problèmes au système nerveux central,
- Problèmes au niveau du système immunitaire,
- Désordre psychologique,
- Probablement altération de l'ADN ou développement de cancer.

1.2.6. Effets du cadmium sur l'environnement.

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont libérées par an. La moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières, lors de l'usure de la roche et dans les airs, lors des feux de forêts et par les volcans. Le reste du cadmium relâché provient des activités humaines.

Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols. Ces flux proviennent par exemple de la production de zinc, des engrais bio-industriels. Le cadmium peut aussi être rejeté dans l'air lors de la combustion des déchets (ménagers) et lorsqu'on brûle des combustibles fossiles. Grâce à la mise en place d'une réglementation, peu de cadmium pénètre maintenant dans l'eau lors des rejets de déchets ou d'eaux usées provenant des particuliers ou des industries.

Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non naturel à base de phosphate. Une partie du cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et le reste du cadmium se retrouvent dans les eaux de surface quand les déchets provenant de la production des fertilisants sont rejetés par les entreprises de production.

Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluer aussi bien les eaux de surface que les sols.

Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols. Quand le cadmium est présent dans les sols, cela peut être extrêmement dangereux. Les sols qui sont acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Le cadmium peut s'accumuler dans leur organisme. Les vaches ont des quantités importantes de cadmium dans leurs reins de ce fait.

Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations et ceci ont des conséquences pour la structure du sol. Quand les concentrations en cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol.

Dans les écosystèmes aquatiques, le cadmium peut être bio accumuler dans les moules, les huîtres, les crevettes, les langoustines et les poissons. La sensibilité au cadmium peut varier beaucoup entre les organismes aquatiques. Les organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistant à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce.

Les animaux mangeant ou buvant du cadmium peuvent parfois avoir une pression artérielle élevée, une maladie du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau. [10].

1.3. Le Chrome.

1.3.1. Introduction

Le chrome est par importance le 21^{ème} élément constituant l'écorce terrestre; celle-ci en contient 0,0102 % jusqu'à une profondeur de 16 km.

Les minéraux les plus importants sont :

la chromatite	CaCrO_4
la chromite	FeCr_2O_4
la crocoïte	PbCrO_4

Les régions d'exploitation les plus importantes (principalement de la chromite) se situent en Afrique du Sud, au Kazakhstan, en Inde, en Turquie, en Finlande, au Zimbabwe, au Brésil, en Albanie, en Iran, en Russie, à Madagascar, aux Philippines, en Grèce et dans l'ancienne Yougoslavie.

Le nom dérive du mot grec *chroma* qui signifie couleur. Le nom a été attribué à cause de la grande diversité de couleurs des composés du chrome.

Le chrome a été découvert en 1797 par N. L. Vauquelin dans le minéral crocoïte provenant de Sibérie. Plus tard, en collaboration avec A. Laugier, il a constaté que pratiquement tous les météorites contiennent du chrome. [10].

1.3.2. Propriétés physiques du chrome.

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr ³⁺ / Cr)

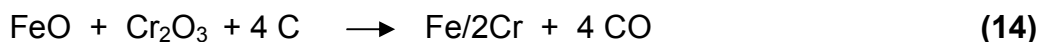
Tableau 5. Propriétés physiques du chrome.[10].

1.3.3. Méthodes de préparation du chrome.

En 1798, N. L. Vauquelin est parvenu à isoler le chrome par réduction du trioxyde de chrome issu de la crocoïte, avec du carbone.

On prépare le chrome en portant à la fusion le minerai contenant du chrome après enrichissement via divers procédés physiques, avec de l'hydroxyde de sodium pour obtenir du chromate de sodium. Après acidification et purification du dichromate obtenu, on le fait réagir dans de l'oxyde de chrome(III) que l'on réduit avec de l'aluminium ou - après dissolution dans de l'acide sulfurique - que l'on réduit via électrolyse.

Dans les cas dans lesquels on n'a pas besoin de chrome pur, on prépare du ferrochrome via le procédé de Siemens-Martin. En l'occurrence, on réduit avec du carbone un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome, donnant lieu à la réaction ci-après:



On obtient ainsi un alliage contenant du chrome à concurrence de 52 à 75 %.

On obtient du chrome très pur par décomposition d'iodure de chrome via le *procédé Van Arkel-de Boer*.

La production mondiale s'élève à environ 6.10⁶ tonnes par an. [10].

1.3.4. Utilisations du chrome.

1. Embellissement, protection

Pour protéger des objets en acier, en laiton ou en un autre métal contre la corrosion ou pour leur conférer un bel aspect brillant, on les revêt d'une mince couche de chrome (de 0,2 à 0,3 μm). Pour obtenir une bonne adhérence, on applique d'abord une mince couche de nickel (de 20 à 30 μm). La couche d'oxyde de chrome qui se forme sur le métal est imperméable à l'air. Le chrome est dur, si bien que le métal est également relativement protégé contre les rayures.

2. Acier: outils, couverts

L'acier allié au chrome est très dur et résiste à la corrosion. Il est utilisé dans l'outillage et dans des matériaux de découpe tels que ciseaux, couteaux et mèches. Lorsqu'on ajoute une quantité suffisante de chrome - généralement en combinaison avec du nickel - on obtient de l'acier inoxydable (ou antirouille). L'acier inoxydable se retrouve dans toutes sortes d'alliages qui contiennent du chrome à concurrence de 12 à 25 %. Les alliages connus sont:

- le RVS INOX 18/10; acier inoxydable contenant du chrome à concurrence de 18 % et du nickel à concurrence de 10 %.
- le ferrochrome qui contient du chrome à concurrence de 45 à 85 % (outre, entre autres, du fer et/ou du nickel) et qui manifeste une résistance excellente à la corrosion.

Dans le cas d'une faible teneur en chrome, le chrome détermine la structure de l'alliage; dans le cas d'une teneur élevée (> 12 %), on obtient une couche d'oxyde de chrome imperméable.

3. Catalyseur pour la production de méthanol.

On prépare le méthanol à partir de mélanges de monoxyde de carbone ou de dioxyde de carbone et d'hydrogène que l'on obtient via la méthode faisant appel à un gaz de synthèse ou encore par réaction d'hydrocarbures avec de la vapeur d'eau:



respectivement:



A partir des mélanges, en fonction des conditions réactionnelles et du catalyseur, on peut préparer du méthanol de différentes manières.

A température élevée et sous pression élevée (300 - 350.10⁵ Pa, 320° - 380° C), on utilise du ZnO/Cr₂O₃ comme catalyseur, et sous une pression moyenne et à température moyenne (100-250.10⁵ Pa, 200° - 300° C), du ZnO/CuO/Cr₂O₃.

4. Peinture de camouflage

Dans la peinture de camouflage de couleur verte, on utilise comme pigment le vert d'oxyde de chrome, de sulfate de chrome et/ou de phosphate de chrome.

On utilise également ces pigments dans des matières synthétiques, dans l'émail et dans la céramique.

5. Laser

Pour obtenir de la lumière possédant une longueur d'onde désirée, on dope des cristaux de lasers {tels que GaP, ZnS, ZnSe, $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ } avec des composés de chrome(II). Les longueurs d'ondes se situent aussi bien dans la partie visible que dans la partie infrarouge du spectre.

6. Bandes audio/vidéo

Sur des bandes d'enregistrement audio ou vidéo, on applique une couche extrêmement mince de très fines particules (environ 0,29 μ m) de matière magnétique. L'oxyde de chrome(IV) (en mélange avec de petites quantités de Fe_2O_3 et de Sb_2O_5) représente une des substances que l'on peut citer à cet effet. Il est facile à préparer et à purifier et il possède de très bonnes propriétés magnétiques. Il est par conséquent approprié pour copier des bandes à des vitesses de reproduction élevées. De même, après avoir utilisé une bande de manière répétée, cette substance conserve les propriétés désirées pour la magnétisation et la démagnétisation.

L'oxyde de chrome IV) est également utilisé pour l'application d'une couche magnétique sur des disquettes.

7. Applications sous forme d'une substance indécomposable (élément) ou sous forme d'alliage:

- turbines à gaz (ces turbines peuvent tourner à une vitesse de 15.000 tours/min à une température de 1000 °C. Dans les chambres d'explosion des moteurs d'avions de chasse, on atteint même une température de 1800 °C)
- catalyseur dans la synthèse d'ammoniac
- acier pour des aimants permanents
- rasoirs, scies, roulements à billes (acier chromé, jusqu'à environ 6,2 % de Cr)
- éléments chauffants (Cr 80 %, Ni 20 %)
- résistance (Cr 80 %, Ni 20 %).

8. Applications sous forme d'une substance décomposable (composé) .[10]

agent de blanchiment		$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
protection contre la corrosion chromates matériau résistant à la corrosion		CrF_3 Cr_3C_2
photographie		Ag_2CrO_4
		K_2CrO_4
médecine	analyse de la teneur en érythrocytes et examen de la rate	$\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$
	détection d'un manque d'albumine dans l'intestin	$^{51}\text{CrCl}_3$ et albumine
teinture du verre		Cr_2O_3
couleur verte des pierres précieuses d'imitation	la couleur verte de l'émeraude est également due à des traces de composé du chrome	divers composés du chrome
protection du bois contre les insectes et les champignons		CrO_3
catalyseur dans la pétrochimie		CuCrO_4
tannage		dichromate
		sulfate de chrome basique
		$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$
		acide chromacétique
agent de polissage		Cr_2O_3
purification du verre de laboratoire		acide chromosulfurique
outil de coupe, de meulage et de forage		CrB
		CrB_2
		Cr_5B_3
teinture des textiles		$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$
		$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$
		chromates
		dichromates
		$\text{CrOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
		CrF_3
additif au carburant de moteurs à réaction		complexes de composés de Cr
feu d'artifice		dichromates
traitement pour rendre des textiles imperméables à l'eau		CrCl_3

Tableau 6. Applications industrielles des composés du chrome.

1.3.5. Effets du chrome sur la santé.

Le chrome(III) est un nutriment essentiel pour l'homme et une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Mais l'absorption d'une grande quantité de chrome(III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées.

Le chrome(VI) est un danger pour la santé, principalement pour les personnes qui travaillent dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument le tabac ont aussi un risque d'exposition plus important au chrome.

On sait que le chrome(VI) a diverses conséquences sur la santé. Quand il est un composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées. Lorsqu'on le respire, le chrome(VI) peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez.

Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont:

- Eruptions cutanées,
- Estomac dérangé et ulcères,
- problèmes respiratoires,
- Système immunitaire affaiblis,
- Dommages au foie et aux reins,
- Altération du matériel génétique,
- Cancer des poumons.

1.3.6. Impact sur l'environnement.

Il y a plusieurs types de chrome différents qui n'ont pas les mêmes effets sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous les formes chrome III et chrome VI, lors de processus naturels et aussi du fait de l'activité humaine. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome(III) sont la fabrication de l'acier, du cuir et des textiles. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome(VI) sont la fabrication des produits chimiques, du cuir et des textiles, l'électro-peinture et autre application du chrome (VI) dans l'industrie. Ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome de l'eau. Lors de la combustion du charbon, le chrome peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux, le chrome peut se retrouver dans le sol.

La plupart du chrome de l'air se dépose finalement et finit dans l'eau ou dans le sol. Dans le sol, le chrome se lie fortement aux particules du sol et par conséquent il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile, seule une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre.

Le chrome(III) est un élément essentiel pour les organismes qui peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur lorsque la dose quotidienne est trop faible. Le chrome(VI) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le métabolisme génétique et provoquer des cancers. Les cultures possèdent un système qui contrôle la consommation de chrome pour que celle-ci soit assez faible pour ne pas provoquer de tort. Mais lorsque la quantité

de chrome dans le sol augmente, cela peut mener à des concentrations plus élevées dans les cultures. L'acidification des sols influence aussi la consommation de chrome par les cultures. En général, les plantes absorbent uniquement le chrome(III). C'est peut-être le type essentiel de chrome mais lorsque les concentrations dépassent une certaine valeur, des conséquences négatives peuvent toujours se produire. Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées en chrome, du fait du rejet de produits en métal dans les eaux de surfaces, peut endommager les ouïes des poissons qui nagent dans les eaux proches du point de rejet.

Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs.[10].

1.4.Récupération du zinc, du cadmium et du chrome.

1.4.1.Travaux de laboratoire.

1.4.1.1. Extraction par solvant du zinc.

1. Acide di (éthyl-2-hexyl)phosphorique (D₂EHPA).

Le zinc peut être extrait par l'acide di(éthyl-2-hexyl) phosphorique, noté D₂EHPA ou HL, par formation des complexes ZnL₂ dans les solutions faiblement acides. La majorité des travaux de recherche cités dans cette partie ont montré que l'acide di(éthyl-2-hexyl) phosphorique extrait quantitativement le zinc à partir des solutions d'acide sulfurique ou d'acide nitrique, et que les espèces extraites dépendent des concentrations des acides et des conditions d'extraction. A titre d'exemple, Tsubio et al [11] ont étudié l'extraction du Zn (II) par le D₂EHPA et l'acide 2-éthylhexyl-2éthylhexylphosphonique (HEH(EHP) dissous dans le toluène à 25 °C, ce qui leur a permis de déterminer la composition des espèces extraites.

Tsubio et al [11] a montré que ces extractants, qui sont des chélatants de forme générale HL, se trouvent en phase organique sous formes de dimères et que les espèces extraites sont : ZnL₂(HL) et ZnL₂ dans le cas du D₂EHPA et ZnL₂(HL)₂ et ZnL₂(HL) dans le cas (HEH(EHP).

2. Système D₂EHPA – TOPO .

Les travaux de recherche portant sur l'extraction du zinc par le système D₂EHPA – TOPO nous ont permis de tirer les remarques suivantes [12] :

- l'augmentation de la concentration du système permet l'augmentation des rendements d'extraction;
- les valeurs de pH, relativement acide, favorisent l'extraction du zinc,
- l'influence des impuretés (Al,Fe) sur l'extraction dépend de leurs concentrations dans les solutions,
- l'application de la loi de Vant'Hoff a permis de définir la réaction d'extraction comme étant exothermique [13] .

3. Acides carboxyliques.

Les acides carboxyliques sont des extractants très intéressants pour les métaux divalents et trivalents. Ils sont caractérisés souvent par une faible solubilité dans l'eau et une sélectivité importante pour les métaux trivalents. Nous distinguons deux types d'acides carboxyliques : linéaires et ramifiés.

Sato [14] a montré que le zinc peut être extrait par les acides carboxyliques ramifiés voisins de l'acide versatic 9, et que les rendements d'extraction du zinc dépassent les 90 % à pH = 4,70 avec un rapport 1/2. Cet extractant offre la possibilité à la séparation du Fe(II) et Zn (II), par action sur le pH de la phase aqueuse. Il a été montré qu'entre pH 3 et pH 4 on extrait sélectivement et quantitativement le Fe(II). A pH 5,2 on peut extraire le Zn (II) à plus de 90%.

4. Oxyde de Triphénylphosphine (TPPO).

Les travaux de recherche de V.M Shinde et coll, [15] ont montré que le zinc et le cadmium peuvent être extraits par l'oxyde de triphénylphosphine (TPPO) dilué dans le toluène à 25°C. Pour l'extraction du zinc, les conditions opératoires suivantes ont été considérées:

Quantité de zinc = 10 µg

Acidité du milieu = 3,5 –4,0 M HCl

Phase organique = TPPO dilué dans le toluène à 3,5 %

Rapport O/A = 1.

5. Sels d'ammonium quaternaires.

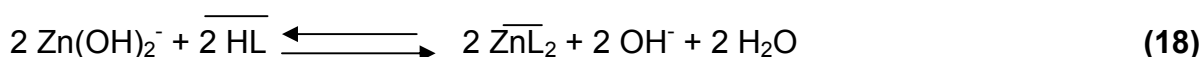
Les ammoniums quaternaires sont en général plus efficaces que les amines [15]. Le zinc peut être extrait par les sels d'ammonium quaternaire à longues chaînes, appelés souvent Tricaprymonométhylchloro d'ammonium (TCMMCA).

L'espèce extraite à partir des solutions chlorhydriques est $L_3NHZnCl_3$. Le toluène-3,4-dithiol, noté par H_2T , a été utilisé dans l'analyse qualitative du zinc, parce qu'il forme des composés colorés avec lui [16].

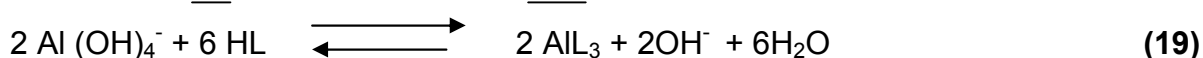
6. Dérivés alkylés de 8-hydroxy- quinoline (Kelex 100)

Lévêque et Helgorsky [17] ont employé le kelex 100 dilué dans le kérosène pour extraire le zinc et l'aluminium des solutions aluminates de Bayer. Les réactions qui décrivent l'extraction du zinc et de l'aluminium sont les suivantes :

Pour l'extraction du zinc, nous avons :



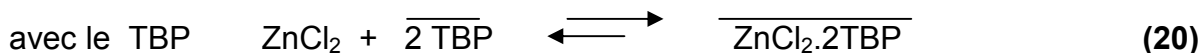
Pour l'extraction de l'aluminium, nous avons:



Dans cette partie, le Zn (II) a été extrait à partir de solutions concentrées de Bayer, qui contiennent 450 g/L de Na₂O, 80 g/L de Al₂O₃ et 190 ppm de Zn(II) en utilisant le Kelex 100 dilué dans le kérosène, en présence de l'isodécane à 12 % [18].

7. Système TBP/TOPO

L'extraction du Zinc par le tributyl phosphate (TBP) et l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO) a été étudiée à partir des solutions chlorhydrique où les espèces extraites sont : ZnCl₂ et HZnCl₄ solvatées par deux ou trois molécules de solvant [19]. Les principales réactions proposées sont les suivantes :



1.4.1.2. Extraction par solvant du cadmium

1. Composés organophosphorés

De nombreux travaux de recherche [20] ont montré que les composés organophosphorés tels que l'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique (D₂EHPA), l'acide 2-éthylhexylphosphonique (EHEHPA) et l'acide di(2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique (DTMPPA) dilués dans le toluène peuvent être utilisés avec succès pour l'extraction du cadmium à partir de solutions acides.

2. LIX 973N .

Alguacil F.J, [21] a étudié l'extraction du cadmium par le LIX 973N qui est un mélange de 5-dodécyl-salicylaldoxime et de 2-hydroxy-5-nonylacétophénone oxime qui contient un modifiant appelé tri-décane .

Les tests d'extractions du cadmium par le LIX 973N ont été effectués à partir de solutions sulfuriques. L'espèce extraite dans ces conditions est de la forme CdL₂ .

3. Solvants oxygénés.

E. Galghardi [22] a étudié l'extraction du cadmium en milieu chlorhydrique par les solvants oxygénés suivants : butanol, pentanol et heptanol. Il a constaté que les rendements d'extraction diffèrent d'un solvant à un autre et l'efficacité d'extraction suit l'ordre suivant: : heptanol > pentanol > Butanol. La figure 2 illustre l'extraction du cadmium par les solvants oxygénés.

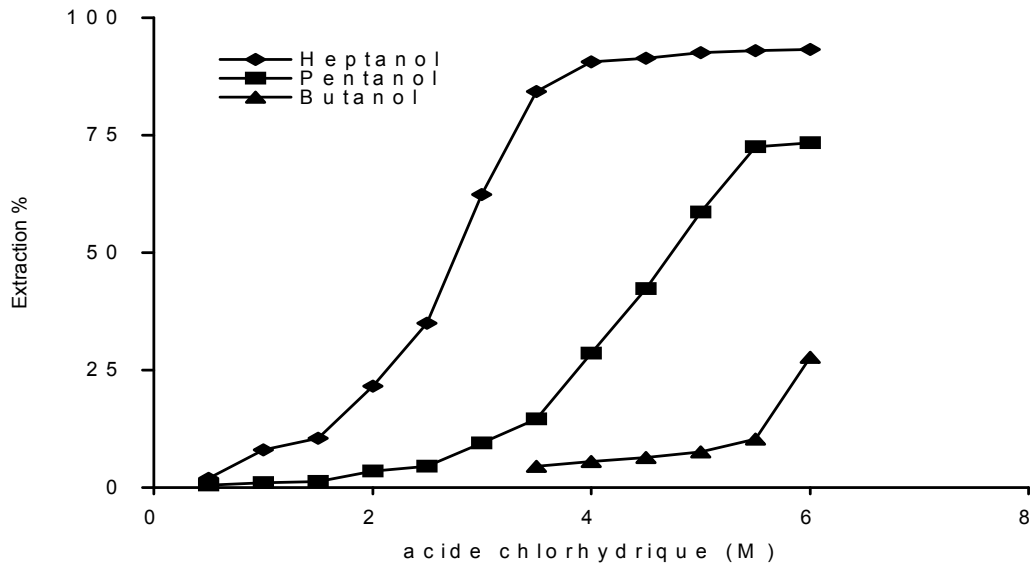


Figure 2 : Extraction du cadmium par les solvants oxygénés [22]

4. Acétylacétone et dérivés.

L'extraction du zinc, du cadmium et de l'aluminium en milieu sulfurique par l'acétylacétone diluée dans le benzène a été étudiée par G.P. Morie [23] à des pH allant de 0 à 4. Cette étude a montré que l'efficacité de récupération de ces trois métaux est la suivante: zinc > cadmium > Aluminium.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 3. Le même auteur a montré que l'efficacité d'extraction du cadmium varie en fonction de diluent utilisé. La figure 4 montre que l'acétylacétone diluée dans le chlorure de carbone ou le benzène extrait moins lorsque ce dernier est dilué dans le chloroforme

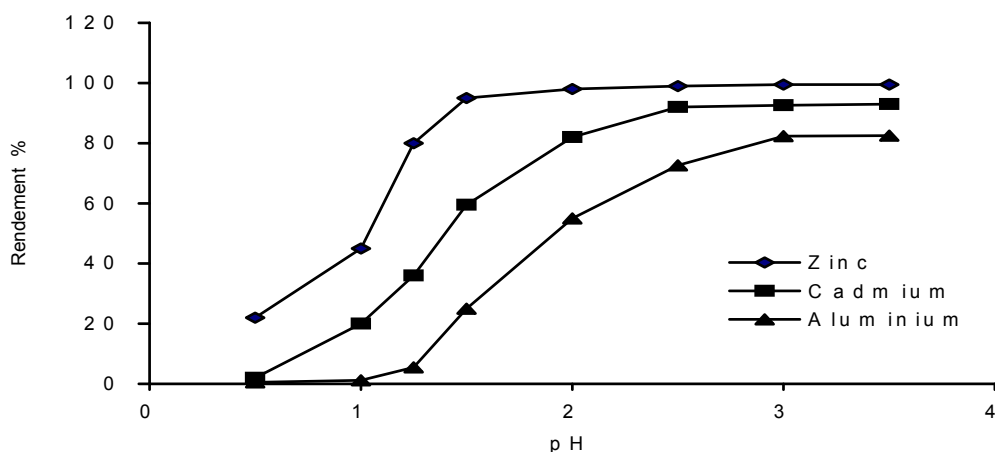


Figure 3 : Extraction du zinc, du cadmium et de l'aluminium par l'acétylacétone diluée dans le chloroforme [23].

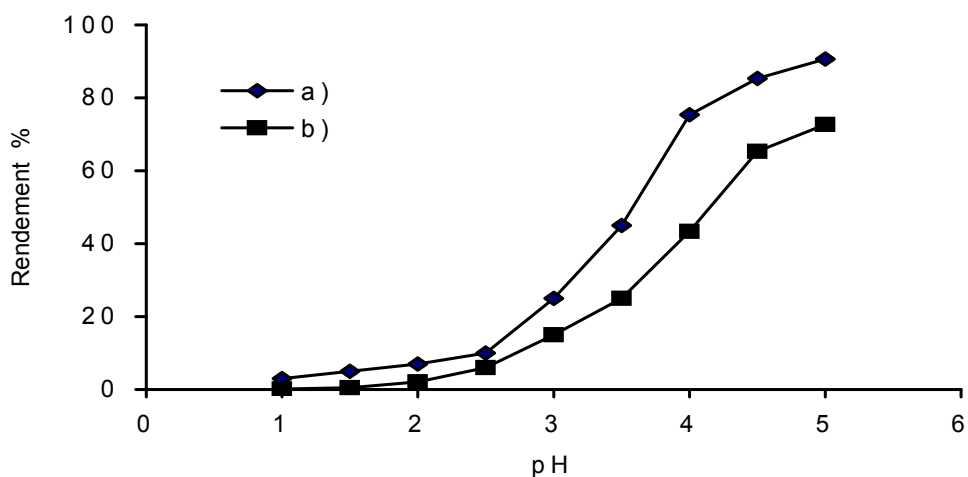


Figure 4 : Extraction du cadmium par l'acétylacétone diluée dans le tétrachlorure de carbone (a) et le benzène (b) [23].

5. Tenoyltrifluoroacétone (TTA)

Cette étude a montré que le cadmium peut être extrait par la tenoyltrifluoroacétone (TTA) diluée dans le benzène en milieu chlorhydrique à 0,02 M. A faible acidité, il se forme des complexes de types $\text{Cd}(\text{TTA})_2$, $\text{In}(\text{TTA})_2^+$, $\text{Cd}(\text{TTA})^{+2}$. A forte acidité, le cadmium n'est pas complexé en phase aqueuse [24]. La figure 5 montre l'extraction du cadmium par la TTA diluée dans le chloroforme.

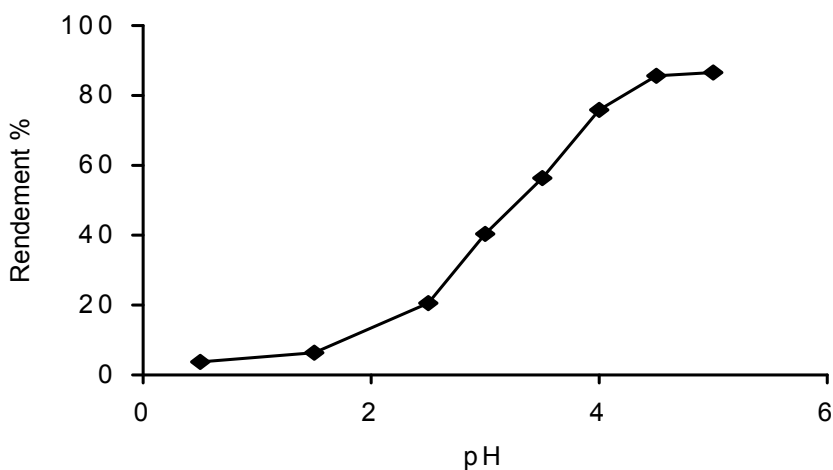


Figure 5 : Extraction du cadmium par la TTA diluée dans le chloroforme [24]

6. Dithizone ou (Diphénylthiocarbazone)

Pinipenko [25] a étudié l'extraction du cadmium par la dithizone diluée dans le CCl_4 à pH compris entre 2 et 6 sans ajout de solution tampon (acétate d'ammonium). La figure 6 montre l'influence du pH sur l'extraction du cadmium par la dithizone diluée dans le tétrachlorure de carbone sans solution tampon.

Pierce [26] a repris les travaux d'extraction du cadmium par la dithizone en présence d'une solution tampon acétique (0,10 M) et à des valeurs de pH supérieures à 3. Il a remarqué que les conditions d'extraction sont favorables pour la séparation du cadmium, du zinc contenu dans la même solution initiale. La figure 7 illustre l'influence du pH sur la séparation du cadmium et du zinc par la dithizone diluée dans le tétrachlorure de carbone, en présence d'une solution tampon.

7. Acides carboxyliques

L'extraction du cadmium par les acides carboxyliques est effective. La comparaison des radicaux C_1 à C_{18} des acides monocarboxyliques, saturés ou non, a été faite sur des solutions du cadmium de concentrations allant de 10^{-5} à 10^{-7} M en milieu perchlorique et le diluant utilisé est le chloroforme [27]. La figure 8 montre l'extraction du cadmium par certains acides carboxyliques.

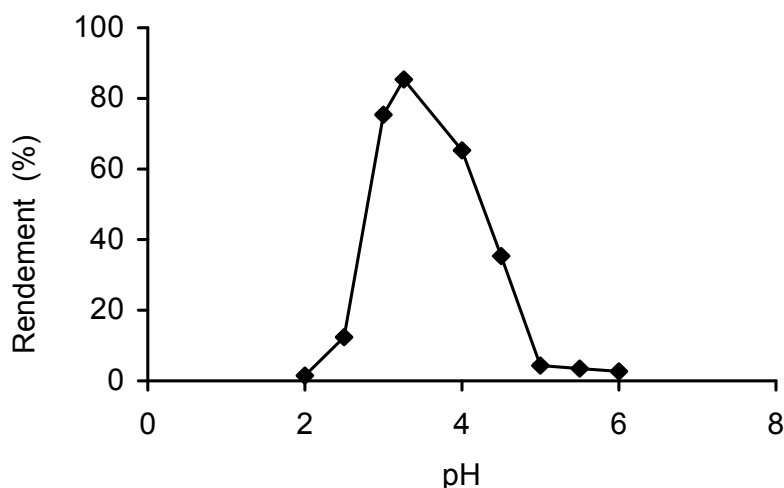


Figure 6: Influence du pH sur l'extraction du cadmium par la dithizone diluée dans le chloroforme, sans solution tampon [25]

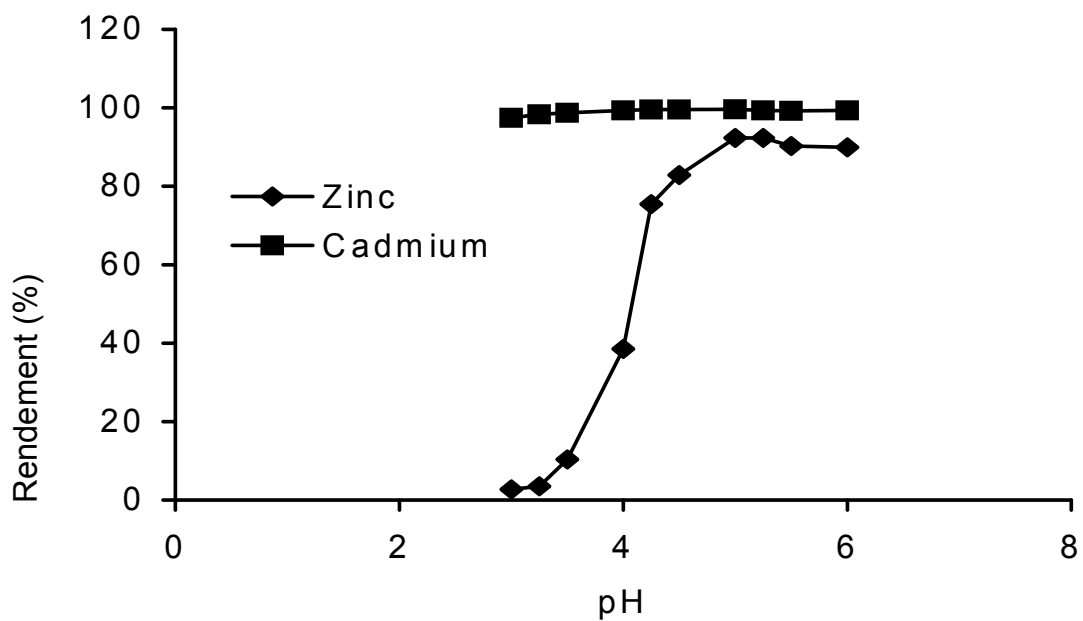


Figure 7: Influence du pH sur l'extraction du cadmium par la dithizone diluée dans le chloroforme, avec solution tampon [26]

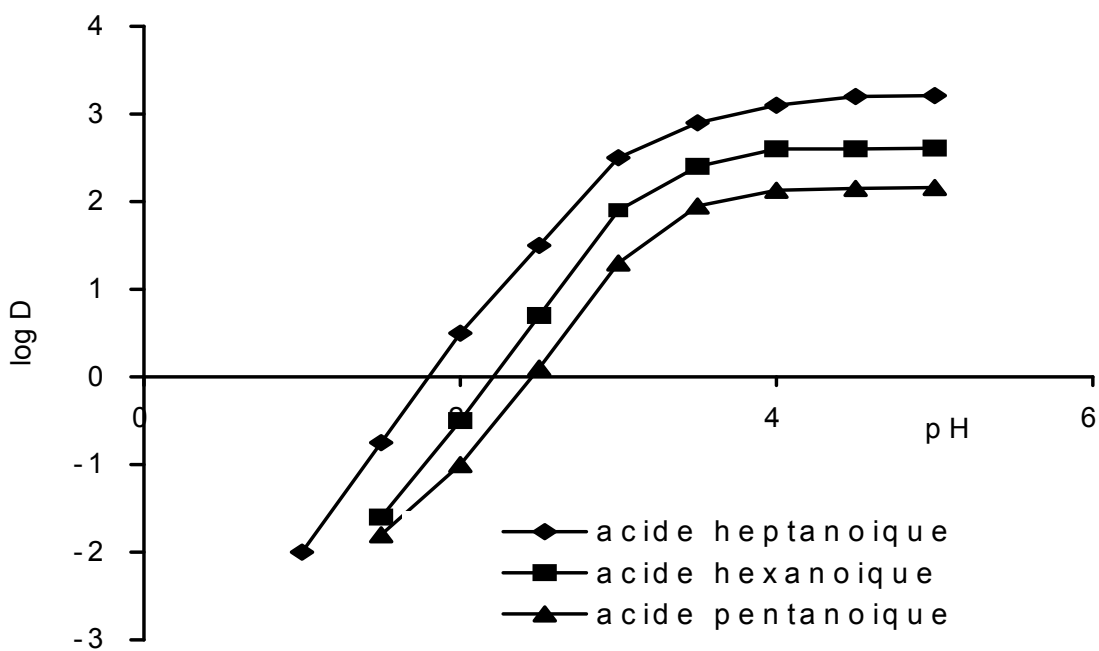


Figure 8 : Extraction du cadmium par les acides carboxyliques [27] (D étant le coefficient de distribution).

8. Mono et dialkylphosphate

Les extractants monoalkylphosphates de types RH_2PO_4 et les dialkylphosphates dilués dans le kérosène ont été utilisés pour la première fois dans la séparation Zn/Cd en milieu sulfurique [28].

Une comparaison d'efficacité entre les mono et les diéthylhexylphosphates a été faite en milieu H_2SO_4 ou HClO_4 [28]. Aux faibles acidités, en milieu sulfurique ou nitrique, le DEHPA est plus efficace que le MEHPA, lorsqu'il est dilué dans l'heptane.

Cette étude propose un schéma d'extraction du cadmium des solutions intermédiaires issues des solutions de traitement des résidus de zinc. Les solutions d'indium sont complexées par l'acide ascorbique et extraites par le DEHPA avec un rapport O/A = 1, puis réextraites par HCl de concentration comprise entre 9 et 10 M [29].

9. Tributylphosphate (TBP).

Le tri-n-butylphosphate (TBP) a été utilisé pour purifier le cadmium à 99,50 % qui est contaminé par Zn, Pb, Ni, Ag et As, lors de son extraction des minerais de zinc. Son extraction se fait souvent par le TBP dilué dans le benzène à 40 % à partir des solutions acides contenant 40 à 50 g/l de cadmium, et son élution se fait par une solution d'acide chlorhydrique à 0,50 M [30].

1.4.3. Extraction par solvant du chrome.

1. Dérivés alkylés de 8-hydroxy-quinoline (Kelex 100).

Peu de travaux de recherche sont consacrés à l'étude de l'extraction du chrome dont une partie a montré que le Kelex 100 est l'extractant adéquat. En 1985, les recherches de l'extraction du chrome se sont orientées vers l'utilisation simultanée de deux extractants (effet du synergisme), surtout lors de son extraction à partir des solutions réelles (minerais de zinc) [31].

2. LIX 63.

En France, D. Bauer et al., [31] a utilisé le 5,8-diéthyl-7-hydroxy-6-dodécane oxime (LIX 63) en présence de l'acide octylphénylphosphate (OPPA) pour extraire le chrome à partir des solutions de lixiviation du minerai de zinc. Il a conclu que les conditions d'extraction étudiées ont permis l'obtention d'un rendement important (> 83%). Par la suite, Flett s'est intéressé au mécanisme et à l'influence des principaux facteurs sur l'extraction [32].

3. Acide d'octylphénylphosphate ou acide p-(1.1.3.3.tétraméthyle butyle) phényle phosphorique (OPhPA)

A.Mellah et D.Bauer. [33] se sont intéressés à l'extraction du titane, du cadmium et du chrome à partir des solutions d'acide phosphorique 5 et 7 moles/litre, (figure 9 et 10). La phase organique utilisée est un mélange d'acide p-(1.1.3.3.tétraméthyle

butyle) phényle phosphorique (0,2 M) dans le kérosène traité. Ils ont conclu que le rendement d'extraction du titane > chrome > cadmium pour une concentration en $H_3PO_4 \geq 7$ M et pour une concentration en $H_3PO_4 \leq 5$ M, le rendement d'extraction du chrome > cadmium > titane.

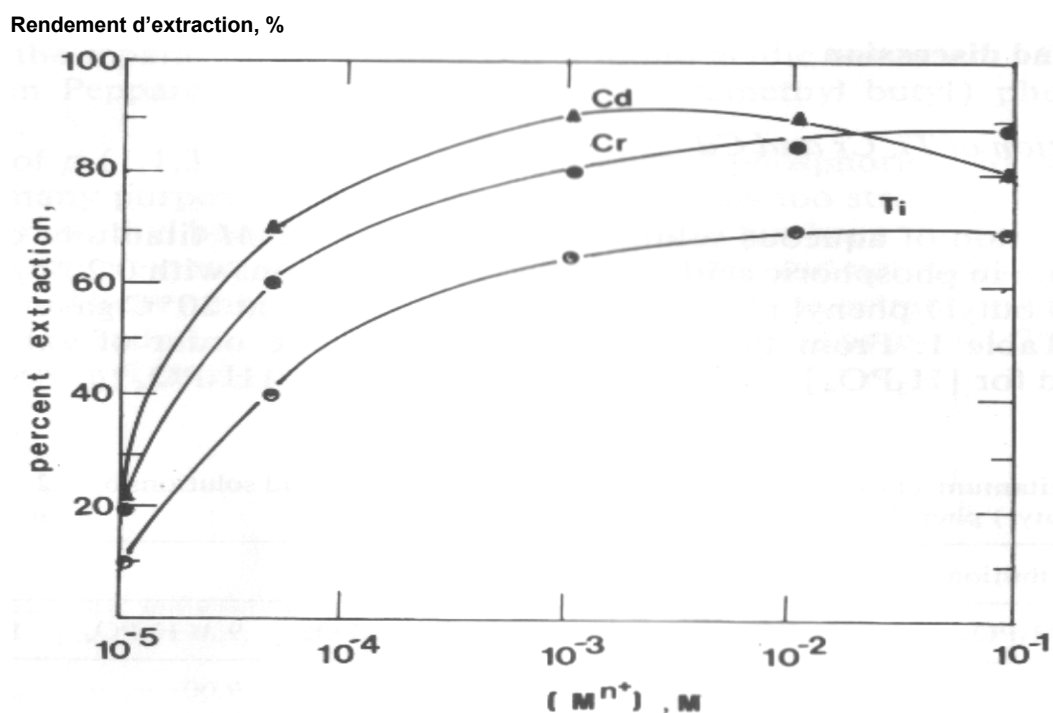


Figure 9 : Influence de la concentration du Ti, Cd et Cr sur le rendement d'extraction, [OPhPA] = 0,2 M ; [H₃PO₄]_{aq} = 7 M. [33].

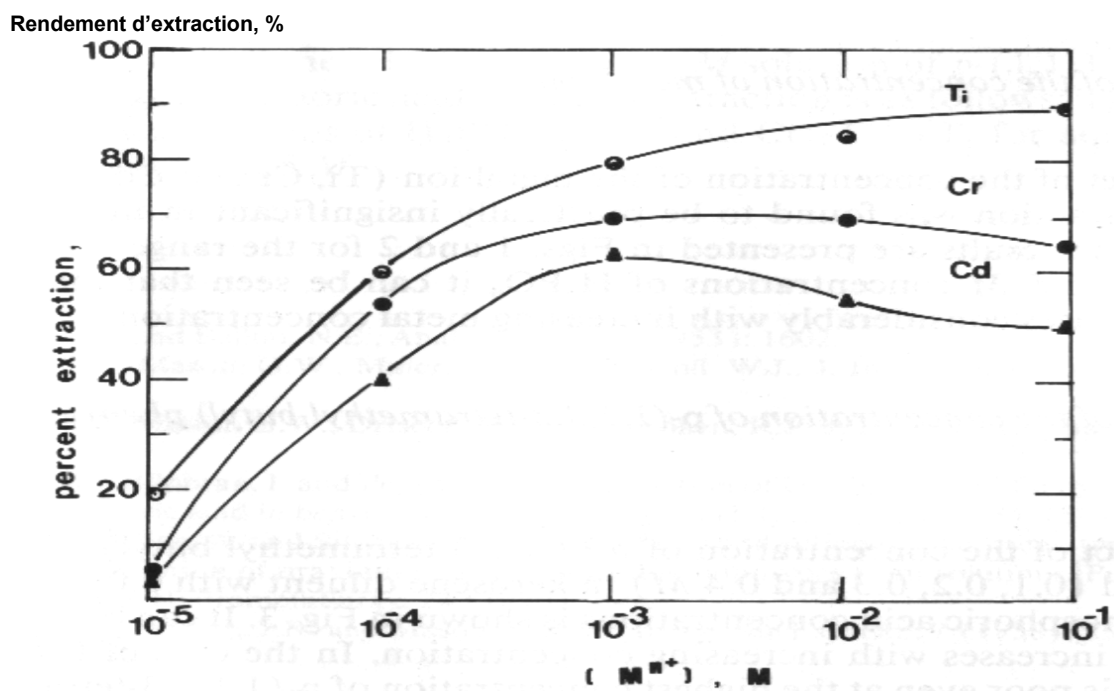


Figure 10 : Influence de la concentration du Ti, Cd et Cr sur le rendement d'extraction, [OPhPA] = 0,2 M ; [H₃PO₄]_{aq} = 5 M. [33].

1.5. Conclusion.

Dans ce chapitre nous avons montré l'importance du zinc, du cadmium et du chrome dans les domaines de l'industrie et de la recherche et mis en exergue les travaux de recherche relatifs aux procédés de leur récupération.

Les travaux de recherche actuels sur ces métaux de faibles concentrations visent à mettre en œuvre des procédés de récupération pour aboutir à une extraction sélective et plus quantitative possible. Signalons qu'en Algérie, très peu de travaux traitent de la récupération de ces métaux, surtout en milieu phosphorique.

Le second chapitre sera consacré à la caractérisation et au prétraitement de l'acide phosphorique industriel produit à l'unité des engrais phosphatés d'Annaba pour éliminer les matières organiques par l'adsorption au moyen d'une bentonite algérienne. Ce travail original a fait l'objet de nombreuses publications dans des revues de spécialité à comité de lecture international.

C h a p i t r e 2

2- Prétraitement de l'acide phosphorique industriel d'Annaba, Algérie.

Une partie de ce travail a fait l'objet de publications :

1. **A.Mellah**, A. Silem, R.Kada, A. Boualia, Qualitative and quantitative analysis of organic matter contained in industrial phosphoric acid , Canadian Journal of Applied Spectroscopy, 36 (4) , 94- 97 , (**1991**).
2. **A. Mellah**, A. Silem, A. Boualia, R. Kada. Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon: Equilibrium Study, Chemical Engineering and Processing, 31 (3), 191-194, (**1992**).
3. A. Silem , A. Boualia, R. Kada, **A. Mellah**, Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon: Batch Contact Time Study and Linear Driving Force Models, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 70 (3), 491-498, (**1992**).
4. A.Boualia, **A. Mellah**, T.T.Aissaoui, K. Menacer and A. Silem, Adsorption of organic matter contained in industrial H_3PO_4 onto bentonite : batch-contact time and kinetic study, Applied Clay Science, 7, 431-445, (**1993**).
5. **A.Mellah**, S. Chegrouche and L.Setti, Pretreatment of industrial phosphoric acid by algerian filter aids, International Journal of Mineral Processing, volume 41, 295-303, (**1994**).
6. **A.Mellah**, D. Benachour, Etude de l'adsorption des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique d'Annaba (Est-Algérie) par une bentonite algérienne activée. Proceedings of the 2nd Conference on the Valorization of Phosphates and Phosphorus Compounds, COVAPHOS II, Marrakech, Maroc, **9-11 Novembre 2006**

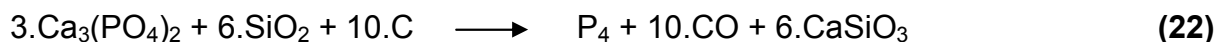
2-1- Introduction.

Dans le présent chapitre nous allons aborder l'acide phosphorique pour expliquer les différentes étapes de sa production à partir de l'attaque sulfurique des phosphates de Djebel El Onk (Tébessa).

Une partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation physico-chimique des phosphates et de l'acide phosphorique produit. Un prétraitement de l'acide phosphorique a été jugé nécessaire pour éliminer les matières organiques qui gênent considérablement la récupération des métaux lourds, lors de leur extraction en interagissant avec les solvants organiques pour former des émulsions stables et /ou des crasses à l'interface organo-aqueuse . L'élimination de ces matières organiques apparaît ainsi comme une étape importante, à la fois pour la production de l'acide phosphorique et d'engrais décontaminés et pour la récupération des métaux lourds. [5].

Industriellement, deux voies d'accès peuvent être envisagées pour obtenir l'acide phosphorique à partir des phosphates. Ce sont le procédé par voie humide et le procédé par voie thermique. Le procédé par voie humide est de loin le plus important et il sera explicité de façon détaillée dans la présentation de l'unité de production d'acide phosphorique d'Annaba.

Le Procédé thermique est un procédé plus onéreux. Il utilise la réaction d'oxydation du phosphore, lui-même obtenu par réduction au four électrique à 2000°C du phosphore tricalcique en présence de sable et de coke. Cette opération est suivie de l'hydratation de l'anhydride phosphorique ainsi formé. Les réactions sont les suivantes :



2-2- Unité de production de l'acide phosphorique d'Annaba .

2-2-1- Présentation de l'unité de production d'H₃PO₄ .

Les gisements algériens de phosphates sont actuellement estimés à 02 Milliards de tonnes dont le plus important est celui de Djebel El Onk avec des réserves prouvées de l'ordre de 731 Millions de tonnes. Les phosphates algériens présentent une teneur de 20 à 26% en P₂O₅ , ce qui correspond à une quantité de 500 Millions de tonnes au moins [9].

L'Algérie, considérée comme étant un pays producteur d'acide phosphorique, dispose d'une unité de production, depuis 1972, (unité d'engrais phosphatés d'Annada – Est Algérie) qui produit annuellement 550.000 tonnes d'engrais phosphatés ainsi que 450.000 tonnes d'acide sulfurique et 175.000 tonnes d'acide phosphorique brut qui contient des métaux valorisables et dont leur exploitation demeure toujours un problème épineux [8].

Le procédé de fabrication de l'acide phosphorique par attaque sulfurique est illustré par un schéma simplifié et présenté par la figure 11.

La production d' H_3PO_4 compte cinq (05) étapes successives : broyage du phosphate, attaque sulfurique, filtration du gypse, concentration de l'acide et récupération de H_2SiF_6 , clarification et purification.

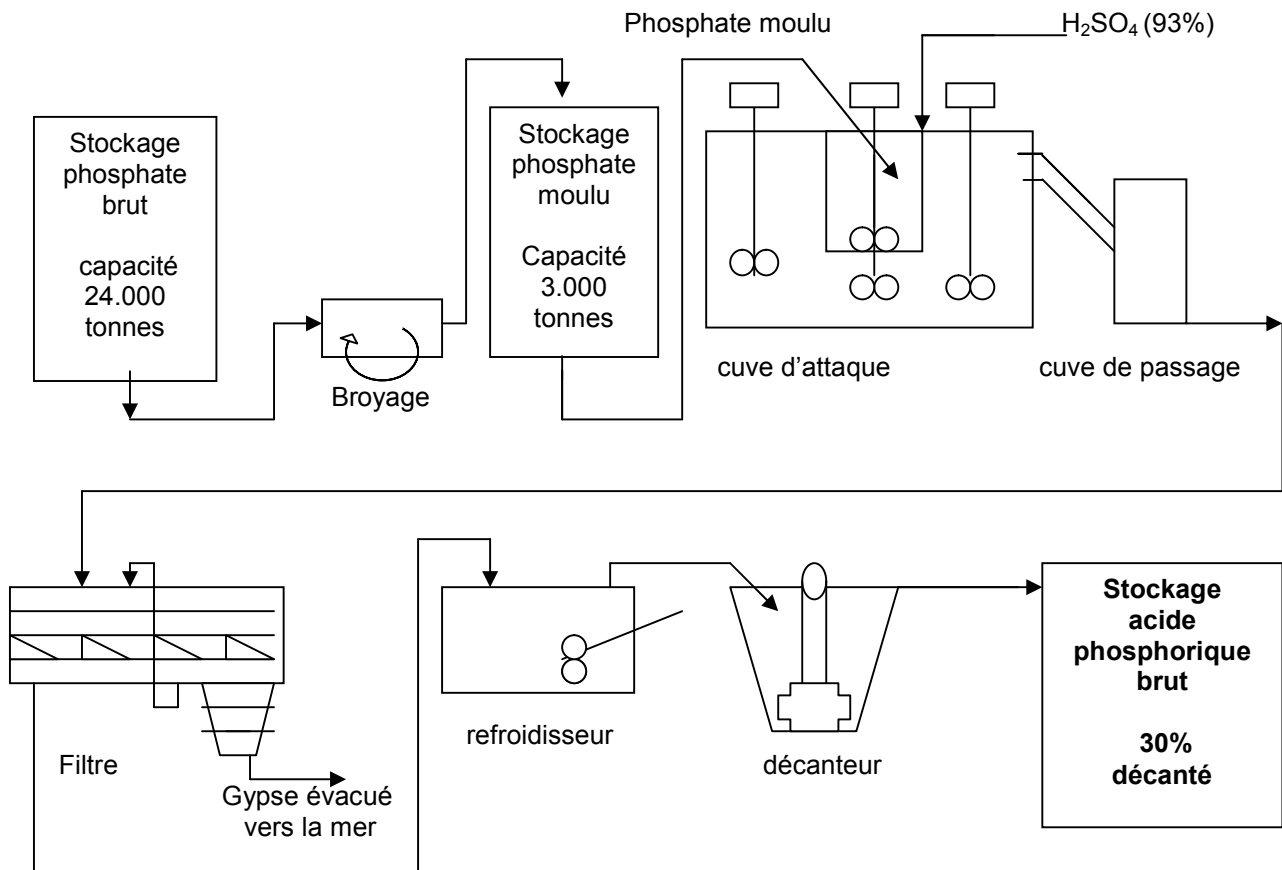


Figure 11 : Schéma de fabrication d'acide phosphorique par attaque sulfurique.

L'attaque du phosphate a lieu à la pression atmosphérique dans une cuve non compartimentée équipée d'agitateurs (un agitateur central et deux latéraux) et refroidie par l'air. On y introduit le phosphate brut broyé sec, avec une granulométrie de l'ordre de $200 \mu m$, et l'acide sulfurique concentré (concentration massique comprise entre 70 et 98%). L'air assure simultanément le refroidissement du milieu réactionnel et l'entraînement des composés fluorés formés. La température est de $80^{\circ}C$ correspondant à un procédé conduisant à la fabrication d'un acide de teneur comprise entre 28 et 32% en P_2O_5 et à la formation du gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Si la température de la cuve s'élevait, on aurait alors formation de l'hémihydrate comme le montre le diagramme représenté par la figure 12 [7].

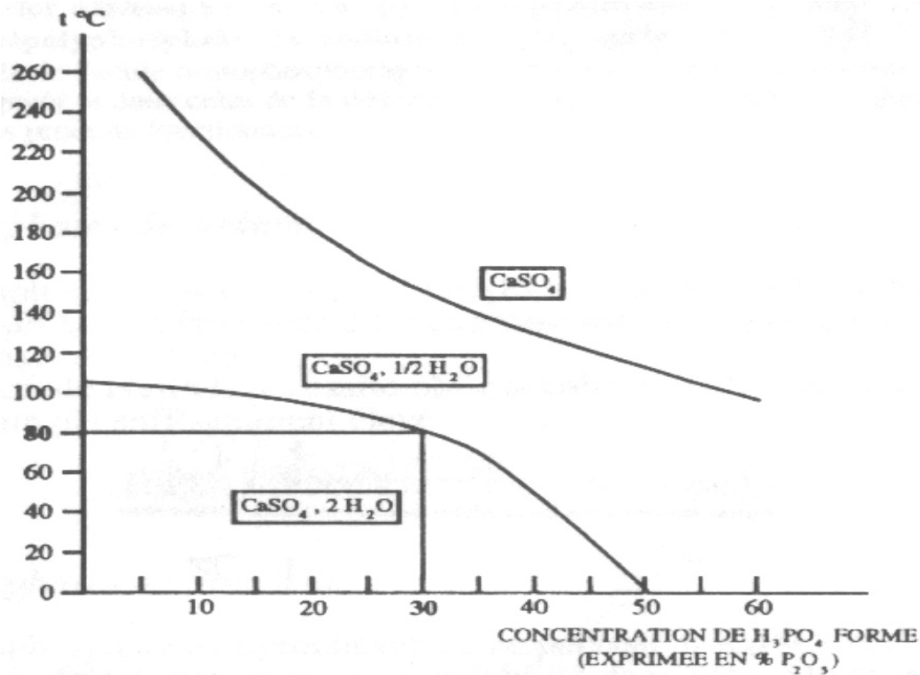


Figure 12 : Diagramme de Nordengren montrant que dans le procédé dihydrate une attaque à 80°C conduit à un acide phosphorique à 30% en P₂O₅. [7]

La technologie utilisée doit être performante afin d'assurer :

- un rendement optimal en évitant les pertes pouvant se produire soit par la précipitation du gypse à la surface des grains de phosphate dont l'attaque est stoppée (c'est le cas lorsque la concentration en H₂SO₄ est trop élevée), soit par syncrétisation entre le gypse et le phosphate (c'est le cas lorsque la concentration en H₂SO₄ est trop faible),
- la fonction de refroidissement (constance de la température) et le traitement du courant gazeux sortant de la cuve pour éliminer le fluor avant rejet à l'atmosphère,
- La bonne dispersion de H₂SO₄ afin d'éviter toute surconcentration,
- La dispersion des mousses provoquées par le dégagement de CO₂.

L'opération d'attaque est suivie par la filtration qui est une opération essentielle dans le procédé car la quantité de solide à extraire est très importante allant de 4 à 5 tonnes / tonne de P₂O₅ produit. La rétention de liquide dans le gâteau de gypse est considérable, 25 à 35% en poids, impliquant un lavage périodique.

Après l'étape de refroidissement et de décantation, l'acide phosphorique, ainsi obtenu, est stocké.

L'acide phosphorique obtenu par voie humide est beaucoup moins pur que l'acide « thermique ». Il contient des impuretés organiques et surtout minérales avec la présence d'éléments tels que Fe, V, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn, Al, ... On procède donc, si nécessaire, à des opérations de purification allant d'une simple décoloration-clarification [42] à des opérations plus complexes d'extraction liquide-liquide au moyen de solvants organiques qui extraient l'acide phosphorique sous forme moléculaire préférentiellement aux impuretés de type ionique.

2-3- Composition chimique des phosphates de Djebel El Onk (Tébessa) , Algérie.

La composition chimique des phosphates de Djebel El Onk, fournie par l'entreprise FERPHOS – Tébessa, a été déterminée au Centre de Recherche Nucléaire de Draria du Commissariat à l'Energie Atomique CRND/COMENA, par activation neutronique et par fluorescence X.

L'échantillon représentatif fourni, désigné par PA₀₁ est broyé à l'aide d'un broyeur à mâchoires. Après un second broyage fin, la poudre obtenue est tamisée à l'aide d'un tamis de petites mailles.

Pour sa caractérisation par activation neutronique, l'échantillon est enveloppé dans une feuille d'Al et placé dans une navette en plastique contenant des standards multiélémentaires.

L'irradiation est effectuée auprès du réacteur NUR du Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND) , Commissariat à l'Energie Atomique (COMENA) dans le cas d'une irradiation sous Cadmium. Sa durée varie de 8 à 16 heures selon les disponibilités. Après un temps de refroidissement de 8 jours, on accède aux éléments de période intermédiaire: Sm, Mo, U, Th, As, W, Br, Ta, Na, La.

Un second comptage effectué après un mois de repos permet la détermination des éléments: Ce, Yb, Th, Cr, Hf, Ba, Sr, Nd, Ag, Zr, Cs, Fe, Cd, Tb, Sc, Rb, Zn, Ta, Co, Eu, Sb, soit au total une trentaine d'éléments.

Le dispositif expérimental de fluorescence X qu'il s'agit de calibrer pour son exploitation en routine est basé sur un système d'excitation par trois sources isotopiques annulaires Fe-55; Cd-109 et Am-241. les énergies d'excitation respectives (5.9 keV, 22.6 keV et 60 keV, permettent de couvrir une gamme en éléments comprenant les majeurs, les mineurs et quelques traces.

La technique Emission-Transmission (E-T) [34] appliquée à une cible de Mo a permis de déterminer les coefficients d'absorption des éléments visés dans l'échantillon.

Pour un échantillon homogène, d'épaisseur intermédiaire (1 à 2 mm), la masse par unité de surface de l'élément *i* est déterminée par l'expression :

$$\chi_i = I_i F_i / S_i \quad (1)$$

où S_i représente la sensibilité de l'élément *i* calculée à partir d'une courbe expérimentale de calibration. I_i est l'intensité de la raie relative à l'énergie E_i . Le facteur F_i est déterminé par la technique E-T en utilisant l'équation suivante :

$$F_i = \chi_i^m / (1 - \exp(-\chi_i^m)) \quad (2)$$

Où m est la masse surfacique de l'échantillon à analyser. χ_i représente le coefficient d'absorption massique totale des radiations primaires, est calculé par l'expression :

$$\chi_i = (\mu_i(E_o)/\sin\Psi_1) + (\mu_i(E_i)/\sin\Psi_2) \quad (3)$$

avec $\mu_i(E_o)$ et $\mu_i(E_i)$ les coefficients d'absorption massique des radiations primaire et fluorescente d'un élément i de l'échantillon, Ψ_1 et Ψ_2 les angles incident et émergent par rapport à la surface de l'échantillon.

Le traitement des spectres ainsi que le calcul des intensités et des concentrations des éléments est effectué par le programme GANAAS [34] pour ce qui concerne les spectres gamma et par AXIL et QXAS pour les spectres X [34] .

Les concentrations des éléments déterminés par activation neutronique dans l'échantillon représentatif de Phosphates algériens (PA_{01}) sont présentées dans le tableau 7. Les incertitudes qui l'accompagnent ne comprennent que l'erreur statistique de comptage.

Une caractéristique importante de l'échantillon est la teneur élevée en uranium (plus de 120 ppm en moyenne). Ceci nécessite dans le traitement des spectres gamma obtenus de tenir compte de la contribution des produits de fission dans les pics du La, Ce et Ba principalement.

L'évaluation de cette contribution nécessite d'irradier en même temps que l'échantillon, un étalon pur de 100 ppm d'uranium. Moyennant une procédure composée de deux irradiations et de deux comptages effectués à un mois d'intervalle.

On accède à la teneur d'une trentaine d'éléments (30) avec une précision moyenne voisine de 4% pour les éléments majeurs et de 2% pour les terres rares.

Les résultats de l'analyse par Fluorescence X sur le même échantillon montrent une grande complémentarité de ces deux techniques (tableau 8). En effet, la FRX donne la teneur en P, K, Ca, Ti, V et Se que ne permet pas d'avoir le protocole utilisé pour l'AANI. Par contre, dans la famille des lanthanides, seuls trois éléments sont accessibles: La, Ce et Nd.

Parmi les actinides, seul l'uranium est mesuré en FRX. Ceci est dû à la faible efficacité de la FRX pour les éléments de $Z > 45$. Une meilleure prise en compte de l'interférence de la raie K β du fer permettrait la détermination de la teneur du cobalt.

Les précisions atteintes dans les déterminations des teneurs sont de l'ordre de 9% pour les majeurs, et de 11% à 18% pour les autres éléments déterminés: elles sont donc globalement moins bonnes qu'en AANI.

Parmi les 13 éléments dosés en commun (Cr, Fe, Cd, Zn, As, Br, Sr, Zr, Ba, La, Ce, Nd, U) les plus grands écarts (>30%) sont enregistrés pour le Cr, Fe, Zr, Ba et U, la plus grande divergence étant réalisée pour le Ba et Zr. Pour les autres éléments l'accord est satisfaisant.

Les méthodes utilisées ont permis le dosage d'une quarantaine (40) d'éléments dans l'échantillon de phosphates algériens. Les deux techniques apparaissent tout à fait complémentaires l'une de l'autre. Le choix de l'utilisation de l'une ou l'autre de ces

techniques repose en premier lieu sur la problématique qu'on désire résoudre et sur les moyens qu'on désire mettre en œuvre pour sa résolution. Si la composition en éléments majeurs suffit à répondre aux besoins, la FRX offre précision, souplesse et rapidité. Si ce sont les éléments traces (en particulier les terres rares) qui sont recherchés de façon non destructive, l'AANI nous semble incontournable.

Elément	PA ₀₁ en mg/kg
Na	0,60%±0,01
Sc	9,32±0,03
Cr	223,4±0,01
Fe	0,15%±0,03
Co	0,87±0,03
Cd	57,39±0,53
Zn	301,5±2,1
As	2,54±0,48
Rb	3,05±0,27
Sr	1144±75
Zr	310 ±10
Mo	15,1±2,7
Ag	1,14±0,03
Sb	1,09±0,01
Cs	0,16±0,01
Ba	304±17
La	113,7±1,4
Ce	87,9±1,2
Nd	85,1±4,5
Sm	34,7±1,5
Eu	4,17±0,05
Tb	2,93±0,02
Yb	14,24±0,05
Hf	1,03±0,05
Ta	0,11±0,03
Th	6,26±0,03
U	114,1±0,4

Tableau. 7 : Analyse d'un échantillon représentatif de phosphates algériens prélevé sur le site de Djebel El Onk-Tébessa, par analyse par activation neutronique.

Elément	PA ₀₁ en mg/kg
P	13,9%±0,6
K	2,11%±0,24
Ca	21,1±0,8
Cr	186±20
Fe	0,22%±0,02
V	37,6±3,9
Cd	66±10
Zn	244±24
Cu	98±10
Ti	115±8
Sr	764±72
Zr	32,1±3,3
Mo	27,4±3,7
Se	17,8±2,3
Y	155±2
Sn	68,8±4,9
Ba	193±8
La	87,7±5,8
Ce	54,4±5,2
Nd	71,4±6,4
U	70,8±8,9

Tableau 8 : Analyse d'un échantillon représentatif de phosphates algériens prélevé sur le site de Djebel El Onk-Tébessa par fluorescence aux rayons X.

2.4. Caractérisation physico-chimique de l'acide phosphorique produit .

La caractérisation de l'acide phosphorique produit, prélevé à l'unité des engrais phosphatés d'Annaba, est une étape importante et décisive pour la suite du travail, car elle permet de fournir certaines informations sur les propriétés physico-chimiques. Cette caractérisation consiste en la détermination des paramètres suivants :

2.4.1. Analyse chimique de l'acide phosphorique produit .

L'analyse chimique utilisée est la Fluorescence X qui est constituée de deux systèmes essentiels suivants [35] :

- Un système de production du rayonnement excitateur (tube à Rayons X de type SIEMENS) et une cible secondaire en molybdène permettant l'excitation de l'échantillon et l'élimination du bruit de fond.
- Un système de détection et d'analyse (détecteur Si(Li) et son électronique associés).

Les échantillons de l'acide phosphorique à analyser ont été irradiés par des faisceaux de RX d'énergie égale à 17,478 Kev.

Les principaux métaux identifiés par la fluorescence X sont montrés sur la figure 13.

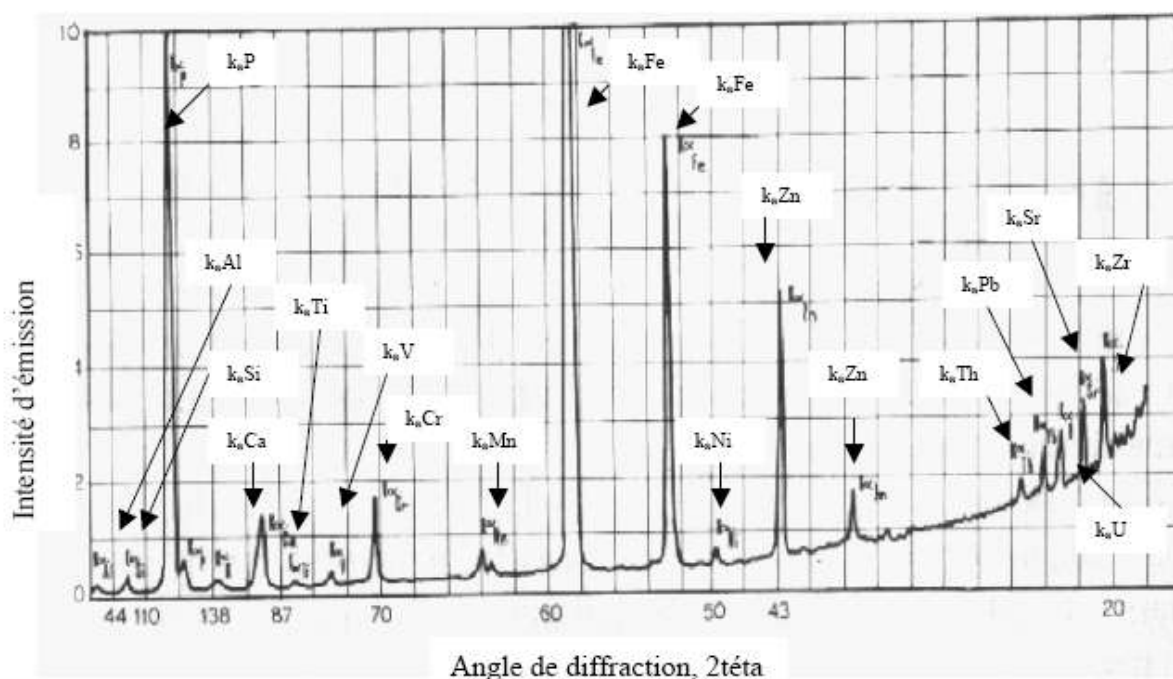


Figure 13 : Spectre d'analyse de l'acide phosphorique brut par Fluorescence X [36].

Plusieurs méthodes ont été également utilisées pour déterminer la composition chimique de l'acide phosphorique brut [8]. Les résultats d'analyse sont regroupés dans le tableau 9 . Nous donnons également à la 5^{ème} colonne de ce tableau une composition typique d'un acide phosphorique brut [10].

2.4.2. Analyse par activation neutronique de l'acide phosphorique produit .

L'analyse par activation neutronique de l'acide phosphorique produit à l'unité d'Annaba par attaque sulfurique d'un échantillon représentatif de phosphates algériens prélevés sur le gisement de Djebel El Onk , a donné les résultats présentés dans le tableau 10.

Eléments	H ₃ PO ₄ ⁽¹⁾ en mg/l	H ₃ PO ₄ ⁽²⁾ en mg/l	H ₃ PO ₄ ⁽³⁾ en %pds	H ₃ PO ₄ ⁽⁴⁾ en % pds
P₂O₅	28,87%	29,34%	29,1	30,0
Fe	Fe ₂ O ₃ = 2,93	Fe ₂ O ₃ = 4,21g/l	0,4	0,08
SO₄	25,52g/l	25,28g/l	2,4	-
SO₃	-	-	-	2,1
Al	Al ₂ O ₃ = 4,95g/l	Al ₂ O ₃ = 5,47 g/l	0,4	0,04
Ca	CaO = 3,82g/l	CaO = 3,69 g/l	0,17	0,45
Mg	MgO = 2,09g/l	MgO = 1,34 g/l	1,40	0,13
SiO₂	5,52g/l	3,04 g/l	0,7	-
SiF₆²⁻	-	15,54 g/l	-	0,41
F	14,15	0,33 g/l	1,6	2,17
TiO₂	-	30,0	-	-
V₂O₅	-	58,0	-	-
U	85,32	58,9	-	-
Mo	6,92	-	-	-
Cd	-	-	-	-
Cr	3,20	-	0,3	0,022
Zn	-	-	-	0,019
V	-	-	-	0,013
Ni	1,23	-	-	0,0034
Cu	0,34	-	-	0,0027
Mn	-	-	-	0,0009
As	-	-	-	0,0007
Pb	1,68	-	-	0,0002
Matières organiques	370,42	-	-	-

Tableau 9 - Analyse de l'acide phosphorique produit par attaque sulfurique des phosphates de Djebel El Onk –Tébessa.

- (1) **A.Mellah**, S. Chegrouche et L.Setti, pretreatment of industrial phosphoric acid by algerian filter-aids, *International Journal of Mineral Processing*, volume 41, 295-303. (1994)
- (2) A.Silem, A. Boualia and **A.Mellah**, the effect of raw and sulfonated kerosene-type diluent on the solvent extraction of uranium and co-extractable impurities from solutions. Part 2- industrial phosphoric acid, *Hydrometallurgy*, volume 24, 11-47, (1990),
- (3) Pierre Becker, Phosphates and phosphoric acid- Fertilizer *Science and Technology* Series-Vol 3- Marcel Dekker Inc- 1983.
- (4) Composition typique de l'acide phosphorique brut (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Weinheim, Germany, 1998).

Elément	H ₃ PO ₄ / PA ₀₁ en mg/kg
Na	0,56%±0,01
Sc	8,22±0,03
Cr	204,5±0,01
Fe	0,09%±0,03
Co	0,87±0,03
Cd	57,40±0,53
Zn	289,6±2,1
As	1,98±0,48
Mo	14±0,02
Ag	1,14±0,03
Sb	1,03±0,01
Cs	0,13±0,01
La	109,5±1,4
Ce	83,7±1,2
Nd	85,1±4,5
Sm	33,8±1,5
Eu	3,76±0,05
Yb	14,24±0,05
Hf	1,03±0,05
Ta	0,11±0,03
Th	6,26±0,03
U	110,8 ±0,4

Tableau 10 - Analyse de l'acide phosphorique produit par attaque sulfurique d'un échantillon représentatif de phosphates algériens de Djebel El Onk –Tébessa, par analyse par activation neutronique.

2.4.3. Caractéristiques physiques des acides phosphoriques produit.

Les principales caractéristiques physiques, déterminées à température ambiante, des acides phosphoriques bruts produit sont données dans le tableau 11 suivant :

Désignation	d, g/cm ³	V, mm ² /s	η, mPa.s	Normalité, N	pH
H₃PO₄/PA₀₁, brut	1,3028	4,5812	5,9684	-	0,38
H₃PO₄, brut [8]	1,2927	4,5556	5,8890	10,86	0,45
H₃PO₄, brut [37]	1,3307	11,3446	8,5253	-	0,56
H₃PO₄, prétraité [6]	1,2716	3,9950	5,0800	-	0,67

Tableau 11 : Caractéristiques physiques des acides phosphoriques produit.

[8]- L.Setti, Capacité de rétention et de filtration des terres filtrantes algériennes. Analyse des éléments majeurs contenus dans l'acide phosphorique industriel d'annaba prétraité. Mémoire d'Ingénieur, HCR/CDM, 1990.

[37]-A. Mellah, A. Silem, A. Boualia, R. Kada. Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon: Equilibrium Study, Chemical Engineering and Processing, 31 (3), 191-194, 1992.

[6] A.Boualia, A. Mellah, T.T.Aissaoui, K. Menacer and A. Silem, Adsorption of organic matter contained in industrial H₃PO₄ onto bentonite : batch-contact time and kinetic study, Applied Clay Science, 7, 431-445, (1993).

Nous donnons également la variation de la densité de l'acide phosphorique en fonction de la concentration de l'acide et de la température. Nous remarquons pour une densité comprise entre 1,2500 et 1,3400 g/ml, la concentration en H₃PO₄ est comprise entre 5 et 7 mol/l .

Concentration [H ₃ PO ₄] (mol/l)	d, g/ml				
	15°C	25°C	40°C	60°C	80°C
1,07	1,0553	1,0523	1,0468	1,0373	1,0247
2,27	1,1165	1,1129	1,1065	1,0963	1,0829
3,61	1,1837	1,1794	1,1721	1,1611	1,1472
5,11	1,2577	1,2527	1,2444	1,2326	1,2183
6,80	1,3391	1,3334	1,3242	1,3114	1,2969
8,71	1,4287	1,4223	1,4122	1,3985	1,3836
10,86	1,5271	1,5200	1,5092	1,4945	1,4792
13,29	1,6350	1,6275	1,6159	1,6003	1,5843

Tableau 12 – Variation de la densité de l'acide phosphorique en fonction de la [H₃PO₄] et de la température. [38]

2.5. Prétraitement de l'acide phosphorique brut.

La couleur de l'acide phosphorique brut, produit à l'unité des engrais phosphatés d'Annaba, varie entre le vert clair et le vert foncé. Ceci est dû à une augmentation de la matière organique qui gêne considérablement la récupération des métaux lourds, lors de leur extraction en interagissant avec les solvants organiques pour former des émulsions stables et/ou des crasses à l'interface organo-aqueuse.

L'élimination de ces matières organiques apparaît ainsi comme une étape importante, à la fois pour la production de l'acide phosphorique et d'engrais décontaminés, et pour la récupération des métaux lourds.

La présence des matières organiques dans l'acide phosphorique est généralement attribuée à la roche phosphatée et au procédé de fabrication de l'acide lui-même. Mstaf [39] montre que l'acide obtenu par le procédé hémihydrate peut contenir 5 à 10 fois plus de matières organiques que celui obtenu par voie dihydrate. Gorecki et al [40] signala qu'une grande partie des matières organiques peut provenir de la

solubilité d'agents anti-moussants utilisés lors de la digestion de la roche phosphatée. Saint Charmant et al, cités par Msatef [39] déclarèrent que les matières organiques contenus dans les phosphates Nord-Africains étaient constituées de bitumes ayant 10 à 20 carbones, cellulose, hydrocarbures condensés et de composés humiques.

A l'usine d'Annaba, les matières organiques existent en suspension colloïdale et sous forme soluble. Si la partie en suspension coagule pour être éliminée par le gypse au cours du refroidissement de l'acide, la partie soluble reste en solution.

Il n'existe pas à notre connaissance d'étude de caractérisation et d'élimination des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique industriel produit à Annaba. Les seules études que nous avons menées, ont fait l'objet de plusieurs publications dans des revues de renommée internationale, nous pouvons citer [5,6,37,41,42] :

[5]- **A.Mellah**, A.Silem, R.Kada and A. Boualia, Quantitative and Qualitative analysis of organic matter contained in industrial phosphoric acid, , Canadian Journal of Applied Spectroscopy, vol 36, 94-97, 1991.

[6]- A.Boualia, **A.Mellah**, T.T.Aissaoui, K. Menacer and A.Silem, Adsorption of organic matter contained in industrial H_3PO_4 onto bentonite : batch –contact time and kinetic study, Applied Clay Science, vol 7, 431-445, 1993.

[37]- **A.Mellah**, A.Silem, A. Boualia and R.Kada, Adsorption of organic matter from wet phosphoric acid using activated carbon: equilibrium study, Chemical Engineering and Processing, Vol 31, 191-194, 1992.

[41]- A.Silem, A. Boualia, R.Kada and **A.Mellah**, and Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon : batch-contact time study and linear driving force models, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 70, 491-498, June 1992.

[42]- **A.Mellah**, S. Chegrouche and L.Setti, Pretreatment of industrial phosphoric acid by algerian filter aids, International Journal of Mineral Processing, vol 41, 295-303, 1994.

La détermination des matières organiques par des techniques analytiques fait appel à leur extraction par des solvants organiques tels que le tétrachlorure de carbone, l'hexane, le cyclohexane et le chloroforme. Ce dernier est généralement conseillé pour l'extraction des matières organiques dissoutes dans l'eau [43]. Des tests d'extraction des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique brut par plusieurs solvants organiques réalisés au sein du laboratoire, ont effectivement montré que le pouvoir d'extraction du chloroforme était supérieure à celui des autres extractants testés. Ainsi, les matières organiques contenues dans l'acide phosphorique industriel ont été extraites par le chloroforme pour analyse. L'identification des matières organiques par analyse par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse a montré que la majorité de ces matières étaient principalement constituées de Di-n-butyl phtalate (82%). Les acides gras et l'acide oléique qui est utilisé comme agent anti moussant sont présents en très faibles proportions, comme le montre la figure 14 [5].

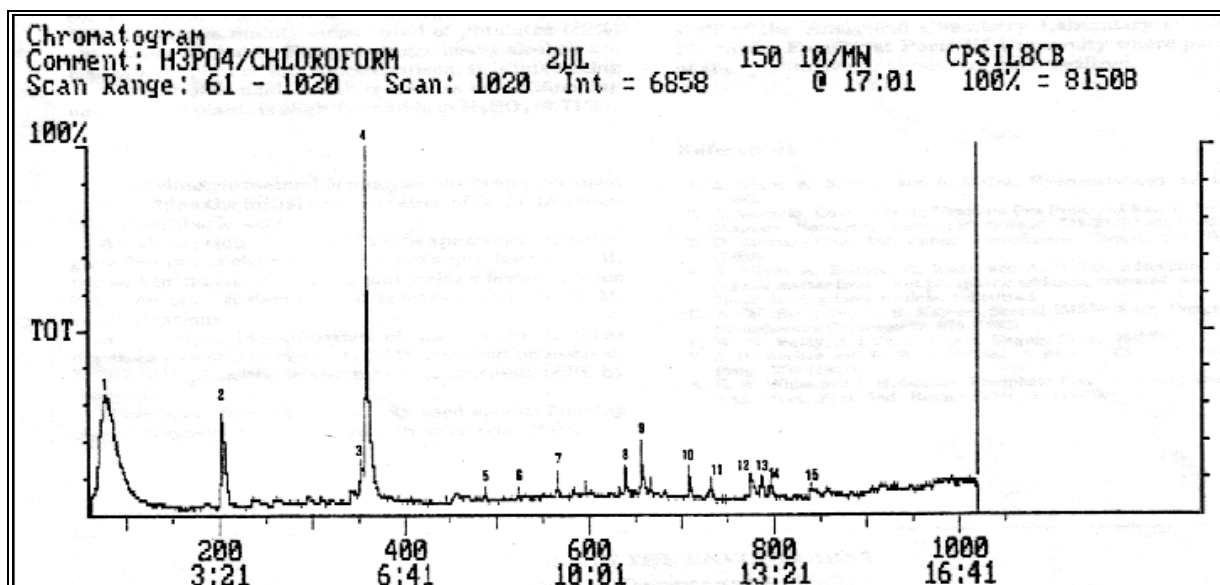


Figure 14 : Spectre CPG/SM des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique brut.

Peak N°	Substance	Formula	% mass
1	Chloroform	CHCl ₃	(solvent)
2	Dibutyl maleate	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	2,72
3	Palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1,74
4	Di-n butyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	81,90
5	D-galacluronic acid	C ₆ H ₁₀ O ₇	0,60
6	Heptadecanol	C ₁₇ H ₃₆ O	0,61
7	Lauric acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0,93
8	Dicyclohexyl phthalate	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	0,93
9	Phthalic acid	C ₈ H ₆ O ₄	2,38
10	3,4-dihydroxymandelic acid	C ₇ H ₃₀ O ₅	1,27
11	Farnesol	C ₁₂ H ₂₀ O	0,89
12	Decanoic acid	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0,88
13	Linoleic acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0,85
14	Oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,71
15	Myristic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,63

Tableau 13 . Identification des substances constituant les matières organiques contenues dans l'acide phosphorique brut produit à Annaba après analyse par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse.

Une méthode d'analyse quantitative a été également mise au point au laboratoire pour déterminer la quantité de matières organiques contenues dans l'acide phosphorique. Elle repose sur une analyse par spectrophotométrie UV/vis, pour une longueur d'onde caractéristique des matières organiques, $\lambda = 350 \text{ nm}$ et suivant une corrélation linéaire, $DO = 4,486 \cdot 10^{-3} [\text{MO}]$,

Où DO = densité optique.

[MO] = concentration en matières organiques, mg/l. [5].

L'acide phosphorique, pris comme référence, a été préparé en mettant en contact un acide phosphorique brut avec du charbon actif, d'une classe granulométrique < 0,125 mm, sous agitation pendant plusieurs jours et à température ambiante. L'acide phosphorique, débarrassé de matières organiques, est filtré sur papier. L'opération est répétée durant 05 jours. L'acide, ainsi obtenu et débarrassé de matières organiques, est pris comme référence pour la suite de nos travaux ; il répond aux caractéristiques physiques présentées dans le tableau suivant :

Désignation	d, g/cm ³	v, mm ² /s	η, mPa.s	[MO] [*] , mg/l
H ₃ PO ₄ /PA ₀₁ , brut	1,3028	4,5812	5,9684	251,5
H ₃ PO ₄ , référence	1,2716	3,9950	5,0800	-

[MO]^{*} = concentration des matières organiques en mg/l.

Tableau 14. Caractéristiques physiques des acides phosphoriques brut et de référence.

2.5.1. Elimination des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique industriel par adsorption sur une bentonite algérienne.

2.5.1.1. Introduction.

L'élimination des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique industriel apparaît ainsi comme une étape importante, à la fois pour la production de l'acide phosphorique et d'engrais décontaminés et pour la récupération des métaux lourds. [5,37]. Ce qui nous a conduit à rechercher des procédés de traitement les moins coûteux et les plus réalisables. Notre choix a été porté sur le procédé d'adsorption par les argiles bentonitiques algériennes [6, 44-46].

Le terme d' "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (< 2 μm).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature,

l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de la plasticité, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

2.5.1.2. Origine de la Bentonite.

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). [47].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation).

Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. [47].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un (01) million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux (02) millions de tonnes. [48].

La bentonite algérienne a fait l'objet d'un grand nombre de travaux de recherche que nous avons menés au laboratoire. Une partie de ces travaux ont été publiés dans des revues scientifiques spécialisées, nous pouvons citer [6, 45,46] :

[6]- A.Boualia, **A.Mellah**, T.T.Aissaoui, K. Menacer and A.Silem, Adsorption of organic matter contained in industrial H₃PO₄ onto bentonite : batch –contact time and kinetic study, Applied Clay Science, vol 7, 431-445, 1993.

[45]- **A.Mellah** and S. Chegrouche, the removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite, Water Research, Vol 31, N° 3, 621-629, 1997.

[46]- S. Chegrouche, **A. Mellah** and S. Telmoune, Removal of lanthanum from aqueous solutions by natural bentonite, Water Research, Vol 31, N°7, 1733-1737, 1997.

2.5.1.3. Caractérisation physico-chimique de la bentonite algérienne.

La bentonite utilisée provient d'un gisement de Maghnia (Ouest de l'Algérie) et fournie par l'Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits non Ferreux – ENOF – El-Harrach- Alger. Sa composition chimique, sa distribution granulométrique et sa densité ont été déterminées au laboratoire et ont donné les résultats présentés dans le Tableau 15.

Composition chimique		Fraction massique		masses volumiques (g/cm ³)		Surface spécifique m ² /g
Elément -	Comp, %	Taille des particules (mm)	Fraction massique %	d _{ap} (g.cm ⁻³)	d _r (g.cm ⁻³)	
SiO₂	65,20					
Al₂O₃	17,25					
Fe₂O₃	2,10	>0,500	0,03	-	-	-
MgO	3,10	0,500-0,315	0,04	-	-	-
CaO	1,20	0,315-0,200	0,04	-	-	-
Na₂O	2,15	0,200-0,125	3,52	1,04	1,21	21,40
TiO₂	0,20	0,125-0,063	11,69	1,01	1,14	21,42
K₂O	0,60	0,063-0,045	8,06	0,96	1,04	21,50
PAF	8,20	<0.045	76,62	0,89	0,95	21,60

d_{ap} = masse volumique apparente

d_{sol} = masse volumique réel du solide.

PAF = perte au feu.

Tableau 15 : Composition chimique, distribution granulométrique et densité de la bentonite utilisée dans l'élimination des matières organiques.

2.5.1.3.1. Analyse structurale de la bentonite.

1. Analyse par DRX

Le diffractogramme (figure 15), de l'analyse de la bentonite par DRX (Diffractomètre de poudres automatique PW 1700) montre que la bentonite est constituée par un minéral argileux prédominant qui est la montmorillonite [45]. Elle est caractérisée par des pics de fortes intensités, situés aux environs de $\theta = 5,78^\circ$ avec $d_{hkl} = 15,3 \text{ \AA}$, $\theta = 17,27^\circ$ avec $d_{hkl} = 5,13 \text{ \AA}$ et $\theta = 19,9^\circ$ avec $d_{hkl} = 4,46 \text{ \AA}$ et de faibles pics $\theta = 25,9^\circ$ avec $d_{hkl} = 3,33 \text{ \AA}$ et $\theta = 49,2^\circ$ avec $d_{hkl} = 1,81 \text{ \AA}$, caractérisant la présence de faibles quantités de quartz [60, 61] et sa structure est présentée sur la figure 16.

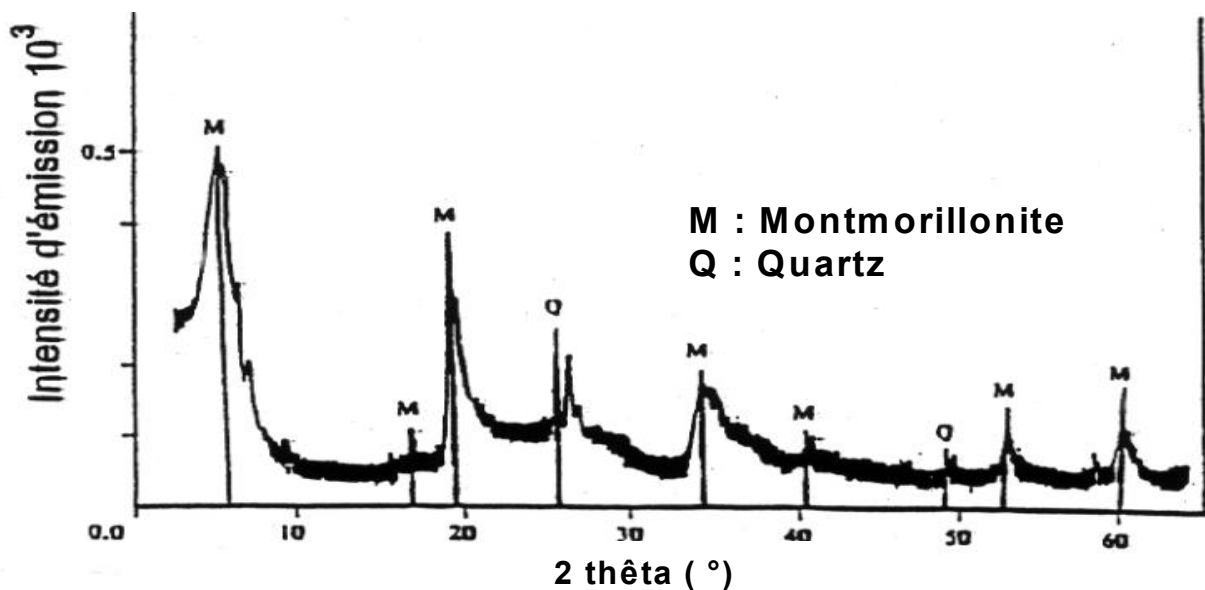


Figure 15: Diagramme de DRX de la bentonite.[45].

L'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline mais elles diffèrent par le type et le nombre de substitutions. L'espace entre les feuillets est plus important chez la montmorillonite que chez l'illite où des ions K^+ plus gros se trouvent très proches des points de substitution et sont solidement insérés entre les feuillets et empêchent par conséquent le gonflement de cette argile.

Les minéraux ayant de faibles déficits de charges et des cations échangeables de valences variables ne présentent qu'une faible attraction de feuillet en feuillet, ceci facilite la pénétration des molécules H_2O entre les feuillets en les écartant. Ainsi, les cations compensateurs sont mobilisables par des échanges réversibles avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile.

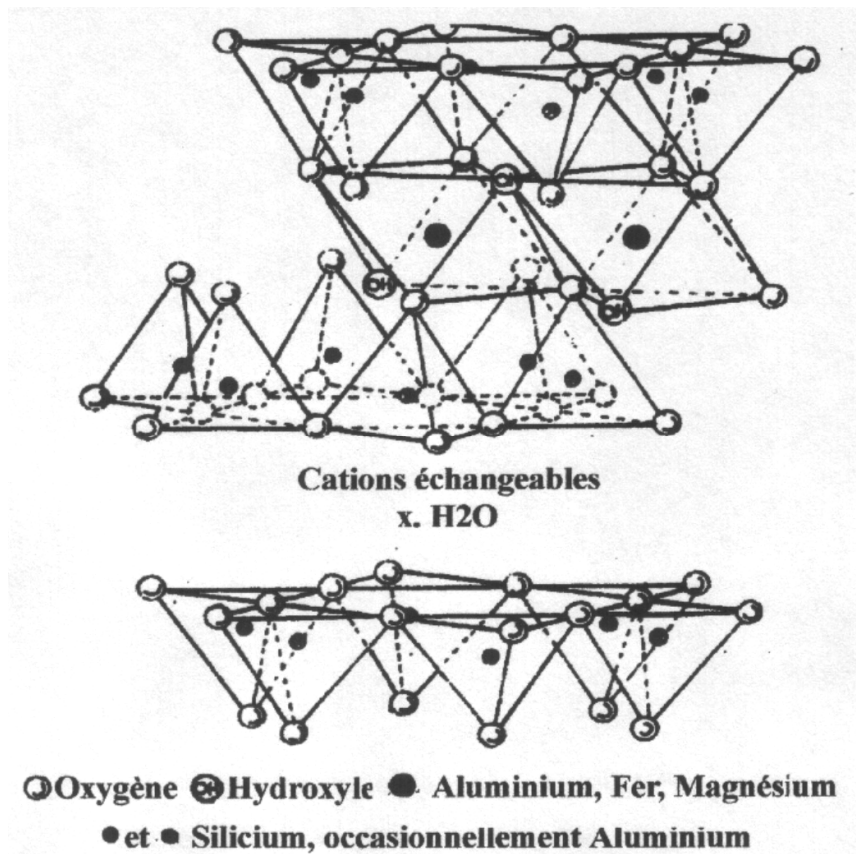


Figure 16 : Structure de la montmorillonite [49].

2. Analyse par IR.

L'analyse de la bentonite par infrarouge a été entreprise dans le but, d'une part, de compléter l'analyse par diffraction X et, d'autre part, fournir des renseignements sur les substitutions susceptibles d'exister dans l'échantillon.

Le spectre d'analyse, (figure 17), montre la présence de bandes d'adsorption propres à cette bentonite et des bandes caractérisant les impuretés.

- **Bandes caractérisant la phase argileuse [50].**

Les formules structurales des argiles bentonitiques font apparaître des liaisons de types Si-O, Si-O-M (M: Al, Mg ou Fe), Si-OH ainsi qu'un nombre important de groupements OH pouvant s'entourer de molécules d'eau.

- **Groupement OH.**

Les vibrations dues aux hydroxydes se définissent entre 2800-3500 cm^{-1} . Le spectre de la figure 17 présente deux pics à 2947 et 3461 cm^{-1} qui représentent les vibrations des anions OH de constitution de la bentonite et OH de l'eau adsorbée.

- **Les montmorillonites.**

Les montmorillonites se caractérisent par un massif représentant un épaulement entre 3636 et 3745 cm^{-1} . Dans notre cas, la montmorillonite apparaît à 3632 cm^{-1} .

- **Liaisons Si-O.**

La bande d'absorption qui se situe à 1100 cm^{-1} caractérise la présence des silicates.

- **Groupement Si-O-M.**

Le spectre de la même figure montre la présence d'un pic à 1046 cm^{-1} caractérisant la présence du magnésium en sites octaédriques.

- **Bandes caractérisant les impuretés cristallines [51].**

L'analyse par infrarouge a montré la présence de la bande d'absorption entre 690 et 1300 cm^{-1} caractérisant le quartz. L'équipement que nous avons utilisé est un FTIR, Paragon, Perkin-Elmer avec une résolution = 4 cm^{-1} .

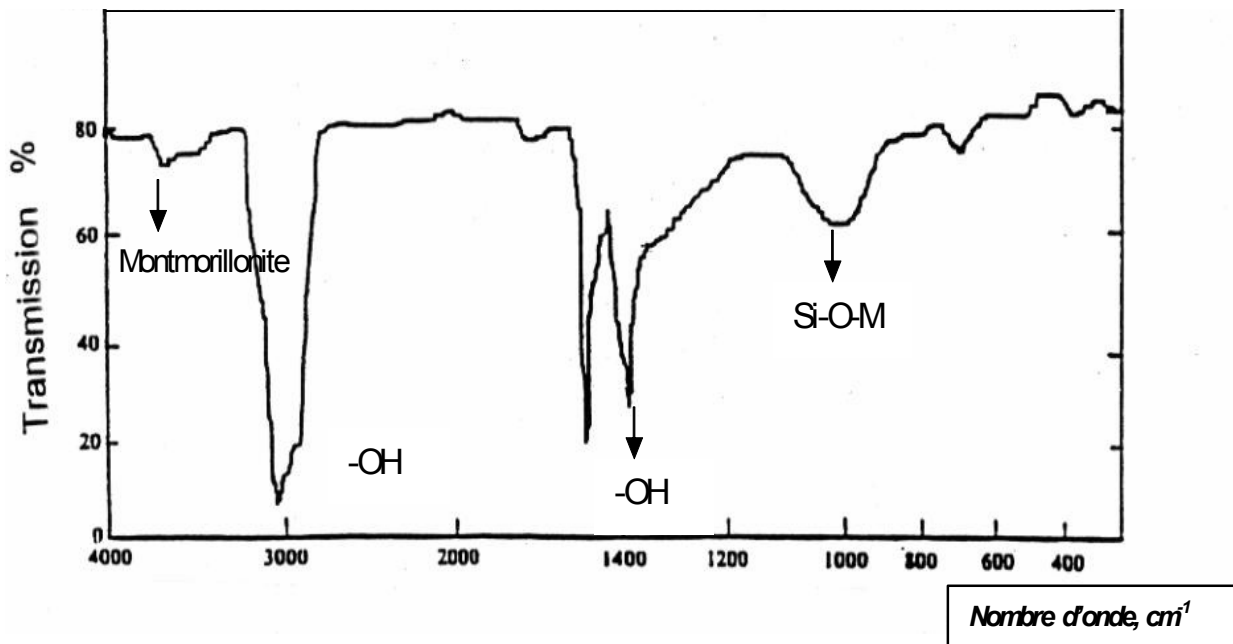


Figure 17 : Analyse de la bentonite par Infrarouge

3. Surface spécifique de la bentonite.

La détermination de la surface spécifique d'un échantillon représentatif de la bentonite a été réalisée par la méthode de BET (Brunauer, Emet et Teller).

Le principe de cette méthode est basé sur la propriété des solides à adsorber les molécules de gaz à leur surface. Il s'agit d'une courbe à isotherme donnant la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression à une température donnée qui

est généralement inférieure ou égale à la température normale d'ébullition du gaz que l'on fait adsorber.

A partir de l'allure de cette isotherme, nous pouvons calculer le nombre de molécules gazeuses qui peuvent constituer une couche monomoléculaire complète à la surface du solide en question. L'équation d'exploitation est exprimée par :

$$S = A.h/m = B/\rho_b \quad (4)$$

Avec :

- S: surface spécifique de la bentonite
- A, B : constantes (lues sur l'appareil)
- h: différence de pression (lue sur l'appareil)
- m: masse de la prise d'essai de l'échantillon (2 à 4 g).
- ρ_b : masse volumique de l'échantillon (g/cm^3)

La surface spécifique moyenne de la bentonite est égale à $21,48 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.5.1.4. Etude cinétique de l'adsorption des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique.

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre dans les conditions optimales d'un adsorbant dans une opération industrielle. Les influences des paramètres cités ci-après sont considérées dans l'étude cinétique de l'adsorption des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique industriel, à savoir : la vitesse d'agitation, le rapport solide/liquide, la température, la classe granulométrique et la concentration initiale des matières organiques.

1. Influence de la vitesse d'agitation (agitation mécanique).

L'agitation joue un rôle important dans l'homogénéisation de la solution afin d'améliorer le transfert de matière. Les valeurs de la vitesse d'agitation utilisées sont 50, 150 et 300 tours/ min Les conditions opératoires sont les suivantes :

- classe granulométrique de la bentonite $< 0,125 \text{ mm}$,
- rapport S/L = 1 g/l ,
- $C_0 = 251,5 \text{ mg/l}$,
- $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

La figure 18 montre, après 15 min d'agitation, que la quantité de matières organiques adsorbée à la vitesse d'agitation de 150 tours/ mn est importante par rapport à celle obtenue à 300 tours/ min Ceci est dû à l'influence du phénomène d'abrasion des particules de bentonite [52, 53]. Une vitesse d'agitation moyenne de 200 tours/min a été choisie pour la suite des autres tests.

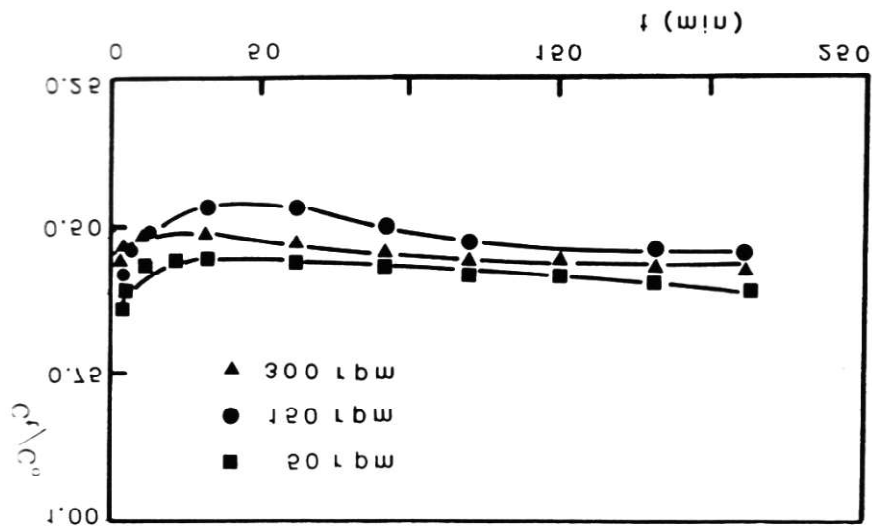


Figure 18 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique industriel.

2. Influence du rapport S/L .

Pour étudier l'influence du rapport S/L sur le taux d'adsorption des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique industriel, nous avons considéré 03 rapports distincts : 0,3 ; 1,0 et 0,8 g/l . Les conditions opératoires sont les suivantes :

- classe granulométrique de la bentonite : < 0,125 mm,
- vitesse d'agitation = 200 tours/min,
- $C_0 = 251,5 \text{ mg/l}$,
- $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

La figure 19 montre que le taux d'adsorption des matières organiques décroît avec l'augmentation du rapport S/L .

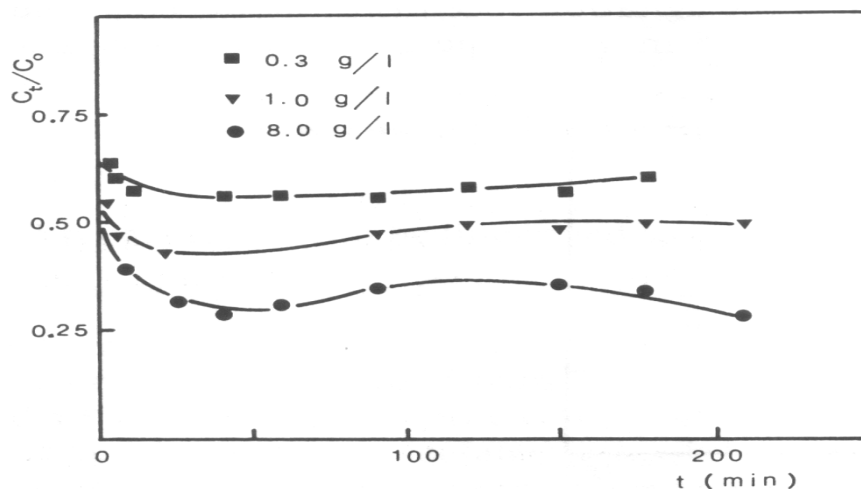


Figure 19 : influence du rapport S/L sur le taux d'adsorption des matières organiques contenues dans H_3PO_4 brut.

3. Influence de la température.

Les températures considérées varient entre 30 ; 40 et 50°C et les conditions opératoires sont les suivantes :

- classe granulométrique de la bentonite : < 0,125 mm,
- vitesse d'agitation = 200 tours/min,
- $C_0 = 251,5$ mg/l,
- S/L = 1 g/l.

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 20. Ces résultats montrent que l'équilibre est atteint au bout de 95 mn pour les 03 températures et le rapport C_t/C_0 augmente avec l'augmentation de la température, ce qui montre que la quantité de matières organiques fixée diminue.

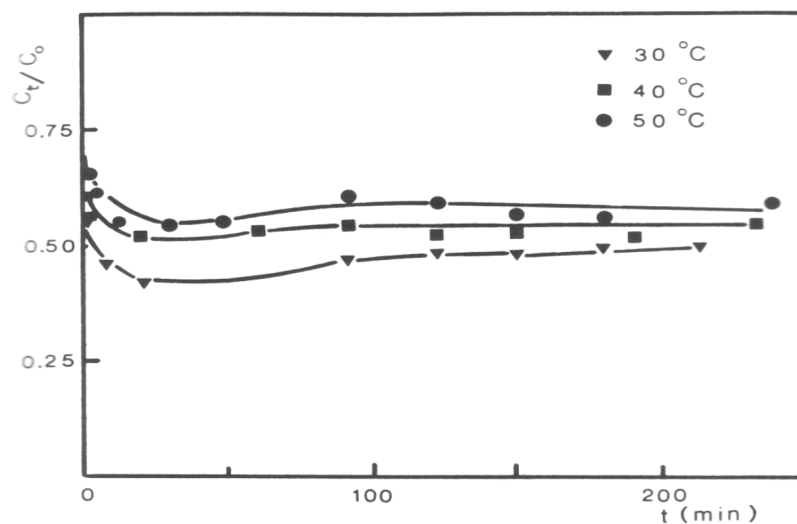


Figure 20 : Influence de la température sur le taux d'adsorption des matières organiques contenues dans H_3PO_4 brut.

4. Influence de la classe granulométrique.

Pour étudier l'influence de la granulométrie, 03 classes granulométriques ont été utilisées. Il s'agit des classes : 0,200- 0,125 mm ; 0,125- 0,063 mm et <0.045 mm . Les conditions opératoires sont les suivantes :

- vitesse d'agitation = 200 tours/min,
- $C_0 = 251,5$ mg/l,
- S/L = 1 g/l,
- T = 40°C.

La figure 21 montre que l'augmentation du taux d'adsorption des matières organiques est inversement proportionnelle à l'augmentation de la classe granulométrique; ceci est dû au fait que de grandes surfaces d'échanges correspondent aux faibles granulométries.

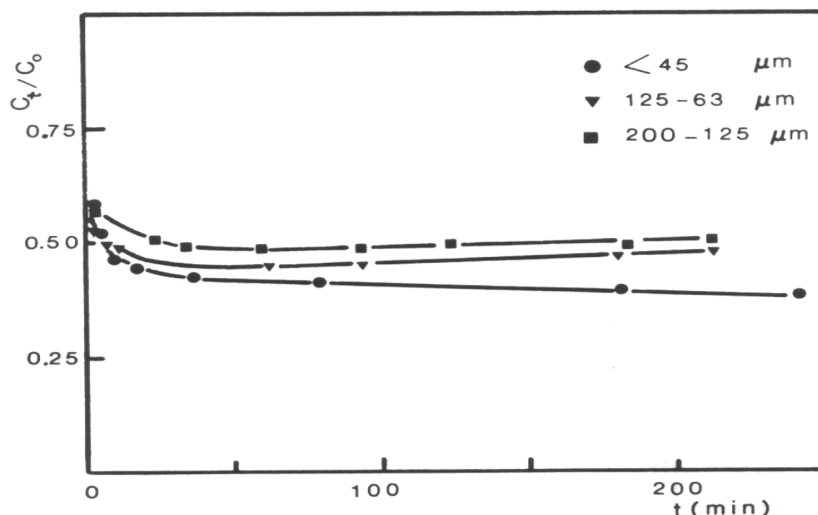


Figure 21 : Influence de la classe granulométrique sur le taux d'adsorption des matières organiques contenues dans H_3PO_4 brut.

5. Influence de la concentration initiale des matières organiques.

Pour étudier l'influence de la concentration initiale des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique brut, 02 concentrations ont été utilisées : $C_0 = 251,5 \text{ mg/l}$ et $130,5 \text{ mg/l}$. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- vitesse d'agitation = 200 tours/min,
- S/L = 1 g/l,
- Classe granulométrique <math>< 0,125 \text{ mm}</math>,
- $T = 40^\circ\text{C}$.

La figure 22 montre que le taux d'adsorption des matières organiques est directement proportionnel à la concentration initiale des matières organiques.

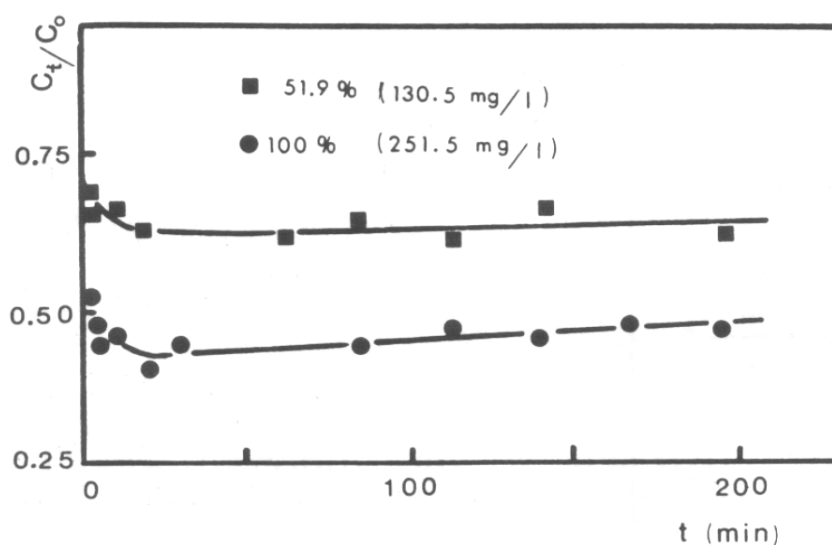


Figure 22 : Influence de la concentration initiale sur le taux d'adsorption des matières organiques contenues dans H_3PO_4 brut.

Les paramètres choisis et cités ci-après ont été appliqués aux acides phosphoriques produits qui ont montré que le rendement d'élimination des matières organiques est de 95 %. Ce rendement est jugé acceptable vu la complexité du milieu réactionnel.

- la température = 50°C
- la vitesse d'agitation = 200 trs/min
- le rapport solide/liquide = 1 g/l
- classe granulométrique = 0,125-0,063 mm.

2.5.1.5. Applications des modèles de Freundlich et Langmuir.

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre présentent une importance capitale dans la détermination de la capacité de l'adsorbant, la définition de la nature du phénomène de l'adsorption et le calcul des coefficients de transfert de matière. Les modèles les plus utilisés pour décrire la distribution d'un adsorbât entre l'adsorbant et la solution sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

Nous avons étudié l'équilibre en mettant en contact 100 ml d'H₃PO₄ brut avec différentes quantités de bentonite dans un bêcher de 200 ml à double paroi permettant le maintien de la température par circulation d'eau. Les conditions expérimentales sont les suivantes : T = 30, 40 et 50°C, vitesse d'agitation = 250 trs/min, temps de contact = 24 heures.

A l'équilibre, la solution est filtrée puis analysée par la méthode spectrométrique UV/vis décrite dans nos précédents travaux [5,6].

1. Modèle de Freundlich .

Ce modèle stipule que la quantité de soluté adsorbé sur une masse donnée d'adsorbant est une fonction de la concentration de la solution et est en accord avec une distribution exponentielle des énergies des centres actifs, caractéristiques des surfaces hétérogènes. [54].

Il est exprimé par la relation suivante :

$$q_e = X/m = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

avec : X /m est la quantité du soluté adsorbé (mg/g),
C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),
K_f et n constantes de Freundlich,
m: masse de la bentonite en g
q_e : capacité d'adsorption de la bentonite à l'équilibre (mg/g).

La forme linéaire de cette expression est la suivante:

$$\log X /m = \log K_f + 1/n(\log C_e) \quad (6)$$

2. Modèle de Langmuir .

Ce modèle suppose que l'adsorption ait lieu sur des sites spécifiques, le maximum d'adsorption possible étant celui d'une monocouche complète. La quantité de matières organiques adsorbée par unité de masse de bentonite est exprimée par la relation suivante : [55].

$$q_e = X/m = Q_0 b C_e / (1 + b C_e) \quad (7)$$

La forme linéaire de cette expression est la suivante:

$$C_e/q_e = (1/Q_0 b) + (C_e/Q_0) \quad (8)$$

Les différentes isothermes d'équilibre expérimentales, déterminées à 30, 40 et 50°C, sont représentées par les figures 23, 24 et 25.

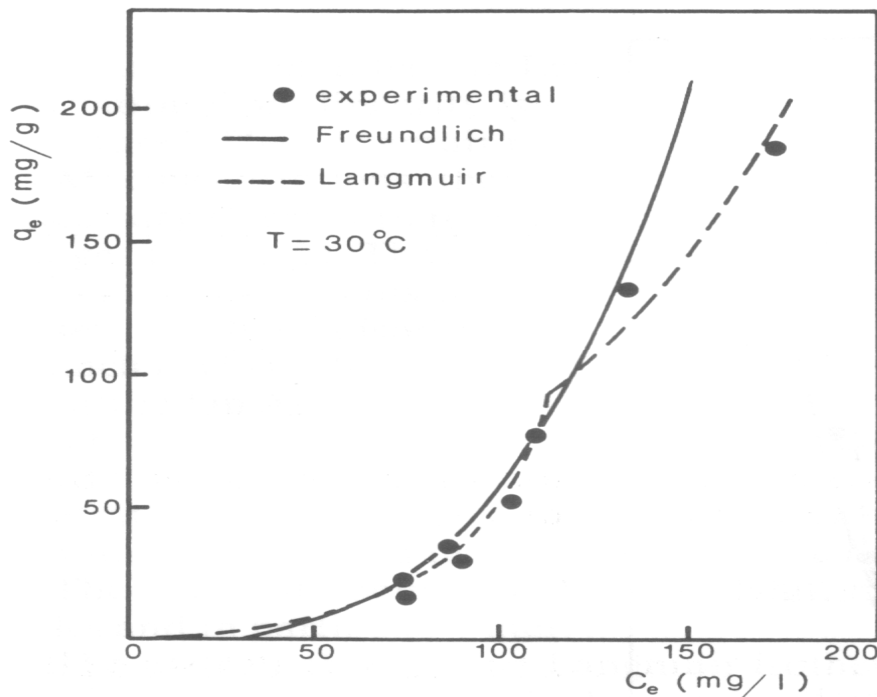


Figure 23 : Application du modèle de Langmuir, de Freundlich et représentation des points expérimentaux de fixation des matières organiques sur la bentonite. (Conditions expérimentales : $T = 30^\circ\text{C}$, $[\text{MO}] = 251,5 \text{ mg/l}$, vitesse d'agitation = 250 trs/min, temps de contact = 24 heures)

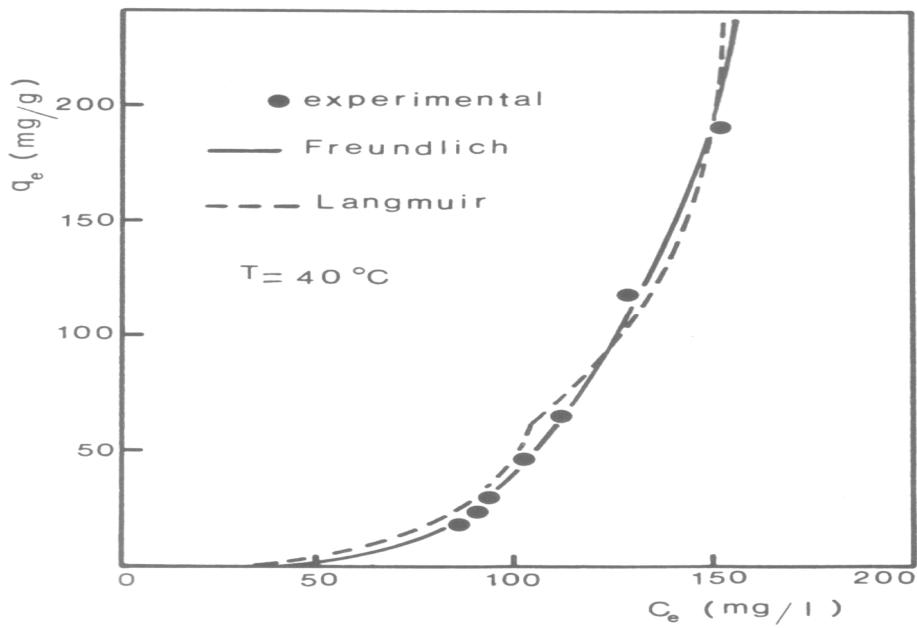


Figure 24 : Application du modèle de Langmuir, de Freundlich et représentation des points expérimentaux de fixation des matières organiques sur la bentonite (Conditions expérimentales : $T = 40^\circ\text{C}$, $[\text{MO}] = 251,5 \text{ mg/l}$, vitesse d'agitation = 250 trs/min, temps de contact = 24 heures).

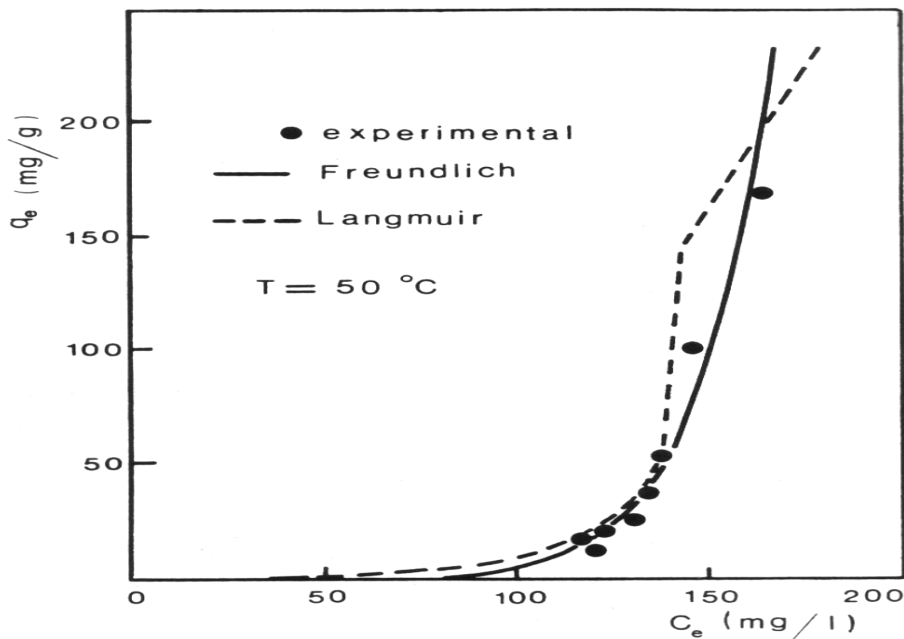


Figure 25: Application du modèle de Langmuir, de Freundlich et représentation des points expérimentaux de fixation des matières organiques sur la bentonite (Conditions expérimentales : $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{MO}] = 251,5 \text{ mg/l}$, vitesse d'agitation = 250 trs/min, temps de contact = 24 heures).

Il apparaît que les isothermes d'adsorption des figures 23, 24 et 25 présentent un palier; ceci nous montre que les conditions expérimentales utilisées conduisent à la formation d'une monocouche couvrant la surface normale de la bentonite; c'est-à-

dire, la saturation de la surface a été atteinte, selon la classification de Giles et coll [66]. Le modèle qui vérifie nos résultats est celui de Freundlich.

L'application des formes linéaires de Freundlich et de Langmuir (équations (6) et (8)) à différentes températures (figures 26 et 27) nous permettent de déterminer les constantes Q_0 (capacité maximale de la monocouche), K_f et n qui sont calculées par la méthode des moindres carrés et vérifiés graphiquement (tableau 16).

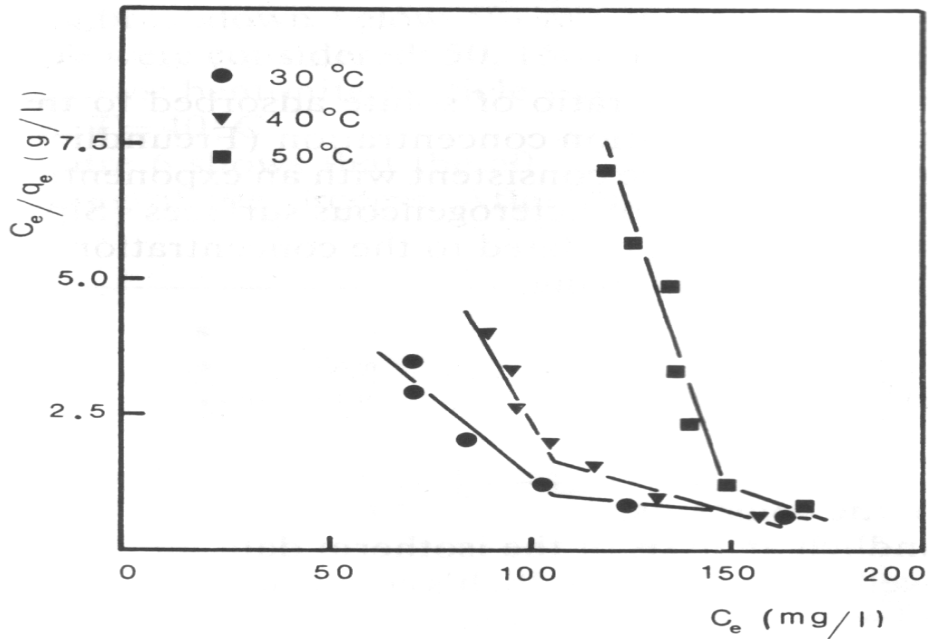


Figure 26 : Représentation des Isothermes d'équilibre de Langmuir à 30, 40 et 50°C.

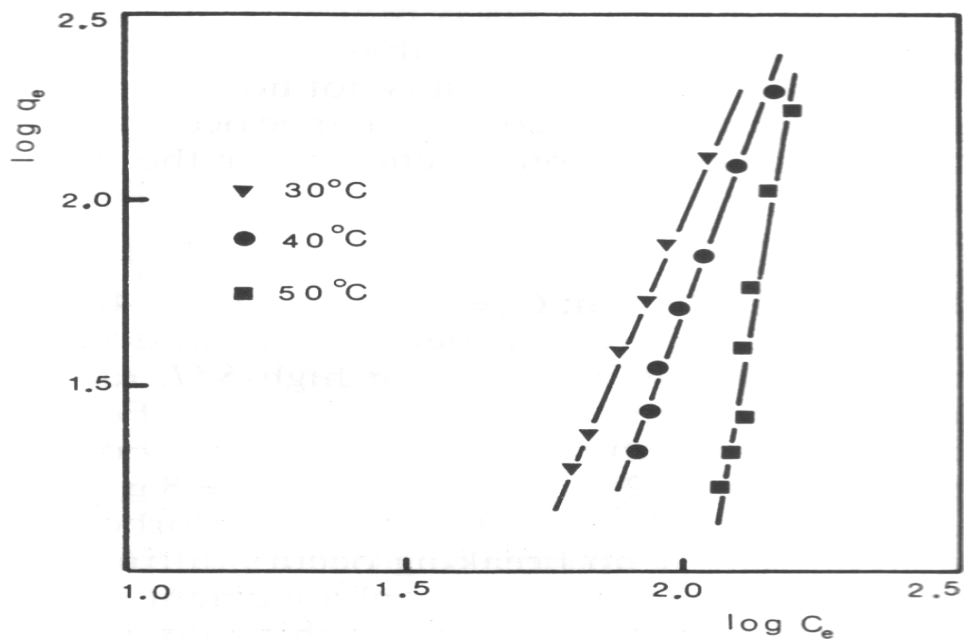


Figure 27 : Représentation des Isothermes d'équilibre de Freundlich à 30, 40 et 50°C.

Température T, °C	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich	
	C _e , mg/l	Q ₀ , mg/g	b . 10 ³ , l/mg	K _f . 10 ⁶ l/g	1/n
30	< 105,3	16,87	8,16	34,75	3,15
	> 105,3	153,28	3,45		
40	< 106	8,09	8,44	1,00	3,82
	> 106	47,51	5,29		
50	< 146,3	4,77	5,03	5,1.10 ⁻¹⁰	7,93
	> 146,3	35,71	6,56		

Tableau 16 : Constantes de Langmuir et Freundlich à différentes températures.

2.6. Conclusion.

A partir des résultats de l'application des modèles de Langmuir et de Freundlich, nous constatons que les meilleures valeurs de Q₀ (153,28 mg/g de bentonite) sont obtenues à basses températures (30°C), ce qui a permis de définir le phénomène qui régit l'adsorption des matières organiques par la bentonite par physisorption (Q₀ diminue avec l'augmentation de la température). Nous constatons également que les valeurs de k_f décroissent en augmentant la température ce qui confirme la nature du phénomène d'adsorption.

Dans une autre étude que nous avons menée au laboratoire, nous avons constaté que la valeur de Q₀ est de 178,6 mg/g de charbon actif pour une température de 40°C et pour une concentration initiale en matières organiques C₀ = 380 mg/g. **[41]**.

L'application du procédé d'adsorption au prétraitement de l'acide phosphorique brut a permis d'éliminer 95 % de matières organiques contenues dans l'acide.

D e u x i è m e p a r t i e

C h a p i t r e 3

3. Extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le D₂EHPA, l'OPhPA, le TBP et le Kelex 100.

Une partie de ce travail a fait l'objet de publications :

- 1- A. Silem, A. Boualia, **A. Mellah**, The effect of Raw and Sulphonated Kerosene- type diluent on the solvent extraction of uranium and co-extractable impurities from solutions. Part 2: Industrial Phosphoric Acid, Hydrometallurgy, 24 (1) , 11-17 , (1990).
- 2- **A. Mellah**, D. Bauer, The Extraction of Titanium, Chromium and Cadmium from phosphoric acid solutions by p (1.1.3.3. tetramethyl butyl) phenyl phosphoric acid in kerosene diluent, Hydrometallurgy , 37(1) , 171-121, (1995).
- 3- **A.Mellah** , D. Benachour, Solvent extraction of heavy metals contained in phosphoric acid solutions by 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8 hydroxyquinoline in kerosene diluent. Hydrometallurgy 81(2), 100-103, (2006).
- 4- **A.Mellah**, D. Benachour, The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethylhexyl phosphoric acid in kerosene diluent. Chemical Engineering and Processing 45(8), 684-690, (2006).
- 5- **A.Mellah**, D. Benachour, The solvent extraction of zinc , cadmium and chromium from phosphoric acid solution by TBP in kerosene , Separation and Purification Technology, 56 (3), 220-224, (2007).

3.1.- Généralités sur l'extraction liquide-liquide.

3.1.1. Introduction et principe de l'extraction liquide-liquide.

Découverte dans la première moitié du 19^{ème} siècle, l'extraction liquide liquide, ou extraction par solvant, est une méthode de séparation permettant l'isolement des substances présentes dans une solution, par transfert sélectif dans une autre solution non miscible à la première. Généralement, la solution contenant la substance S à isoler est une phase aqueuse et l'autre solution est une phase organique. L'extraction liquide liquide permet :

- d'isoler les espèces dans deux phases liquides différentes,
- de purifier une espèce en l'extrayant sélectivement par un solvant donné à partir d'une solution impure dans un autre solvant,
- de concentrer une espèce dans un petit volume d'un solvant donné à partir de grand volume de solutions diluées dans un autre solvant.

De ce fait, l'extraction liquide liquide a trouvé de nombreuses applications analytiques, puisqu'en analyse se pose le double problème de la purification et de la concentration des espèces chimiques. Parfois, on peut avoir à analyser des espèces présentes en solution à des teneurs trop faibles pour être facilement dosées par les méthodes usuelles, d'où la nécessité de les concentrer. D'autres fois, ce sont les autres éléments présents en plus de celui qu'on veut doser qui provoquent des interférences et donc nécessitent une séparation.

Les possibilités offertes par l'extraction liquide liquide peuvent conduire à des applications industrielles :

- concentration d'un élément métallique à partir des solutions d'attaque d'un minéral,
- purification des solutions concentrées obtenues,
- séparation et récupération d'éléments métalliques présentant un intérêt économique.

L'industrie nucléaire fait un usage très efficace de l'extraction liquide liquide puisque cette technique intervient dans le traitement des minerais d'uranium, dans la purification de l'uranium et dans la séparation uranium-plutonium-produits de fission au moment du traitement des combustibles irradiés.

L'extraction liquide liquide s'est également imposé dans trois autres secteurs (en sus du secteur nucléaire) :

- le raffinage et la transformation du pétrole (qui fut en fait la première utilisation de l'extraction liquide liquide sur un plan industriel) : Elimination des composés aromatiques lourds dans les huiles de lubrification à haute performance ; récupération du benzène, du toluène et du xylène pour l'industrie des polymères, etc....,
- l'industrie pharmaceutique,
- l'hydrométallurgie.

Si, en chimie analytique, l'extraction liquide liquide se fait en une seule étape, à savoir extraction de la substance S à isoler et séparation des deux phases ; en chimie industrielle préparatrice , l'extraction est généralement suivie de l'opération inverse appelée dés extraction (ou réextraction). Cette opération consiste à faire passer la substance S déjà isolée, dans une troisième (de même nature que la première, soit généralement une phase aqueuse). La dés extraction se fait de façon systématique pour deux raisons majeures : Premièrement, pour régénérer la phase organique afin de la réutiliser ultérieurement pour une autre extraction, deuxièmement, dans le cas où la substance est une substance minérale, afin d'obtenir un concentré du métal plus facilement utilisable pour les étapes suivantes du traitement. [55].

Le principe de l'extraction liquide liquide est résumé sur la figure 28.

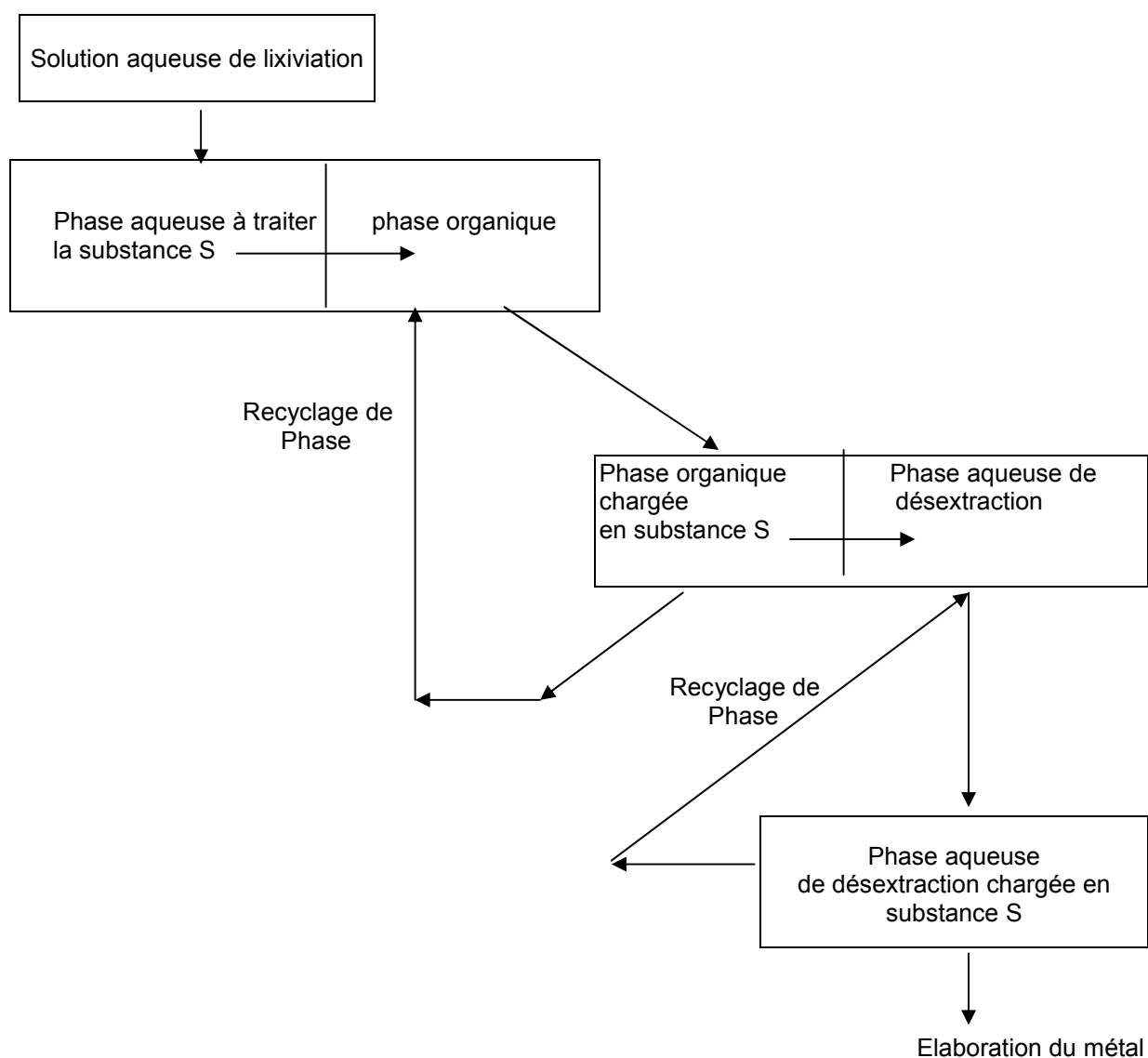


Figure 28 . Principe de l'extraction liquide liquide.

Au laboratoire, l'extraction et la dés extraction s'effectue en général en un étage unique, par contre dans l'industrie, plusieurs étages d'extraction et de dés extraction sont mis en œuvre. Les unités fonctionnent généralement en continu, les deux phases parcourent les étages dans le même sens (procédé à co-courant) ou en sens inverse (procédé à contre courant), ces derniers étant les plus utilisés.

3.2. Extraction liquide-liquide en hydrométallurgie.

3.2.1. Définition de l'hydrométallurgie.

Nous appelons hydrométallurgie, l'ensemble des opérations de métallurgie extractive par voie humide. Elle s'oppose à la pyrométallurgie ou métallurgie thermique par voie sèche. L'hydrométallurgie moderne date de la fin du siècle dernier avec la production d'aluminium par le procédé Bayer et l'élaboration de l'or par le procédé Mac-Arthur-Forrest.

Le principe de l'hydrométallurgie est d'attaquer, dans un premier temps, le minerai brut ou préalablement concentré par une solution aqueuse, acide ou basique (lixiviation) puis, après d'éventuelles séparations et concentrations, de déposer les métaux (cémentation, électrolyse, etc).

Souple, souvent peu consommatrice d'énergie, l'hydrométallurgie est bien souvent adaptée aux minerais à faibles teneurs, elle a aussi la tendance de traiter des minerais de plus en plus complexes et de moins en moins riches en métaux recherchés (uranium, terres rares et métaux précieux).

3.2.2. Rôle et place de l'extraction liquide-liquide dans l'hydrométallurgie :

L'extraction intervient au stade de la purification et de la concentration des métaux présents dans les solutions de lixiviation. La figure 29 la replace dans le schéma général de traitement d'un minerai par voie humide.

3.2.3. Aspects économiques d'un procédé industriel d'extraction par solvant.

Un procédé d'extraction liquide-liquide en chimie préparatrice est soumis à des contraintes économiques importantes qui sont de trois ordres:

La première contrainte est relative à la phase aqueuse à traiter. Celle-ci, issue de la lixiviation, a une composition, un pH déterminé et n'est pas ou peu modifiable. Un ajustement de pH, l'emploi d'agents complexant, opérations courantes en analyse, ne sont, pour des raisons évidentes de coûts, que difficilement applicables en hydrométallurgie.[56] .

La deuxième contrainte importante est constituée par la cinétique de l'extraction et de la dés extraction qui doit être rapide afin d'éviter un surdimensionnement des installations et l'immobilisation de trop grands volumes de phase organique. La cinétique intervient donc directement dans les coûts d'investissement des opérations unitaires.

La dernière contrainte concerne le choix de la phase organique ou "solvant". Celle-ci est généralement constituée d'un extractant qui joue le rôle actif dans l'extraction et d'un diluant (généralement une coupe pétrolière : Kérosène, Solvesso 150 ...etc). Le solvant doit présenter plusieurs caractéristiques :

Il ne doit être que très peu soluble dans l'eau afin d'éviter les pertes dans les phases aqueuses d'extraction et de dés extraction et de limiter les coûts de fonctionnement. Il doit être sélectif. Sa capacité d'extraction doit être élevée, il doit être stable, peu coûteux, non toxique et non ou peu inflammable.

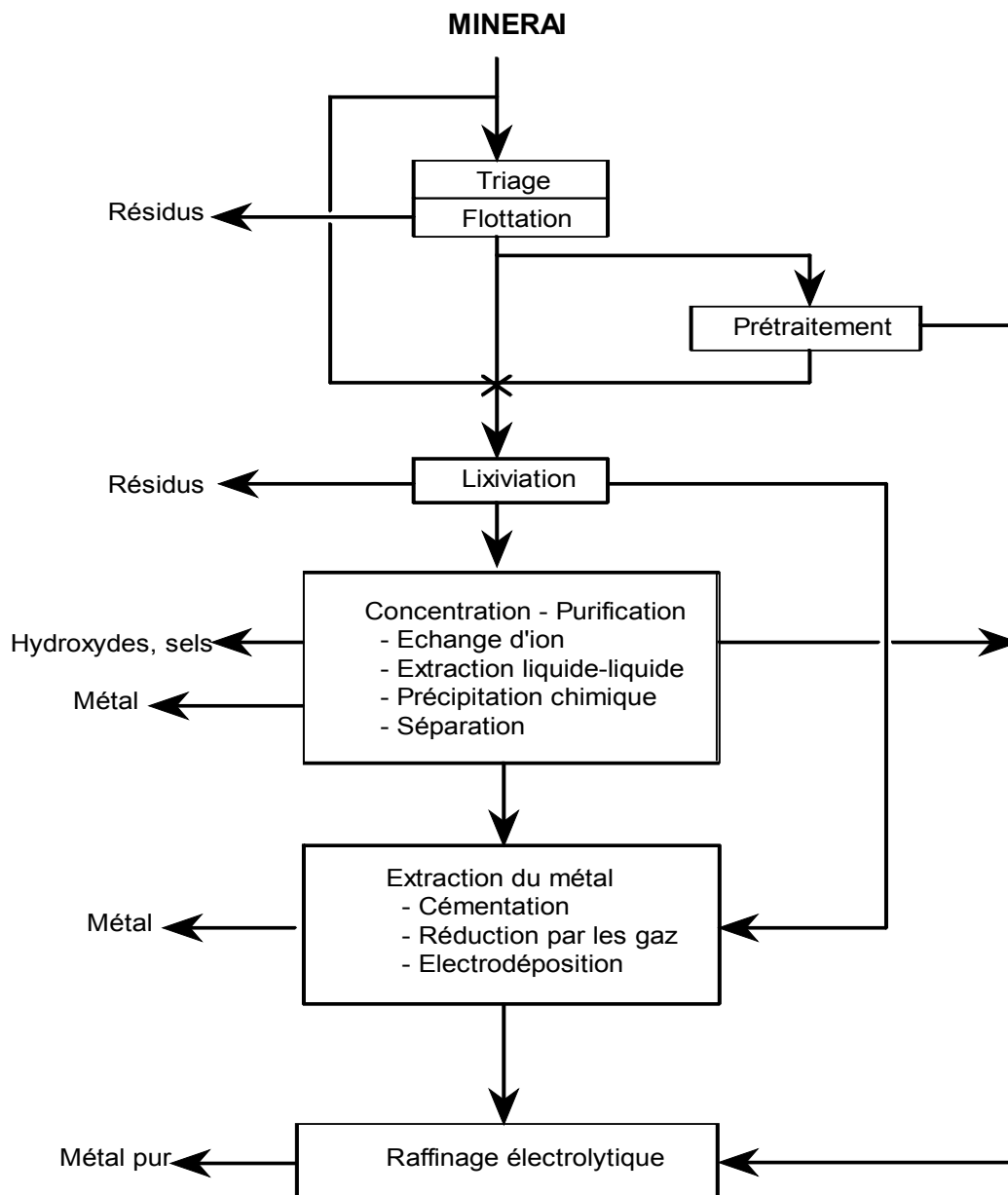


Figure 29 : Les différentes étapes du traitement d'un minerai par voie humide.

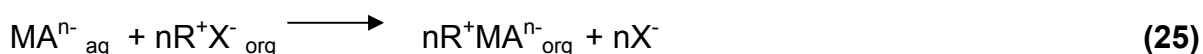
3.2.4. Divers types d'extraction.

On distingue trois (03) types fondamentaux d'extraction :

1. l'extraction par formation de paires d'ions
2. l'extraction par solvatation,
3. l'extraction par formation de complexes,

1 - Extraction par formation de paires d'ions

Dans ce type d'extraction, le métal M à extraire est présent en phase aqueuse sous la forme de complexes anioniques MA^{n-} . L'extractant est alors un composé organique de radical R^+ . Il se forme une paire d'ions entre le réactif cationique et le complexe métallique anionique et la réaction s'écrit :

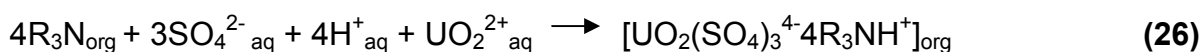


(Les indices org et aq désignant respectivement les phases organique et aqueuse).

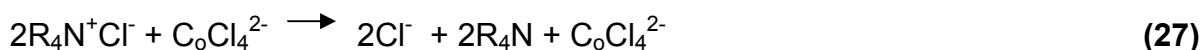
Les plus utilisés de ces réactifs, aussi appelés échangeurs d'anions liquides sont :

Les amines de masse molaire élevée, protonnées en milieu acide. Ce sont essentiellement [57-59] : des amines tertiaires : Tri-n-octylamine (TOA), Tri-isooctylamine (TIOA), Tri-laurylamine (TLA), Alanine 336 (R_3N , R étant un mélange de radicaux n-octyle et n-décyle), des amines secondaires : Amberlite LA 1 (N-dodécyltrialkylméthyl-amine), Amberlite LA 2 (N-lauryltriéthylméthyl-amine), les cations ammoniums quaternaires R_4N^+ : méthyltrioctylammonium, tétra-n-hexylammonium, aliquat 336 $R_3-N-CH_3^+, Cl^-$ où R est un mélange des radicaux n-octyle et n-décyle).

L'extraction par paire d'ions ou échange d'ions est utilisé pour l'extraction de l'uranium en milieu sulfurique suivant la réaction [60] :



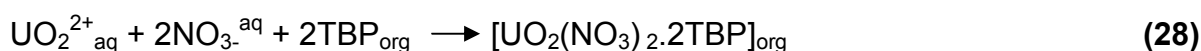
Elle est également employée pour la séparation nickel-cobalt en milieu acide chlorhydrique (usine Minemet à Sandouville), à la séparation cuivre, cobalt, nickel et fer dans le même milieu par un ammonium quaternaire [61]. Dans le cas de l'extraction du cobalt, la réaction s'écrit:



2- Extraction par solvatation :

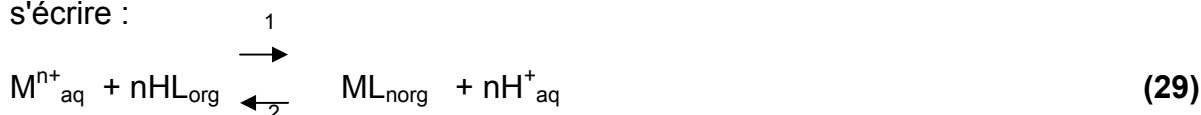
Ce type d'extraction est fondé sur la différence de solvatation d'une espèce moléculaire en phase aqueuse et dans un solvant organique, dilué ou non, les interactions soluté-solvant (donc la solvatation) étant plus fortes en phase

organique. La nature de l'anion présent en solution aqueuse intervient puisqu'il faut former une espèce moléculaire avec le cation métallique. Les solvants utilisés sont des solvants polaires qui disposent tous d'un atome d'oxygène. Celui-ci peut être lié à un carbone : c'est le cas des esters, des alcools, des cétones (par exemple la méthylisobutylcétone, MIBC), composés souvent assez solubles dans l'eau et volatils. L'atome (ou les atomes) d'oxygène peut aussi être lié à un atome de phosphore. Ces réactifs sont des phosphates d'alkyle, par exemple le phosphate de tri-n-butyl (TBP) ; des phosphonates d'alkyle des phosphinates d'alkyle et des oxydes de phosphine, par exemple l'oxyde de trioctylphosphine ou TOPO. Nous pouvons citer l'exemple de l'extraction de l'uranium par le TBP en milieu nitrate pour élaborer un produit nucléaire intermédiaire, appelé l'AUC (ammonium uranyl tricarbonat) [62].



3- Extraction par formation des complexes :

L'extractant, en solution dans un solvant organique appelé diluant, forme avec le cation métallique un complexe extrait en phase organique. Ce complexe peut être, dans certains cas, un chélate. Les extractants, qui sont des acides faibles, sont souvent appelés échangeurs de cations liquides. L'équilibre d'extraction peut s'écrire :



L'extraction a lieu dans le sens 1. Son rendement dépend du pH et croît en même temps que ce dernier. La dés-extraction (sens 2) se fera en milieu acide, à un pH inférieur au pH d'extraction de manière à déplacer l'équilibre précédent.

3.2.5. Facteurs pouvant modifier un système d'extraction.

1. Synergisme.

Lorsque deux extractants sont présents simultanément dans une phase organique et extraient l'ion métallique avec une efficacité supérieure à celle que l'on observe si les pouvoirs d'extraction s'additionnent simplement de façon arithmétique, nous disons qu'il y a synergisme.

Nous pouvons citer le type de synergisme qui évoque l'extraction de l'hafnium par la n-benzoyl-n-phénylhydroxylamine en présence de phénols [63] ou lors de l'extraction du cobalt par le Kelex 100 en présence d'acide versatic 10 [64].

2. Relargage.

Le relargage est un phénomène qui favorise généralement l'exaltation du rendement d'extraction. Il peut être obtenu par addition de sels ou d'acides minéraux concentrés à la phase aqueuse du système d'extraction. Cette dernière se trouve modifiée. Une telle modification a pour effet :

- d'augmenter le nombre total d'espèces dissoutes dans la phase aqueuse,
- de diminuer l'activité de l'eau dans le système d'extraction car les sels ajoutés, en se dissolvant, consomment de l'eau pour l'hydratation des ions qu'ils libèrent.

L'examen des figures 30 et 31 relatives à l'extraction du nitrate d'uranyle par le phosphate de tri-n-butyl met en évidence le double effet:

- de concentration: le rendement d'extraction de l'uranium augmente avec la concentration des nitrates de sels.
- du milieu: à une même concentration de nitrate, le rendement d'extraction de l'uranium dépend de la nature du cation associé aux ions nitrates introduits dans le système [9].

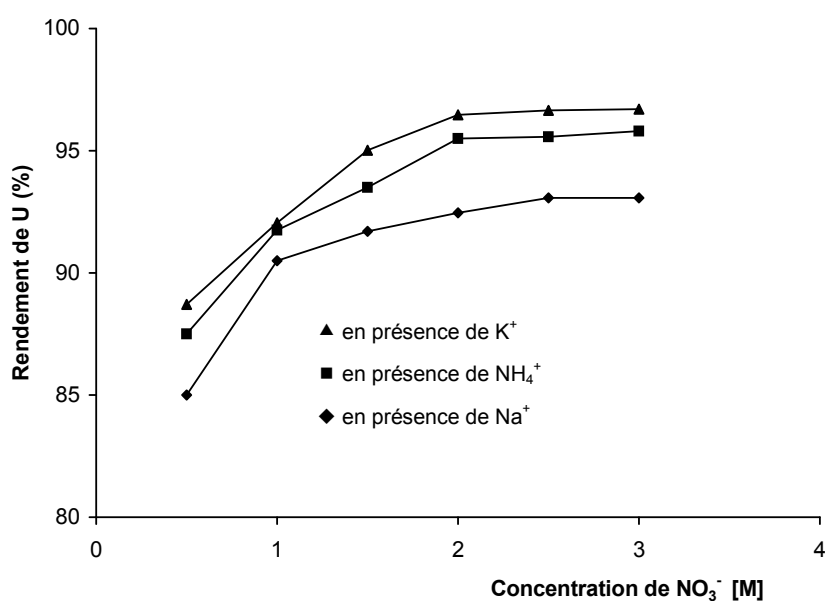
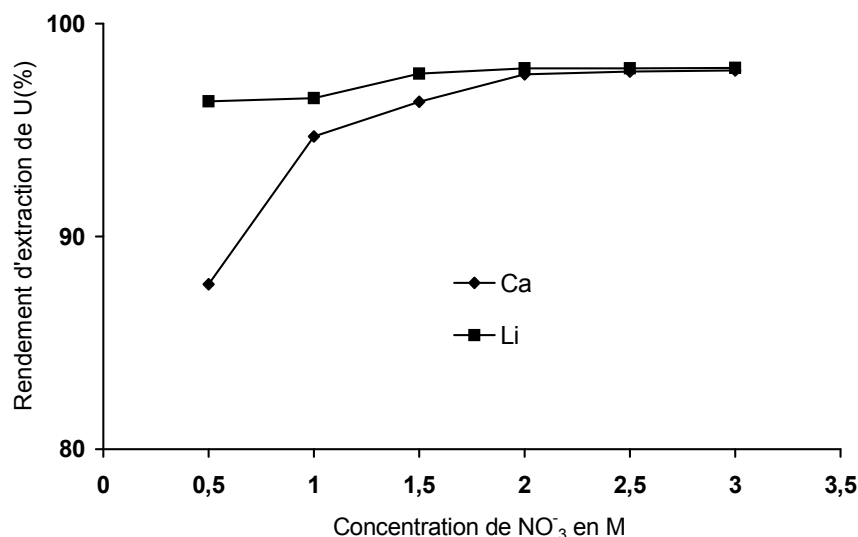


Figure 30 : Effets relargants de KNO₃, NH₄NO₃ et NaNO₃ sur l'extraction de l'uranium par le TBP dilué dans le kérosène [65].



Figures 31 : Effets relargants de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et LiNO_3 sur l'extraction de l'uranium par le TBP dilué dans le kérosène [65].

3.2.6. Principaux extractants industriels.

1. Hydroxyoximes.

Ce sont les dérivés de la salicyaldéhyde oxime, réactifs d'analyse, commercialisés par Shell avec toute la série des Lix (à l'exception des Lix 54 et 34). Le plus connu de cette série est le composé Lix 55 N souvent utilisé avec une α -hydroxyoxime aliphatique la diéthyl-5,8 hydroxy-7 dodécanone oxime ou Lix 63.

2. Mélange Lix 65 N – Lix 63 (Lix 64 N) .

Ce mélange contient 5 % de Lix 63 qui a pour fonction d'accélérer la cinétique d'extraction des métaux en milieu acide.

3. Kelex 100 .

Le Kelex 100 est un dérivé de l'hydroxy-8 quinoléine ou oxime, réactif très utilisé en analyse [66], son utilisation à petite échelle est élargie à l'extraction du gallium des solutions Bayer dans les premières années de sa synthèse [67]. Il a été proposé, ensuite, pour la séparation nickel-cobalt en milieu sulfate et ammoniacal et pour séparer le cadmium des solutions riches en sulfate de zinc [68].

4. Acides bialkylphosphoriques.

Ces acides, en particulier l'acide di(éthyl-2 hexyl)phosphorique (DEHPA ou HDEHP) sont utilisés comme extractants de l'uranium en milieu sulfate et pour la séparation des terres rares [69,70]. Ils sont employés en association avec l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) à la récupération de l'uranium en milieu phosphorique [71]. D'autres travaux ont été réalisés en utilisant le DEHPA comme étant un extractant organique. Dans ce cas, nous citons l'extraction du plomb contenu dans les solutions de chlorures et de la séparation molybdène-tungstène [72,73].

5. Acides carboxyliques.

Leur emploi reste limité actuellement à l'échelle industrielle à un rôle d'additif dans le système d'extraction. Ce sont les acides Versatic 10 (acide ramifié à 10 atomes de carbone), Versatic 911 (mélange d'acides ramifiés à 9 et 11 carbones), naphténiques et α -bromolaurique. Citons aussi les acides gras aliphatiques à 7, 8 ou 9 carbones. D'assez nombreuses études ont été consacrées à ces réactifs [74].

6. Acides dialkyldithiophosphoriques.

Ces réactifs se sont révélés particulièrement bien adaptés à la séparation nickel-cobalt-zinc des solutions de lixiviation des latérites nickélifères de Nouvelle-Calédonie [75]. Ils ont été proposés également comme extractants du cuivre, du zinc, du cadmium, du chrome et de l'arsenic [76].

3.2.7. Augmentation de la vitesse d'extraction par incorporation d'un additif.

Un additif est fréquemment ajouté à un système d'extraction pour améliorer le rendement d'extraction (phénomène de synergie) et la cinétique d'extraction.

Les additifs peuvent être considérés comme des catalyseurs, en ce sens qu'ils n'entrent pas dans la forme du complexe extrait et qu'ils ne sont donc pas consommés au cours de la réaction.

Certains réactifs en faible quantité ont un effet très favorable sur la cinétique de l'extraction sans pour autant être responsables d'un phénomène de synergie. L'exemple le plus connu est l'extraction du cuivre par le Lix 65 N [77,78].

Le rôle de certains de ces additifs est d'abaisser la tension interfaciale (énergie libre par unité de surface d'interface) entre les deux liquides et de permettre ainsi la genèse, au cours de l'agitation, d'une grande surface interfaciale. La vitesse des transferts de matière lui est en effet proportionnelle. La tension interfaciale est donc un des paramètres fondamentaux de l'extraction et la présence de composés ayant une activité de surface, appelés tensio-actifs ou surfactants, peut l'affecter dans une large mesure. En présence de tels composés dotés d'une activité interfaciale, il vaut sans doute mieux parler d'interphase que d'interface.

L'interface est la zone bidimensionnelle à la limite des deux liquides, zone où les réactifs des deux phases réagiront entre eux. L'affinité de ces réactifs pour l'interface, leur réactivité et la rapidité des échanges de matière dans cette zone détermineront la cinétique d'extraction.

3.2.8. Traitement des données en extraction liquide-liquide.

1. Détermination pratique de l'espèce extraite.

Soit un métal M^{n+} et un extractant HL, la réaction d'extraction, dans le cas le plus simple, est exprimée par :



La constante d'extraction est donnée par:

$$K_{ex} = D_M [H^+]^n_{aq} / [HL]^n_{org} \quad (9)$$

$$\text{soit : } \log D_M = \log K_{ex} + n \log [HL]_{org} + npH \quad (10)$$

En portant $\log D_M$ en fonction du pH, les autres facteurs étant constants, on obtient une droite dont la pente représente le nombre de protons échangés dans la réaction d'extraction.

En portant $\log D_M$ en fonction de $\log HL$, on obtient, de même, le nombre de molécules d'extractant engagées dans la réaction. On détermine ainsi la formule du complexe extrait.

2. Cinétique d'extraction liquide-liquide.

L'importance fondamentale de la cinétique des réactions dans un procédé d'extraction liquide-liquide a déjà été soulignée. Il est important d'en comprendre le mécanisme pour agir efficacement sur elle.

Généralement, de nombreux paramètres influent sur la cinétique d'extraction. Certains sont fixés par des considérations thermodynamiques (rendement d'extraction, sélectivité, capacité du solvant) et sont, de fait, peu modifiables : ce sont la composition de la phase aqueuse et la composition de la phase organique (diluant, concentration de l'extractant, additifs éventuels). D'autres paramètres, en pratique, peuvent être étudiés pour améliorer la cinétique d'extraction, par exemple : les conditions d'agitation des phases et la température, dont une augmentation est souvent bénéfique. Les différentes étapes du processus d'extraction liquide-liquide sont données au tableau 17.

La complexité du processus d'extraction est illustrée par le tableau 17 qui détaille les différentes étapes d'extraction d'un cation M^{n+} par un extractant chélatant HL montre qu'il existe des étapes qui sont, en général, plus lentes que les autres [28].

3.2.9. Principaux extractants utilisés dans l'extraction du zinc, du cadmium et du chrome.

3.2.9.1 - Acide di-(éthyl-2-hexyl) phosphorique, D₂EHPA.

L'acide di-(éthyl-2-hexyl) phosphorique dont le nom abrégé est le D₂EHPA a été utilisé pour la première fois en 1949. Il a trouvé, par la suite, une très large application dans le domaine nucléaire (l'extraction de l'uranium en association avec TOPO (oxyde de tri-(n-octyl)phosphine). La composition chimique du D₂EHPA est donnée au tableau 18.

Propriétés	Valeurs	Conditions
Masse molaire (g/mole)	322,43	-
Molarité (M)	2,89	déterminée au laboratoire à 20°C, (milieu : H ₂ O/éthanol)
d_4^{20}	0,976	-
Température d'ébullition (°C)	155	0,015 torr
Masse volumique (g /cm ³)	0,974	à 20 °C
Viscosité dynamique (poise)	5,01.10 ⁻⁴	déterminée au laboratoire à 20°C

Tableau 18 : Composition chimique du D₂EHPA.

1. Propriétés extractives du D₂EHPA.

Le D₂EHPA est un liquide visqueux incolore, non miscible dans l'eau, soluble dans l'éther, les alcools, le toluène et dans les hydrocarbures. De nombreux procédés à l'échelle industrielle l'utilisent pour extraire l'uranium, les terres rares, le zinc, le vanadium, le béryllium et le molybdène et dans la séparation du cobalt et du nickel. Son utilisation présente plusieurs avantages à cause de sa stabilité chimique, sa bonne cinétique d'extraction et sa faible solubilité en phase aqueuse. [79].

L'échange cationique est le mode d'action principal du D₂EHPA au cours de la réaction d'extraction. L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle P=O assure la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation comme l'indique la figure 32 [25].

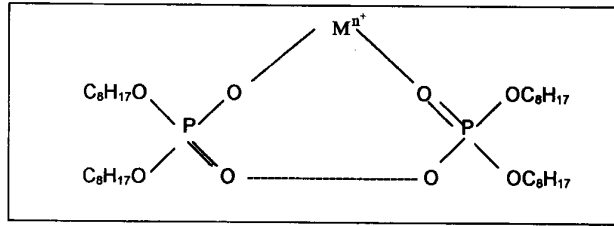
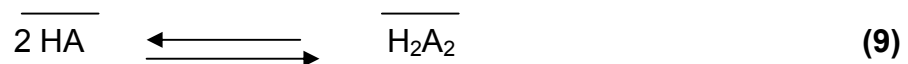


Figure 32 : Structure du complexe organométallique [80]

L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle joue aussi un rôle important quand l'extraction est effectuée à partir des solutions aqueuses fortement acides, dans le cas où le D₂EHPA se comporterait comme agent de solvation. Le D₂EHPA est souvent sous forme de dimère dans les solvants apolaires.

2. Dimérisation du D₂EHPA

L'équilibre de dimérisation peut être écrit de la façon suivante :



La constante de dimérisation est de l'ordre de 10^6 dans les solvants polaires, comme le chloroforme, l'acétone ou les alcools.

Le mécanisme d'extraction par le D₂EHPA et la nature des complexes métalliques formés dépendent de plusieurs facteurs tels que: la concentration des cations métalliques, la nature du solvant organique, l'acidité de la phase aqueuse et le type de cations extraits.

3. Analyse du D₂EHPA par Infrarouge [81, 82]

Une solution de D₂EHPA diluée dans le tétrachlorure de carbone a été préparée à pH =3,0. L'équipement utilisé pour ce type d'analyse est le spectromètre FTIR, de marque Philips PU 9800. Le spectre de l'analyse de la solution du D₂EHPA est illustré par la figure 33.

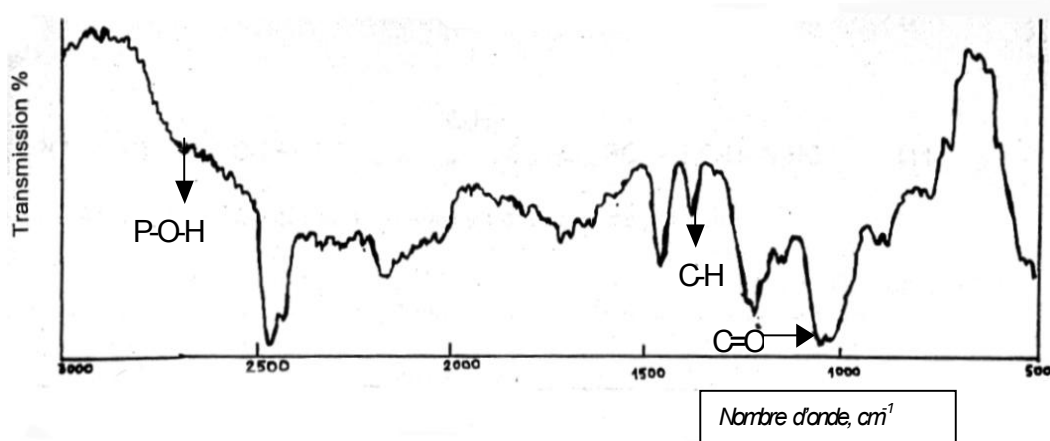


Figure 33 : Analyse du D₂EHPA par infrarouge

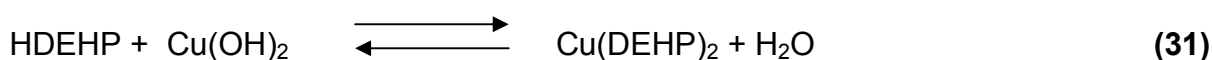
A partir de la figure 33, on remarque les principales bandes d'absorption suivantes:

- Bande 1 : Située entre 2725 et 2740 cm^{-1} , elle correspond aux vibrations de P-O-H et des liaisons d'hydrogène intermoléculaires (D_2EHPA est sous forme de dimère).
- Bandes 2 et 3 : elles sont situées à 1461 et 1380 cm^{-1} qui caractérisent la déformation du groupement C-H.
- Bande 4: Elle est située entre 1000 et 1050 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations de C=O.

4. Purification du D_2EHPA .

- Principe de la méthode :

L'acide di(2-ethyl hexyl)phosphorique dilué par solvant tel que le benzène, le toluène et le tétrachlorure de carbone réagit avec l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en excès selon l'équilibre suivant:



$\text{Cu}(\text{DEHP})_2$ dissous dans le solvant est précipité par l'acétone.

En mettant en contact le précipité $\text{Cu}(\text{DEHP})_2$ avec HCl ou H_2SO_4 à 2M, le HDEHP est libéré selon la réaction :



L'acide contenu dans la phase organique est enlevé par lavage de cette dernière avec de l'eau distillée. Le HDEHP est chauffé à 50°C sous pression de 15 mm de Hg dans un évaporateur rotatif afin d'éliminer l'eau qu'il contient. Le dosage du HDEHP se fait avec une soude éthanoïque de 0,10 M.

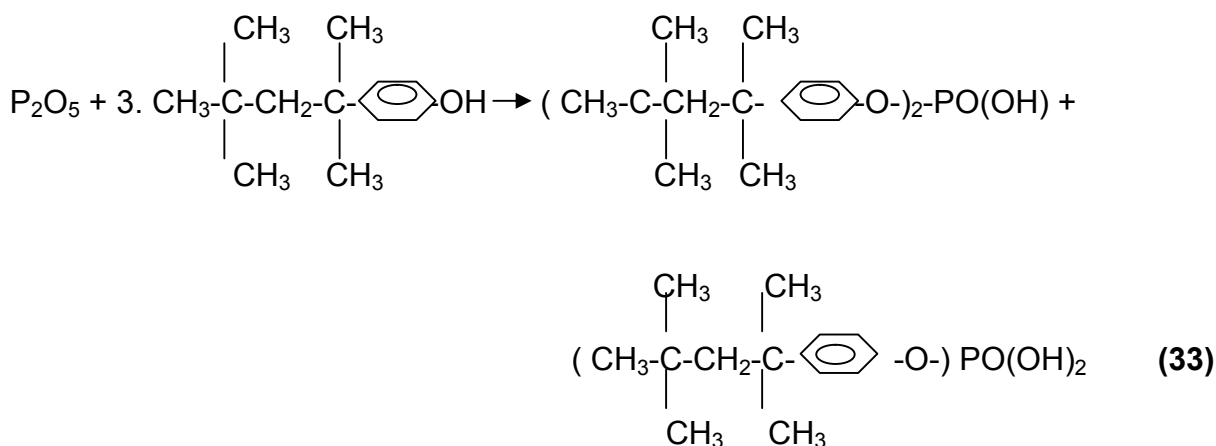
3.2.9.2. Acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique-OPhPA.

1. Introduction.

Avant d'aborder les propriétés extractantes, nous rappelons quelques caractéristiques physico-chimiques de l'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique qui vont être déterminante lors de sa mise en œuvre.

L'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique est un extractant disponible à l'échelle commerciale (Mobil Chemical Co.) sous l'abréviation OPhPA . C'est un mélange équimolaire d'acide mono p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle)

phényle phosphorique et d'acide di p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique. Solide, d'apparence marron foncé au tan clair, le mélange d'acide mono et di p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique résulte de la réaction chimique d'une mole de P₂O₅ et de trois moles de 1.1.3.3 tétraméthyle butyle phénol, suivant la réaction :



il a été étudié pour la première fois par Peppard pour extraire le thorium, les terres rares et d'autres éléments en utilisant comme diluant le benzène [83].

2. Propriétés physico-chimiques de L'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique.

L'acide di p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique, de masse moléculaire 949 moles/litre, a une densité de 1,048 ; l'acide mono p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique, de masse moléculaire 286 moles/litre, a une densité de 1,135. [83].

Le diagramme ternaire, H₃PO₄-H₂O-Solvant, montre que l'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique possède une zone de miscibilité totale très réduite; il est très peu soluble dans l'eau (0,1 à 0,3%). Il présente par ailleurs le désavantage d'être un solide cristallin. On doit donc, pour obtenir de bonnes propriétés hydrodynamiques de le diluer, généralement, dans le benzène, le toluène ou le kérosène. Ce dernier étant utilisable industriellement.

Le pK_a de l'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique est de 2,40 déterminé dans 75% d'éthanol . [83].

3. Purification de L'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique.

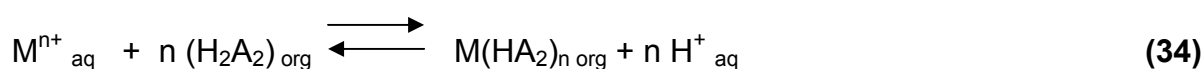
L'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique contient des pyroesters qui diminue considérablement le pouvoir extractant, il est donc nécessaire de le purifier. La méthode de purification a été décrite par Peppard et al [83] suivant le mode opératoire suivant:

Le mélange d'acide mono et di p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique, obtenu par synthèse, est lavé avec l'acide chlorhydrique, HCl à 6M, à une température de 80°C pendant 8 heures, dans un rapport de 1 litre de mélange pour 300 ml d'HCl, pour éliminer tous les pyroesters. Après séparation des deux phases, la phase organique est lavée à l'eau distillée pour éliminer l'acide susceptible d'être entraîné. Plusieurs lavages peuvent être nécessaires. Une fois le mélange obtenu est purifié; la deuxième étape consiste à séparer l'acide di p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique de l'acide mono p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique. Cette méthode a été également décrite par Peppard et al, qui repose essentiellement sur une précipitation sélective des esters monoalkyle et dialkyle phosphoriques par un sel de baryum, généralement BaCl₂, et une desextraction par la soude NaOH. Cette méthode a été modifiée et complétée par Mihaylov et al [84]. Nous l'avons testée au laboratoire ; elle donne de très bons résultats.

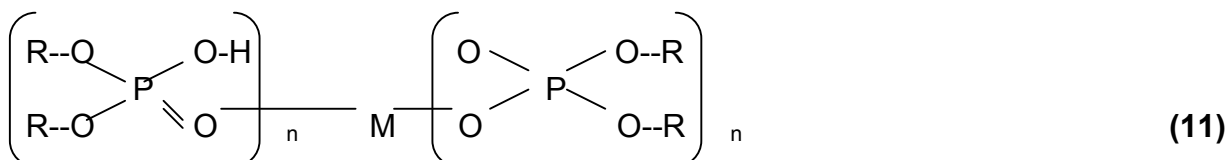
4. Séparations des différentes impuretés.

La plupart des impuretés présentes dans les solutions industrielles d'acide phosphorique, sont séparées lors de l'extraction liquide-liquide. Cependant quelques-unes, telles que certaines matières organiques, ou H₃AsO₃, doivent être éliminées par un autre traitement soit avant, soit après extraction.

L'extraction des métaux lourds s'effectue par extraction liquide-liquide. La réaction d'extraction d'un métal Mⁿ⁺_{aq} par un solvant organique (H₂A₂)_{org} est la suivante :



L'espèce extraite est représentée par la structure suivante :



R : radical , p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle.

Selon le métal, la coordinence n est différente; ainsi pour le zinc et le cadmium, nous avons n=2 et un arrangement tétraédrique des liaisons autour du métal. Pour le chrome, n=3, nous avons un arrangement octaédrique.

3.2.9.3. Tri butyle phosphate – TBP.

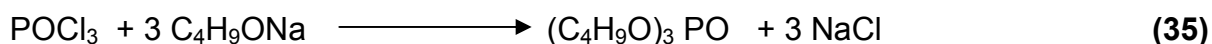
1. Procédés de fabrication du TBP.

Les méthodes de préparation de l'extractant TBP sont assez nombreuses et diversifiées. On présente dans cette partie les méthodes les plus réalisables et on tente de donner les mécanismes de synthèse de cet extractant.

1.1.Synthèse du TBP à partir du POCl₃ [85, 86].

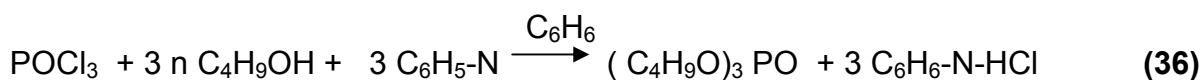
- **Action du POCl₃ sur le butoxyde de sodium.**

Le TBP peut être synthétisé à partir du butoxyde de sodium et de l'oxychlorure de phosphate. Le chlore dégagé au cours de la réaction est fixé par le sodium. La réaction est décrite par :



- **Action du POCl₃ sur le n-butanol en présence de pyridine.**

Cette méthode de synthèse consiste à faire réagir le POCl₃ avec le n-butanol en présence de pyridine comme base. Cependant, les rendements obtenus sont probants dans le cas où la pyridine est dissoute dans le benzène, car ce dernier joue le rôle d'un catalyseur. La synthèse du TBP est schématisée par la réaction suivante :



- **Action du POCl₃ sur le n-butanol en l'absence de pyridine.**

De même que précédemment, le TBP est synthétisé par l'action du POCl₃ sur le n-butanol en l'absence de pyridine. Cette synthèse est réalisée en deux étapes:

- La première étape consiste en l'attaque du n-butanol par le POCl₃ et l'évacuation de HCl formé par un courant d'air chaud (50-60°C) .
- La deuxième étape consiste en un traitement du butoxyde dans le but de précipiter l'acide sous forme de chlorure d'aluminium (équation 37). Le mécanisme de la formation d'ester est le même que celui exposé précédemment.



L'avantage de cette méthode réside dans le rendement important en TBP obtenu et de la récupération du butanol excédentaire. L'inconvénient est le temps qui est relativement long pour la réalisation de l'opération de synthèse du TBP.

2. Propriétés physico-chimiques du TBP.

Le tri butyl phosphate est largement utilisé dans la purification des métaux bivalents et trivalents ou autres, grâce à sa solubilité mutuelle avec les solutions aqueuses et à sa sélectivité relativement élevée. Le TBP pur a une viscosité relativement élevée et une densité similaire aux densités des solutions aqueuses [87]. A cause de sa propriété physique, le TBP pur ne présente pas les conditions optimales pour le processus d'extraction liquide- liquide en continu, et par conséquent, il est toujours dilué dans un solvant inerte, souvent une fraction paraffinique (kérosène brut ou kérosène débarrassé de ses aromatiques) et parfois l'hexane commercial qui est un hydrocarbure paraffiné dont le point d'ébullition se situe entre 65 – 70° C. On peut

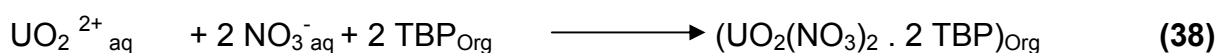
résumer pour dire que les propriétés du TBP d'extraction semblent être très peu influencées par la nature du diluant choisi [88]. Le tableau 19 résume les principales propriétés physico-chimiques du TBP.

Propriétés	Valeurs
Masse moléculaire	266,32 g/mol
Formule	(C ₄ H ₉ O) ₃ PO
Densité à 20°C	0,973
Indice de réfraction d ²⁰	1,424
Point de fusion °C	- 80
Chaleur spécifique, cal/g à 25°C	0,41
Chaleur latente, cal/g. mol	14,68
Point de flash, °C	146
Viscosité en ml poise à 25°C	33,20
Solubilité dans l'eau, g/l à 25°C	0,30
Tension superficielle, dynes/cm	25
constante diélectrique à 30°C	7,97

Tableau 19 : Propriétés physico-chimiques du TBP. [87]

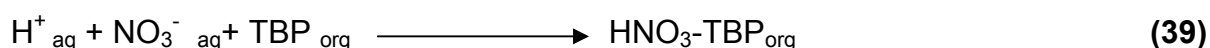
3. Principe de l'extraction des métaux par le TBP.

Comme l'application du TBP consiste en l'extraction d'éléments en solution aqueuse, il a été jugé nécessaire d'énoncer le principe général de la combinaison du TBP avec les métaux. L'exemple de l'extraction du nitrate d'uranyle est celui le plus significatif. On peut résumer l'extraction de l'uranium par le TBP par la réaction suivante [89] :



Le TBP a été également utilisé pour extraire les acides minéraux. Son efficacité d'extraction varie dans l'ordre suivant : H₂C₂O₄ > HClO₄ > HNO₃ > H₃PO₄ > HCl > H₂SO₄.

Par exemple, l'extraction de l'acide nitrique par le TBP peut être établie par la réaction suivante:



4. Dégradation du TBP.

Le TBP est un composé qui se dégrade, soit par vieillissement, soit par chauffage à des températures élevées, soit par la présence de certaines substances inorganiques, tels que les acides. Seules aux températures supérieures à 100 °C, le TBP se décompose en hydrocarbures non saturés et en composés acides du phosphore.

4.1. Influence des impuretés sur la dégradation du TBP [85].

En général, les gaz, comme les vapeurs d'eau et l'oxygène, ont un effet important sur le taux de décomposition du TBP. La présence des vapeurs d'eau ou de l'azote accroît la formation d'acide. Il a été montré que le barbotage de l'oxygène dans le TBP multiplie également les quantités d'acides formés.

5. Purification du TBP.

- **TBP commercialisé.**

Le TBP commercialisé est purifié par lavage avec une solution de carbonate de sodium à 5% ou avec une solution d'hydroxyde de sodium à 1%, selon la disponibilité des réactifs, et ce, pendant plusieurs heures. Ensuite, il est lavé avec de l'eau bidistillée et séché à pression réduite.

3.2.9.4. Hydro-8-quinoline substitués (Kelex 100).

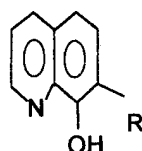
Les hydro-8-quinoline substitués ou oximes sont des réactifs très utilisés en chimie à des fins analytiques. Ils ont été largement utilisés dans l'extraction de nombreux éléments métalliques di ou trivalents. Ils sont très solubles en phase aqueuse [90].

Plusieurs dérivés de l'oxime ayant de pouvoir hydrophobe peuvent être synthétisés au laboratoire. Ces produits très insolubles dans l'eau, mais solubles dans des solvants organiques tels que le chloroforme, le benzène, et le kérosène présentant un intérêt majeur en extraction liquide-liquide. L'exemple des ces extractants le plus communément connu et utilisé en hydrométallurgie est le Kelex 100 [91].

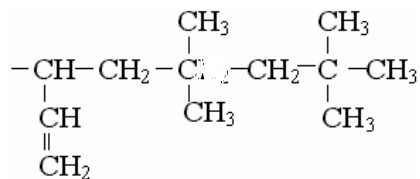
1. Propriétés chimiques du Kelex 100.

Le Kelex 100 est un agent chélatant très utilisé en analyse. Son application a commencé par l'extraction du gallium des solutions de Bayer. Il a été proposé pour la séparation du germanium des solutions riches en sulfate de zinc [91].

Sa formule développée est la suivante :

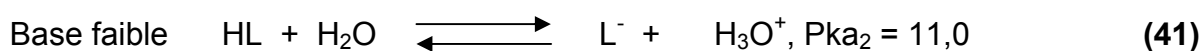
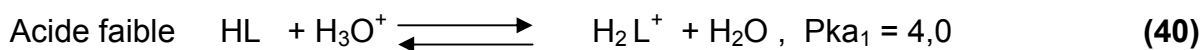


la nature du radical alkyle R dépend de la période de production du composé. Le Kelex 100 commercialisé par Shering après 1976 que nous avons utilisé dans ce travail possède un substituant R donné par :



Demopolous [92] et Marchon [93], chacun de son côté, ont effectué des analyses d'un échantillon d'un Kelex 100 par chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse. La composition chimique du Kelex 100, déterminée par ces techniques d'analyse, est donnée au tableau 20.

Des travaux de recherche sur les propriétés acido-basiques du Kelex 100 déterminées dans le système H₂O-dioxane à 50 % ont montré que ce dernier peut se comporter comme base faible ou acide faible par son atome d'azote ou par sa fonction phénol et ce, selon les réactions suivantes :



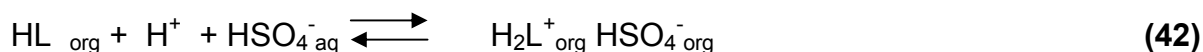
Les constantes biphasiques peuvent être déterminées à partir des relations suivantes :

$$K_{a_1} = ([\text{HL}][\text{H}^+]) / [\text{H}_2\text{L}^+] \quad (12)$$

$$K_{a_2} = ([\text{L}^-][\text{H}^+]) / [\text{HL}] \quad (13)$$

2. Propriétés du Kelex 100 en milieu acide .

Quand la phase organique (Kelex 100) est mise en contact avec une solution d'acide concentrée, il y a formation de paires d'ions en phase organique. Ainsi, dans le cas de solutions d'acide sulfurique, nous avons:



Ces paires d'ions s'associent pour former des agrégats [68]. Ces micelles sont responsables de la formation d'une troisième phase lorsque la phase organique (Kelex 100 + kérosène) a été agitée avec une solution d'acide concentrée. Cette troisième phase peut être supprimée par addition d'un alcool lourd tel que l'octanol ou le décanol en faible quantité.

Poids Moléculaire	Poids (%)	Structure Moléculaire
145	0,5	a, R=H
197	8,0	b, R=H R ₂ =C ₂ H ₅
257	1,0	a, R = -CH ₂ CH $\begin{cases} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{C}_4 \text{H}_9 \end{cases}$
299	82,0	a, R = -CH ₂ (CH ₂) ₂ CH $\begin{cases} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{C}_4 \text{H}_9 \end{cases}$ C H ₃
297	0,5	a, R = -C=CHCH ₂ CH $\begin{cases} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{C}_4 \text{H}_9 \end{cases}$ C H ₃
297	0,5	c, R ₁ = -CH ₂ CH $\begin{cases} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{C}_4 \text{H}_9 \end{cases}$ R ₂ =CH ₃
295	4,5	b, R ₁ = -CH ₂ CH $\begin{cases} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{C}_4 \text{H}_9 \end{cases}$
453	3,0	—

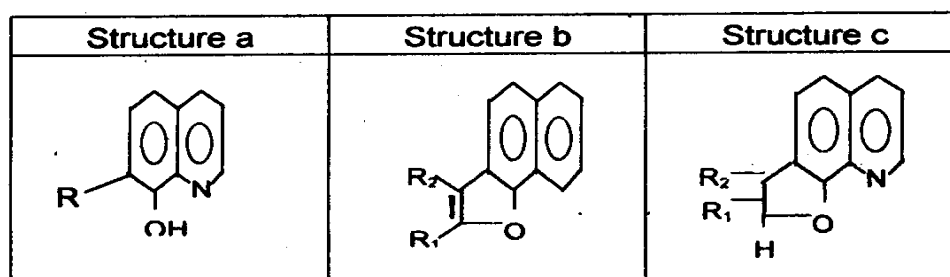


Tableau 20 : Analyse du Kelex 100 par chromatographie en phase gazeuse [92, 93]

3.2.10. Extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le D₂EHPA, l'OPhPA, le TBP et le Kelex 100.

Les trois extractants organiques, à savoir: D₂EHPA, TBP, OPhPA et Kelex 100, détaillés précédemment, ont été choisis, selon leur disponibilité, pour effectuer des tests d'extraction du zinc, de cadmium et de chrome dans le travail qui suit en milieu acide phosphorique.

Dans l'étude de l'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le D₂EHPA, nous avons examiné l'influence de certains paramètres physico-chimiques, tels que la concentration de l'extractant, le rapport phase organique/ phase aqueuse et le pH de la solution, nous avons appliqué l'algorithme de Yates pour étudier les effets principaux et les effets d'interaction des paramètres, pour terminer avec la détermination de la nature des complexes formés de chaque métal dans les conditions d'extractions considérées.

Peu de travaux de recherche de récupération du zinc, du cadmium et du chrome ont été réalisés en utilisant l'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique OPhPA comme extractant. Les travaux de recherche se rapportent seulement à l'extraction des terres rares et de l'uranium [94]. Nous essayerons donc d'appliquer ce même extractant pour ces métaux lourds et d'étudier ses propriétés extractives dans le cas de l'extraction du zinc, du cadmium et du chrome en milieu phosphorique.

Peu de travaux de recherche ont été également réalisés en utilisant le Kelex 100 dans l'extraction du zinc, du cadmium et du chrome. A cet égard, nous avons étudié la faisabilité d'extraction de ces métaux par le Kelex 100.

En ce qui concerne l'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le TBP, nous avons étudié la performance de cet extractant vis-à-vis de ces métaux. On signale que cet extractant a trouvé une large application industrielle dans la récupération des métaux lourds des divers effluents.

3.2.10.1. Préparation des solutions de zinc, de cadmium et de chrome.

Les solutions de zinc, de cadmium et de chrome ont été préparées par dissolution des sulfates de $ZnSO_4$, $CdSO_4$ et $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ par l'acide phosphorique de pureté analytique (Produit Merck) à une concentration de 5,5 moles/l. Il est tout à fait clair que la concentration de l'acide phosphorique est fonction de la quantité d'eau ajoutée ; dans le tableau 21, nous montrons cette relation :

$[H_3PO_4]$, mol/l	H_2O , ml/l
1,07	947,7
2,27	898,4
3,61	826,0
5,11	751,8
6,80	667,0
8,71	569,2
10,86	456,3
13,29	325,6

Tableau 21 : Relation entre la concentration en H_3PO_4 en fonction H_2O ajoutée.

Les extractants D_2EHPA et TBP utilisés sont fournis par Merck - France, l'OPhPa, obtenu par Victor Chemical Company (USA), est fourni par Rhône Poulenc - France et le Kelex 100 est fourni par Sherex Chemicals (USA).

En extraction liquide-liquide, l'extractant est généralement dilué dans un solvant inerte qui est souvent une coupe pétrolière comme le kérosène (constitué à 10 % des composés aliphatiques) ou le solvesso (constitué essentiellement de composés aromatiques).

Avec les acides dialkylphosphoriques, le kérosène est considéré comme un diluant inerte non polaire, il constitue un meilleur solvant que le solvesso. On a donc opté tout au long de cette étude pour le kérosène qui est fourni par la raffinerie d'Alger.

3.2.10.2. Caractérisation du kérosène.

le kérosène est une coupe pétrolière qui ne possède aucune affinité pour l'élément à extraire, il a l'avantage de former une phase organique continue, non miscible avec la phase aqueuse . Généralement, il est employé pour solubiliser l'extractant utilisé dans le système d'extraction et pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité). Son choix est guidé par un compromis tenant compte des principaux caractères suivants :

- une différence importante de densités des liquides en sa présence, permet une bonne séparation des phases,
- une tension interfaciale élevée pour favoriser le contact entre les phases,
- une faible viscosité pour faciliter l'écoulement,
- une température d'inflammation élevée pour éviter les risques d'inflammation,
- une faible volatilité pour éviter les pertes,
- une bonne solubilité dans la phase organique.

Les principales caractéristiques physico-chimiques du kérosène non-traité sont déterminées à 20 °C au laboratoire et sont regroupées dans le tableau 22. [95].

type	Densité (kg/m ³)	Viscosité (mPas)	Indice de réfraction	Point flash (°C)	Point d'aniline (°C)
JET A1	793	1,307	1,45	54	65

Tableau 22 : Caractéristiques physiques du kérosène non traité [95] .

Le kérosène brut fourni par la raffinerie d'Alger a subi au préalable un traitement chimique par l'acide sulfurique.

3.2.10.3. Traitement du kérosène.

Le but de traitement du kérosène est d'éliminer les aromatiques que contient la coupe de kérosène et ceci par sulfonation. Cette opération comprend les étapes suivantes :

- raffinage à l'acide sulfurique fumant (98%)
- raffinage à l'aide d'une solution de Na₂CO₃ à 5%
- lavage à l'eau bidistillée.

1. raffinage à l'acide sulfurique fumant (98%).

Cette opération consiste à agiter dans un erlène à l'aide d'agitateur en téflon afin d'éviter l'oxydation de l'agitateur, un mélange de kérosène et d'acide sulfurique avec un rapport égal 4/1 pendant 30 mn à température ambiante. Cette opération est répétée trois fois de suite. Durant cette manipulation, nous constatons que la phase organique initialement jaunâtre devient de plus en plus incolore. Alors, la phase aqueuse devient plus dense et de couleur noire. Elle contient des aromatiques ainsi que d'autres composées organiques.

2. raffinage à l'aide d'une solution de Na₂CO₃ à 5%.

La phase organique récupérée à la fin du raffinage à l'aide de l'acide sulfurique est agitée en présence de la solution de Na₂CO₃ à 5% préparée préalablement à cet effet. Dans les mêmes conditions opératoires, nous répétons l'opération trois fois de suite en raison de 15 mn chacune avec un rapport phase organique/phase aqueuse égal à 5/1. A la fin de l'opération, nous mesurons le pH de la phase organique (phase alcaline).

3. Lavage à l'eau bidistillée.

Le rôle de ce lavage consiste à réduire le pH de la phase organique. Nous opérons également dans les mêmes conditions opératoires que précédemment et au bout du 3^{ème} lavage, nous constatons que le pH de cette phase compris entre (5,8-6,3).

3.2.10.4. Analyse du kérosène par spectroscopie infrarouge [81].

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour mettre en évidence les types de liaisons dont dispose le kérosène et d'avoir une idée sur les substances susceptibles d'être éliminées et celles qui sont difficilement sulfonables. L'appareil d'analyse est du type IR-FR, de marque Philips. Les cellules utilisées sont en KBr de 0,48 mm d'épaisseur. L'opération d'analyse consiste en un balayage du spectre infrarouge dans la région 4000 à 200 cm⁻¹.

D'après la littérature [95,96], le kérosène de la raffinerie d'Alger contient des aromatiques alkylés du type $\Phi-(C)_n$, des aromatiques non alkylés ainsi que les liaisons du type H=C= et C=C. La figure 34 montre les spectres du kérosène traité par l'acide sulfurique et le carbonate d'ammonium et le kérosène non traité par l'infrarouge. L'analyse montre que dans le cas du kérosène traité les bandes caractérisant les aromatiques alkylés, du type $\Phi-(C)_n$, situées à 1609 cm⁻¹ subissent une diminution d'amplitude ainsi que les liaisons C=C et ce, après avoir attaqué le kérosène brut par l'acide sulfurique concentré. Alors que les aromatiques non alkylés du type $\Phi-H$ et les liaisons H=C= sont plus récalcitrantes. Une autre observation peut être faite au niveau du rétrécissement de la bande située à 1447 cm⁻¹ qui caractérise les noyaux benzéniques.

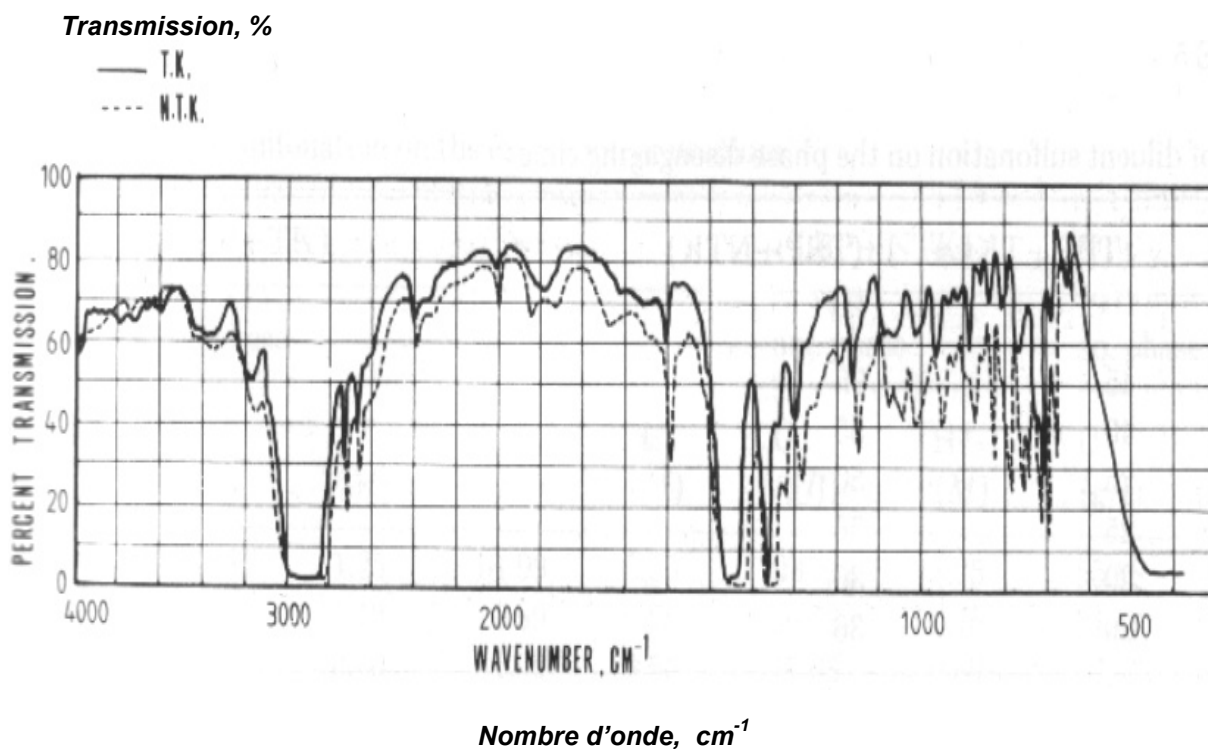


Figure 34 : Analyse par infrarouge du kérosène traité et non traité [95]

3.2.10.5. Procédure d'extraction.

Deux volumes égaux de 25 ml chacun de phase aqueuse et organique sont introduits dans des récipients à doubles parois thermostatés de 150 ml et agités, dans ces parois circule l'eau chaude provenant d'un bain thermostaté.

3.2.10.5.1. Etude du procédé d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le D₂EHPA à l'échelle laboratoire.

Des travaux de recherche sur l'utilisation d'extractants organophosphorés [38-40] ont montré que le D₂EHPA peut subir des dégradations avec le temps, surtout lorsqu'il n'est pas stocké dans des conditions adéquates. Sa purification s'avère donc indispensable avant son utilisation. La méthode de purification est donnée au paragraphe 3.1.10.3.

1- Détermination du temps d'équilibre

Des essais d'extraction de zinc, de cadmium et de chrome ont été effectués séparément par le D₂EHPA dilué dans du kérosène traité dans le but de déterminer le temps d'équilibre. Les conditions opératoires d'extraction sont:

$[\text{Zn}] = 0,45 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Cd}] = 0,05 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Cr}] = 0,40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{D}_2\text{EHPA}] = 0,50 \text{ M}$ (Ces concentrations correspondent aux concentrations initiales de ces métaux dans l'acide phosphorique brut – Tableau 10), température = 25°C, rapport O/A = 1, pH = 2,0 et le temps de décantation = 10 min.

Les raffinats de zinc, de cadmium et de chrome ont été analysés par absorption atomique pour déterminer leurs concentrations résiduelles. Les résultats d'analyses sont illustrés par la figure 35.

A partir de la figure 35, nous constatons que la durée d'extraction est courte puisque au bout de 30 mn, nous atteignons des rendements maximums de 95,38 % pour le zinc, 81,35% pour le chrome et 65,46 % pour le cadmium. Après 30 mn, les rendements d'extraction des métaux deviennent constants.

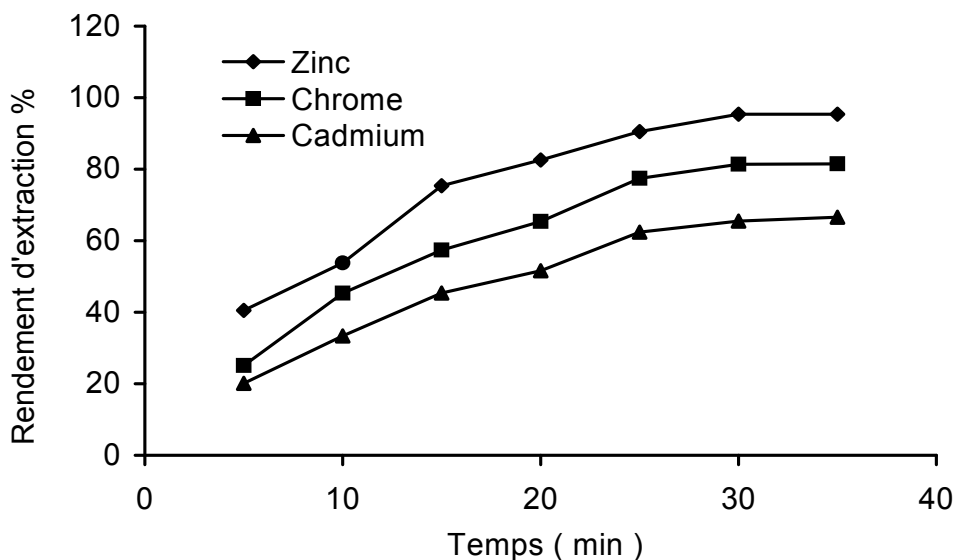


Figure 35 : Détermination du temps d'équilibre d'extraction du Zn, Cd et Cr.

2- Etude de l'influence des paramètres d'extraction.

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence des paramètres suivants : le rapport O_{org}/A_{aq} , le pH initial de la solution et la concentration en extractant, ainsi que leurs interactions sur l'extraction de zinc, de cadmium et de chrome. Pour accomplir ce travail, nous utilisons deux types d'études:

- L'étude paramétrique,
- L'étude par le plan factoriel.

Le principe de la première étude consiste à effectuer des essais d'extraction dans un domaine expérimental défini en faisant varier un paramètre et en maintenant les autres fixes. Les paramètres considérés sont : le rapport O/A, pH de la solution et la concentration de l'extractant.

2.1.- Influence du rapport O_{org}/A_{aq} .

La Figure 36 illustre la détermination des rendements d'extraction en fonction de la variation du rapport O_{org}/A_{aq} . Cette variation de $\frac{1}{4}$ à 1 provoque l'augmentation des rendements d'extraction de 66,87 à 95,28 % pour le zinc et de 33,56 à 61,33 % pour le cadmium et de 55,36 % à 81 % pour le chrome. Au-delà du rapport 1, l'augmentation des rapports n'a aucun effet sur les rendements d'extraction.

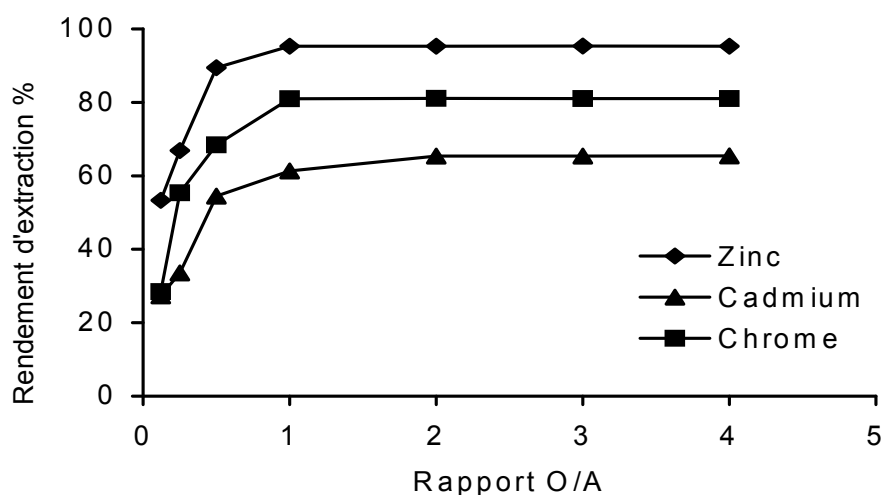


Figure 36 : Influence du rapport O_{org}/A_{aq} sur l'extraction du Zn, Cd et Cr.

2.2- Influence du pH de la solution.

La variation des rendements en zinc, en cadmium et en chrome en fonction du pH de la solution est illustrée par la figure 37, qui montre que la variation du pH de 0,5 à 2 fait passer les rendements d'extraction du zinc de 20,50 à 95,25 %, du cadmium de 10,30 à 80,92 % et de chrome de 5,30 à 65,40 %. Au-delà du pH 2, les rendements d'extraction diminuent. Ceci pourrait être expliqué par le fait que dans l'intervalle (0,50-2,00) la réaction d'extraction dans ces conditions est régie par la réaction d'échange cationique dans laquelle les protons sont libérés, et d'autre part l'augmentation du pH provoque l'apparition d'autres espèces ($Zn(OH)_3$, $Cd(OH)_3$ et $Cr(OH)_4$), moins extractibles par D_2EHPA [97].

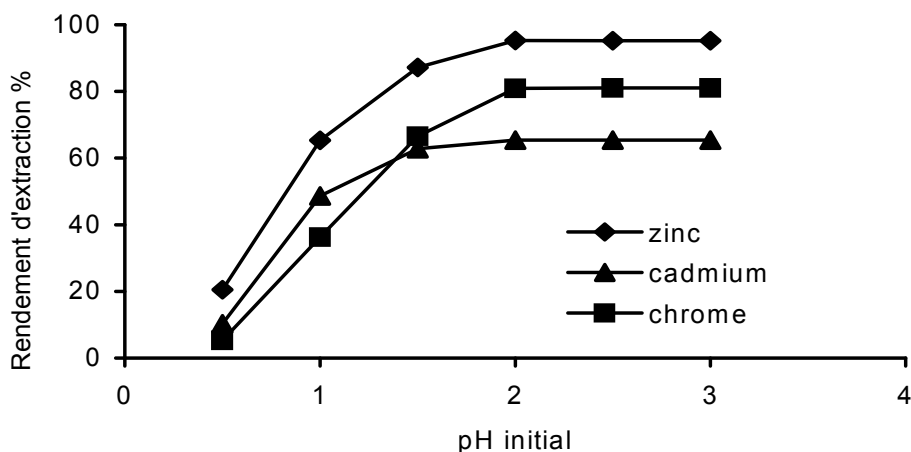


Figure 37 : Influence du pH initial de la solution

2.3- Influence de la concentration du D₂EHPA.

L'effet de la concentration du D₂EHPA sur les rendements d'extraction du zinc, du cadmium et de chrome a été examiné sur différentes concentrations en extractant (0,10 M à 0,50 M). La figure 38 montre qu'avec 0,30 M, nous atteignons le maximum de rendements d'extraction. Au-delà de cette concentration, les rendements d'extraction ne varient pas en fonction de l'augmentation de la concentration du D₂EHPA. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Milaylov [98].

A partir des résultats obtenus, nous relevons les effets significatifs du pH, de la concentration de l'extractant et du rapport O/A sur le taux d'extraction des métaux étudiés.

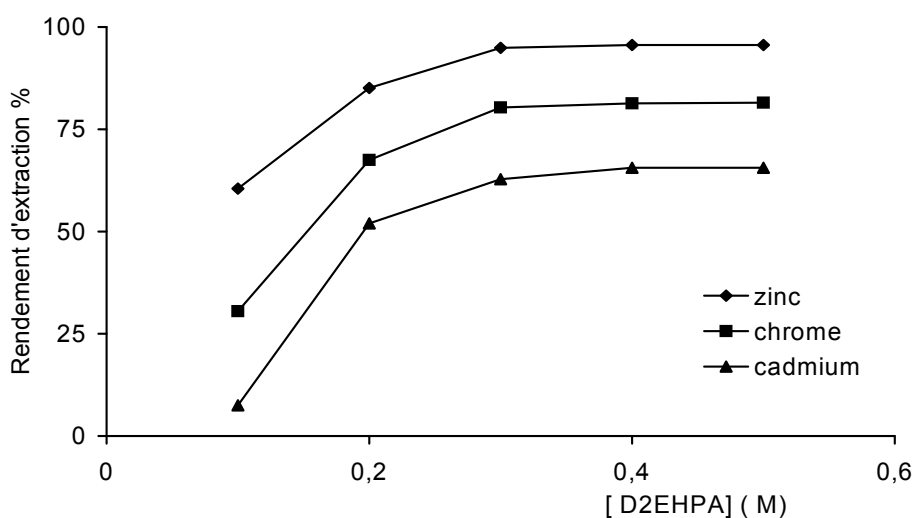


Figure 38 : Influence de la concentration en extractant.

2.4- Etude par plan factoriel [99] .

L'étude par plan factoriel consiste à élaborer un programme fixant le nombre et les conditions opératoires des essais à réaliser.

La planification des expériences a été réalisée en adoptant le plan factoriel à deux niveaux des trois variables étudiées. La méthode consiste à fixer les valeurs minimales et maximales des paramètres et à programmer huit (08) essais correspondant au nombre total de combinaisons des deux (02) niveaux de trois (03) variables. Le domaine expérimental est délimité par les arrêtes d'un cube dont chacun des sommets correspond aux conditions expérimentales d'un essai.

Le domaine expérimental de variation des paramètres a été fixé en nous basant sur les résultats de l'étude paramétrique.

Paramètres	Niveau inférieur	Niveau supérieur
pH de la solution	0,50	2,00
Rapport O/A	0,25	1,00
Concentration de D ₂ EHPA	0,10	0,50

Pour simplifier l'exploitation des résultats, les variables réelles sont remplacées par des variables centrées qui sont calculées à l'aide des relations suivantes:

X_1 : variable centrée réduite correspondant au pH de la solution

$$X_1 = (\text{pH} - \text{pH}_m) / \Delta\text{pH} \quad (14)$$

X_2 : variable centrée réduite correspondant au rapport O/A noté par R

$$X_2 = (R - R_m) / \Delta R \quad (15)$$

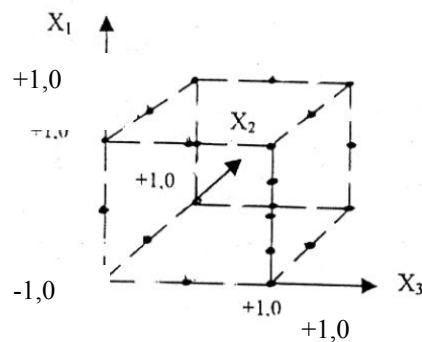
X_3 : variable centrée réduite correspondant à la concentration de D₂EHPA notée par C.

$$X_3 = (C - C_m) / \Delta C \quad (16)$$

avec :

Paramètres	Valeurs
$pH_m = (pH_{sup} + pH_{inf}) / 2$	1,25
$R_m = (R_{sup} + R_{inf}) / 2$	0,63
$C_m = (C_{sup} + C_{inf}) / 2$	0,30
$\Delta pH = (pH_{sup} - pH_{inf}) / 2$	0,75
$\Delta R = (R_{sup} - R_{inf}) / 2$	0,75
$\Delta C = (C_{sup} - C_{inf}) / 2$	0,20

Le domaine expérimental est décrit par un cube centré à l'origine des axes à trois dimensions correspondant aux variables réduites X_1 , X_2 et X_3 .



Dans la présente étude, le rendement d'extraction du zinc, du cadmium et de chrome est représenté par une fonction polynomiale notée par Y du 1^{er} ordre en X_1 , X_2 et X_3 , car les variations des rendements d'extraction des métaux en fonction de chaque paramètre sont linéaires.

$$Y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{23}X_2X_3 + A_{123}X_1X_2X_3 \quad (17)$$

avec :

A_1 , A_2 et A_3 : effets principaux des paramètres étudiés

A_{12} , A_{23} et A_{13} : effets d'interaction de deux paramètres

A_{123} : effet d'interaction de trois paramètres.

Les conditions opératoires des essais programmés par le plan factoriel 2^3 sont données au tableau 23.

Essai	Coordonnées centrées réduites			Coordonnées réelles		
N°	X ₁	X ₂	X ₃	pH	R	C
1	- 1	- 1	- 1	0,50	0,25	0,10
2	+1	- 1	- 1	2,00	0,25	0,10
3	- 1	+1	- 1	0,50	1,00	0,10
4	+1	+1	- 1	2,00	1,00	0,10
5	- 1	- 1	+1	0,50	0,25	0,50
6	+1	- 1	+1	2,00	0,25	0,50
7	- 1	+1	+1	0,50	1,00	0,50
8	+1	+1	+1	2,00	1,00	0,50

Tableau 23 : Essais programmés par le plan factoriel 2³.

Pour étudier l'influence des paramètres considérés, à savoir : le pH de la solution, le rapport O/A et la concentration de l'extractant, par le plan factoriel, on a utilisé la méthode de Yates [100] donnée en **annexe 1**. L'équation (17) a été utilisée pour déterminer les termes A_i, B_i et C_i du zinc, du cadmium et de chrome.

2.5- Effets principaux et d'interaction de l'extraction du zinc.

Les effets principaux et d'interaction de l'extraction du zinc sont donnés dans le tableau 24.

Effets principaux	Rendement moyen d'extraction du zinc, %		Effets d'interaction	Rendement moyen d'extraction du zinc, %	
	niveau supérieur	niveau inférieur		niveau supérieur	niveau inférieur
-			-		
pH	54,36	41,52	pH – R	51,71	44,17
R	50,34	45,53	pH- conc.	54,51	41,17
Conc.	81,83	13,98	R – Conc.	47,84	48,02
			pH - Conc – R	42,81	53,07

Tableau 24 : Effets principaux et d'interaction sur les rendements d'extraction du zinc.

Les calculs des termes A_i de l'équation (17) par la méthode de Yates, correspondant à l'extraction du zinc, sont regroupés dans le tableau 25.

Essai	Réponse %	Colonne (1)	Colonne (2)	Colonne (3)	Diviseur	A _i	identification
1	20,60	23,10	56,20	383,52	8	47,94	A ₀
2	2,50	33,10	327,32	51,38	4	12,85	X ₁
3	7,80	159,06	-0,60	19,20	4	4,80	X ₂
4	25,30	168,26	51,98	30,14	4	7,54	X ₁ X ₂
5	65,17	-18,10	10,00	271,12	4	67,78	X ₃
6	93,89	17,50	9,20	51,38	4	12,85	X ₁ X ₃
7	72,50	28,72	35,60	-0,80	4	-0,20	X ₂ X ₃
8	95,76	23,26	-5,46	-41,06	4	-10,27	X ₁ X ₂ X ₃

Tableau 25: Calculs des termes A_i pour l'extraction du zinc .

L'équation (17) devient :

$$Y = 47,94 + 12,85 X_1 + 4,80 X_2 + 67,78 X_3 + 7,54 X_1 X_2 + 12,38 X_1 X_3 - 0,20 X_2 X_3 - 10,27 X_1 X_2 X_3 \quad (18)$$

2.6- Effets principaux et d'interaction d'extraction du cadmium.

Les valeurs des effets principaux et les effets d'interaction de l'extraction du cadmium sont données au tableau 26.

Effets principaux	Rendement moyen d'extraction du cadmium, %		Effets d'interaction	Rendement moyen d'extraction du cadmium, %	
	niveau supérieur	niveau inférieur		niveau supérieur	niveau inférieur
-			-		
pH	38,19	25,21	pH – R	34,34	29,07
R	34,17	29,23	pH- conc.	36,10	27,31
Conc.	55,30	8,10	R – Conc.	31,05	32,36
			pH - Conc – R	29,97	33,44

Tableau 26 : Valeurs des effets principaux et d'interaction sur les rendements d'extraction du cadmium.

Les calculs des termes B_i par la méthode de Yates, correspondant à l'extraction du cadmium, sont regroupés au tableau 27.

Essai	Réponse %	Colonne (1)	Colonne (2)	Colonne (3)	Diviseur	B ₁	identification
1	7,25	9,95	32,39	253,60	8	31,70	B ₀
2	2,70	22,44	221,21	51,94	4	12,99	X ₁
3	4,75	106,98	8,39	19,70	4	4,93	X ₂
4	17,69	144,23	43,55	21,08	4	5,27	X ₁ X ₂
5	43,50	-4,55	12,45	188,82	4	47,21	X ₃
6	63,48	12,94	7,25	35,16	4	8,79	X ₁ X ₃
7	45,33	19,98	17,49	-5,20	4	-1,30	X ₂ X ₃
8	68,90	23,57	3,59	-13,90	4	-3,48	X ₁ X ₂ X ₃

Tableau 27 : Calculs des termes B_i pour l'extraction du cadmium .

L'équation (17) devient :

$$Y = 31,70 + 12,99 X_1 + 4,93 X_2 + 47,21 X_3 + 5,27 X_1X_2 + 8,79 X_1X_3 - 1,30 X_2X_3 - 3,48 X_1X_2X_3 \quad (19)$$

2.7- Effets principaux et d'interaction de l'extraction du chrome.

Les valeurs des effets principaux et les effets d'interaction de l'extraction du chrome sont regroupés dans le tableau 28.

Effets principaux	Rendement moyen d'extraction du chrome, %		Effets d'interaction	Rendement moyen d'extraction du chrome, %	
	niveau supérieur	niveau inférieur		niveau supérieur	niveau inférieur
-			-		
pH	33,77	73,12	pH – R	24,80	27,25
R	30,82	25,95	pH- conc.	29,72	22,32
Conc.	42,96	9,09	R – Conc.	28,02	24,03
			pH - Conc – R	27,26	24,79

Tableau 28 : Valeurs des effets principaux et d'interaction sur les rendements d'extraction du chrome.

Les calculs des termes C_i par la méthode de Yates, correspondant à l'extraction du chrome, sont regroupés dans le tableau 29.

Essai	Réponse %	Colonne (1)	Colonne (2)	Colonne (3)	Diviseur	C_1	identification
1	4,50	22,00	36,35	209,20	8	26,15	C_0
2	17,50	14,35	172,85	60,96	4	15,24	X_1
3	5,60	81,78	16,15	1,64	4	0,41	X_2
4	8,75	91,07	44,81	-10,80	4	-2,70	X_1X_2
5	29,45	13,00	-7,65	136,50	4	34,13	X_3
6	52,33	3,15	9,29	28,66	4	7,17	X_1X_3
7	34,57	22,88	-9,85	16,94	4	4,24	X_2X_3
8	56,57	21,93	-0,95	-8,90	4	-2,23	$X_1X_2X_3$

Tableau 29 : Calculs des termes C_i pour l'extraction du chrome.

L'équation (17) devient :

$$Y = 26,15 + 15,24 X_1 + 0,41 X_2 + 34,13 X_3 - 2,70 X_1X_2 + 7,17 X_1X_3 + 4,24 X_2X_3 - 2,23 X_1X_2X_3 \quad (20)$$

Les résultats des calculs des effets principaux et d'interaction des paramètres d'extraction (pH, rapport O/A et concentration du D_2EHPA) sur l'extraction du zinc, du cadmium et du chrome montrent que:

- l'effet du niveau supérieur (pH = 2,00) du paramètre pH a donné des rendements d'extraction moyen importants pour le zinc et le cadmium (54,36 % et 38,19 %) et d'un degré moins pour le chrome (33,77) par rapport à celui du niveau inférieur (pH = 0,50) .
- l'effet du niveau haut (R=1) du paramètre rapport O/A a fourni un rendement d'extraction moyen pour le zinc (50,34 %) qui est légèrement supérieur à celui du cadmium (34,17 %) et pour le chrome (30,82 %) par rapport à celui du niveau inférieur (R= ¼),
- l'effet du niveau haut ([D₂EHPA] =0,50 M du paramètre concentration en extractant a fourni un rendement très important pour le zinc (81,83 %) et moins pour le cadmium (55,30 %) et pour le chrome (42,96 %) par rapport à celui du niveau inférieur ([D₂EHPA] =0,10 M),
- l'effet du niveau supérieur (pH =2,00 et Rapport O/A= 1) a montré que l'interaction des paramètres pH-rapport O/A augmentent le rendement moyen d'extraction du zinc (51,71 %) par rapport au cadmium (34,34 %) et au chrome (24,80 %) dont l'interaction est significative.

- la même remarque peut être formulée de l'interaction du pH – concentration en extraction où le rendement moyen d'extraction du zinc (54,51%) est important par rapport au cadmium (36,10 %) et au chrome (29,72 %).
- l'interaction du pH- concentration en extractant aux niveaux supérieurs et inférieurs est sans intérêt pour les trois métaux (interaction non significative),
- l'interaction entre les 03 paramètres; pH-rapport O/A-concentration en extractant en même temps au niveau inférieur (pH =0,50, rapport O/A = ¼ et [D₂EHPA] = 0,10 M) permet l'obtention d'un rendement moyen pour le zinc et légèrement faible pour le cadmium comparativement aux conditions du niveau supérieur (pH=2,00, rapport O/A=1 et [D₂EHPA] = 0,50 M).

On peut conclure que l'évaluation de l'influence des paramètres d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par D₂EHPA dans le domaine expérimental est donnée comme suit par ordre d'importance:

- Concentration en D₂EHPA > pH > Rapport O/A. (par rapport aux effets principaux)

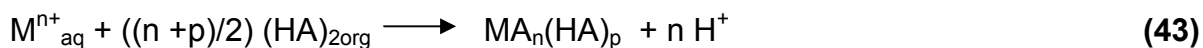
Pour les effets d'interaction des paramètres deux à deux, l'ordre d'importance est donné comme suit :

- pH de la solution – Concentration en extractant (niveau supérieur) > pH de la solution – Rapport O/A- Concentration en extractant (niveau inférieur) > pH de la solution – Rapport O/A (niveau supérieur).

2.8- Etude de la réaction d'extraction des métaux.

1) Détermination de la nature du complexe extrait.

Lorsque nous considérons que l'extractant et le complexe organométallique sont les seules espèces présentes dans la phase organique et que l'ion métallique dans la phase aqueuse n'est ni hydrolysé, ni complexé, certains travaux de recherche ont étudié l'extraction des éléments bivalents ou plus par le D₂EHPA dilué dans le kérosène et ont proposé le mécanisme d'équilibre suivant [101-104] :



avec n : le nombre de protons échangés dans la réaction d'extraction
 p : le nombre de molécules d'extractant engagés dans la réaction.
 (HA)₂ : l'extractant sous forme dimère.
 M : le métal, soit le zinc, le cadmium ou le chrome.

La constante d'équilibre d'extraction K_{ex} a pour expression suivante :

$$K_{ex} = ([MA_n(HA)_p]_{org} [H^+]^n_{aq}) / ([M^{n+}]_{aq} [HA]_{2org}^{(n+p)/2}) \quad (21)$$

d'où le coefficient de distribution "D" s'écrit :

$$D = K_{\text{ex}} ([\text{HA}]_{2\text{org}}^{(n+p)/2} / [\text{H}^+]_{\text{aq}}^n) \quad (22)$$

La forme logarithmique de l'équation précédente est :

$$\log D = \log K_{\text{ex}} + ((n+p)/2)\log [\text{HA}]_{2\text{org}} + n \text{ pH} \quad (23)$$

En portant $\log D$ en fonction du pH d'équilibre, les autres facteurs maintenus constants, nous obtenons une droite dont la pente représente le nombre de protons échangés dans la réaction, puis en portant $\log D$ en fonction de $\log[\text{HA}]$, nous obtenons, de même p qui est le nombre de molécules d'extractants engagés dans la même réaction d'extraction. Nous déterminons ainsi la forme du complexe extrait.

2) Nature du complexe extrait du zinc.

2.1. Variation de $\log D$ avec l'acidité de la phase aqueuse.

Aux concentrations constantes du D_2EHPA : 0,10 M, 0,20 M, 0,30 M, 0,40 M, les valeurs de n et les équations des droites obtenues sont regroupées le tableau 30 et représentées par les figures 39 et 40.

[D_2EHPA] en M	Equations des droites	Valeurs de n
0,10	$\log D = 1,68 \text{ pH} - 0,62$	1,68
0,20	$\log D = 1,70 \text{ pH} - 2,40$	1,70
0,30	$\log D = 2,00 \text{ pH} - 2,67$	2,00
0,40	$\log D = 2,06 \text{ pH} - 2,97$	2,06

Tableau 30 : Détermination des valeurs de n

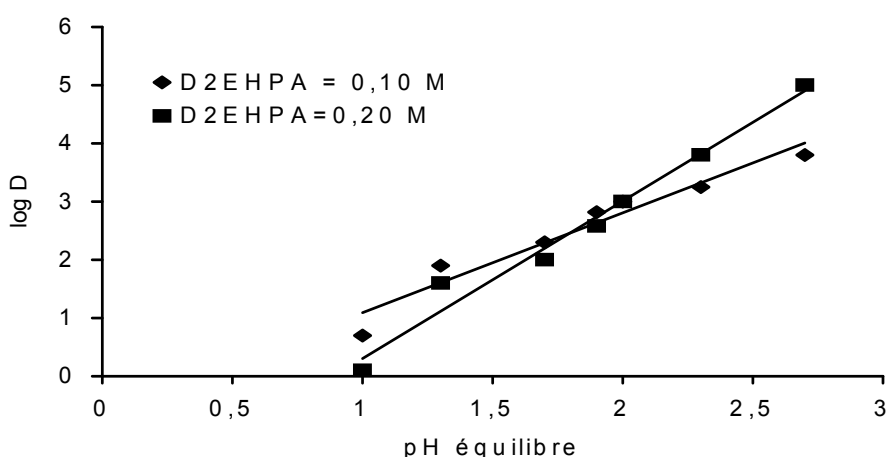


Figure 39 : Détermination du nombre de protons échangés ' n ' lorsque [D_2EHPA] = 0,10 et 0,20 M.

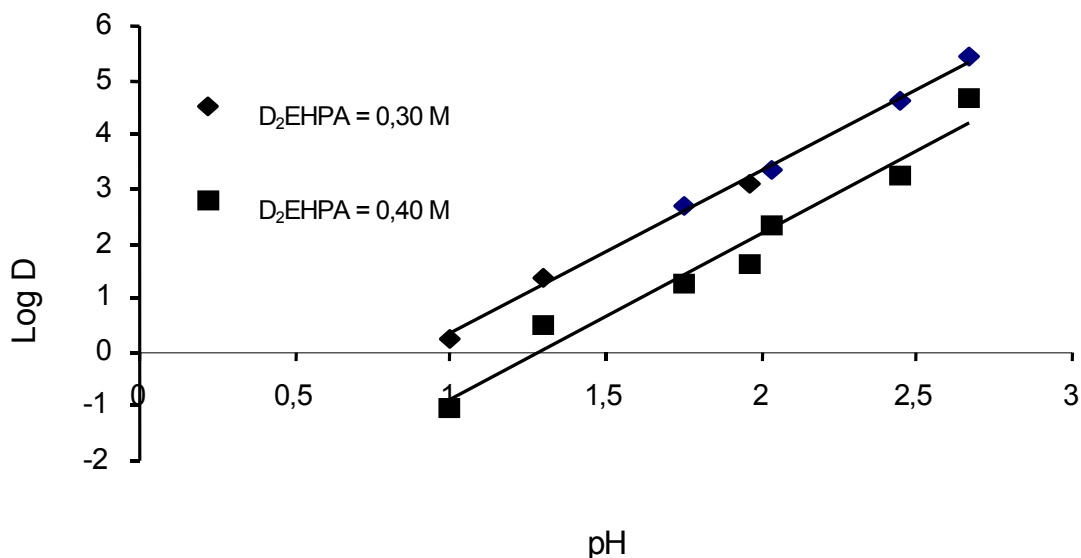


Figure 40 : Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque $[D_2EHPA] = 0,30$ et $0,40$ M.

2.2.Variation de log CD en fonction de log $[D_2EHPA]$.

La variation de log CD en fonction du log $[D_2EHPA]$ est une droite de pente égale à 3,01 (figure 41). A cet effet, les coefficients stœchiométriques de la réaction (43) deviennent $n = 1,87 \sim 2$ et $p = 1$. La constante de l'extraction du complexe qui est égale à $0,52 \cdot 10^{-2}$ mol/l a été comparée à celle citée dans les travaux de recherche réalisés par Acharya et Nayak [105] et Katsutoshi Inoue et al. [106].

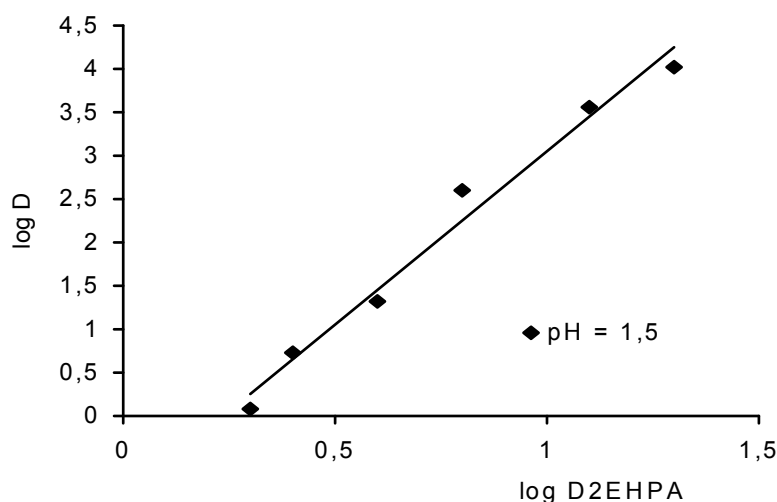
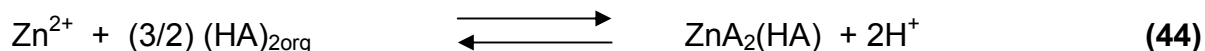


Figure 41 : Variation de $\log D = f(\log D_2EHPA)$.

Ainsi, la réaction d'extraction du cadmium par D₂EHPA , noté par HA, peut s'écrire :



La nature de l'espèce extraite est de la forme ZnA₂(HA) .

3) Nature du complexe extrait du cadmium.

3.1. Variation de log D avec l'acidité de la phase aqueuse.

Les résultats expérimentaux concernant la détermination de n sont donnés au tableau 31 et représentées par les figures 42 et 43. Rappelons que $[\text{HA}]_{\text{libre}} = [\text{HA}]_{\text{total}} - [\text{HA}]_{\text{complexé}}$ et $[\text{HA}]_{\text{complexé}}$ est faible devant $[\text{HA}]_{\text{total}}$ et $[\text{HA}]$ est sous forme de dimère dans le kérosène [96].

[D ₂ EHPA] en M	Equations des droites	Valeurs de n
0,10	log CD = 1,02 pH – 0,664	1,02
0,20	log CD = 1,46 pH – 0,549	1,46
0,30	log CD = 1,99 pH – 1,43	1,99 = 2
0,40	log CD = 2,03 pH – 1,49	2,03

Tableau 31 : Equations des droites de régression des figures 42 et 43

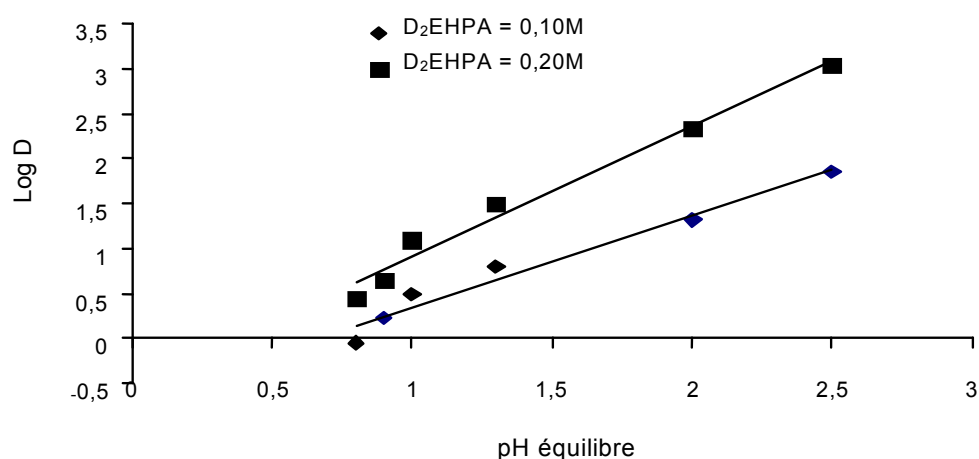


Figure 42: Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque D₂EHPA] = 0,10 M et 0,20 M.

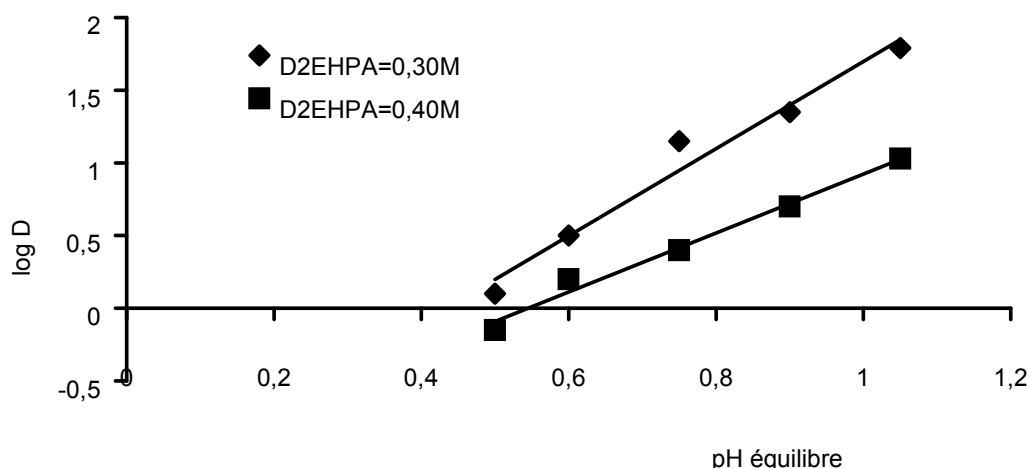


Figure 43 : Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque $[D_2EHPA] = 0,30M$ et $0,40 M$.

A partir des ces résultats, on remarque que la valeur n varie en fonction de la concentration de l'extractant. La valeur de 'n' a atteint 2 quand la concentration de l'extractant est de $0,30M$ et de $0,40M$. Au-delà de cette concentration, cette valeur diminue ceci peut être expliqué par le fait que l'extractant sera polymérisé dans ces conditions considérées [104] .

3.2.Variation de log D en fonction de log $[D_2EHPA]$.

La variation de log D en fonction du log $[D_2EHPA]$ est une droite de pente égale à 2,50 (figure 44). A cet effet, les coefficients stœchiométriques de la réaction (43) deviennent $n = 2$ et $p = \frac{1}{2}$. La constante de l'extraction du complexe qui est égale à $2,72 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

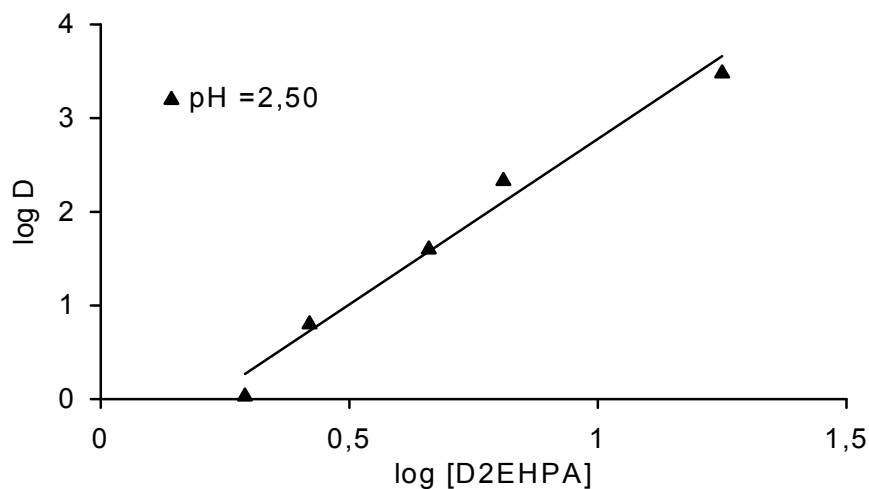


Figure 44 : Variation de log D en fonction de log D_2EHPA

Ainsi, la réaction d'extraction du cadmium par D₂EHPA qui est noté par HA peut s'écrire :



La nature de l'espèce extraite est de la forme CdA₂(HA)_{1/2}.

4) Nature du complexe extrait du chrome.

4.1.Variation de log D avec l'acidité de la phase aqueuse.

Aux concentrations constantes du D₂EHPA : 0,10 M, 0,20 M, 0,30 M, 0,40 M, les valeurs de n et les équations des droites obtenues sont données au tableau 32 et représentées par les figures 45 et 46.

[D ₂ EHPA] en M	Equations des droites	Valeurs de n
0,10	log CD = 1,26 pH – 0,88	1,26
0,20	log CD = 1,31 pH – 0,60	1,31
0,30	log CD = 2,16 pH – 1,29	2,16
0,40	log CD = 2,92 pH – 2,03	2,92 ~ 3

Tableau 32 : Détermination des valeurs de n.

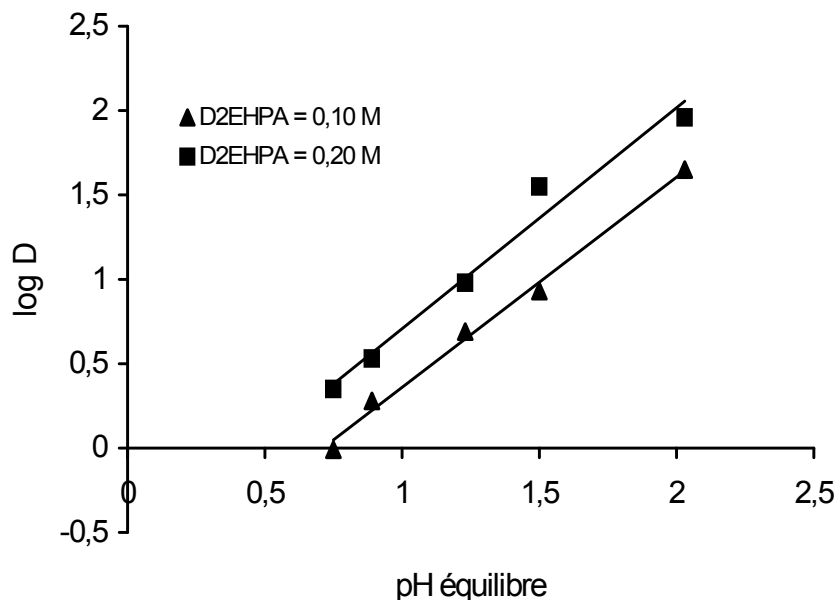


Figure 45 : Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque D₂EHPA = 0,10 M et 0,20 M.

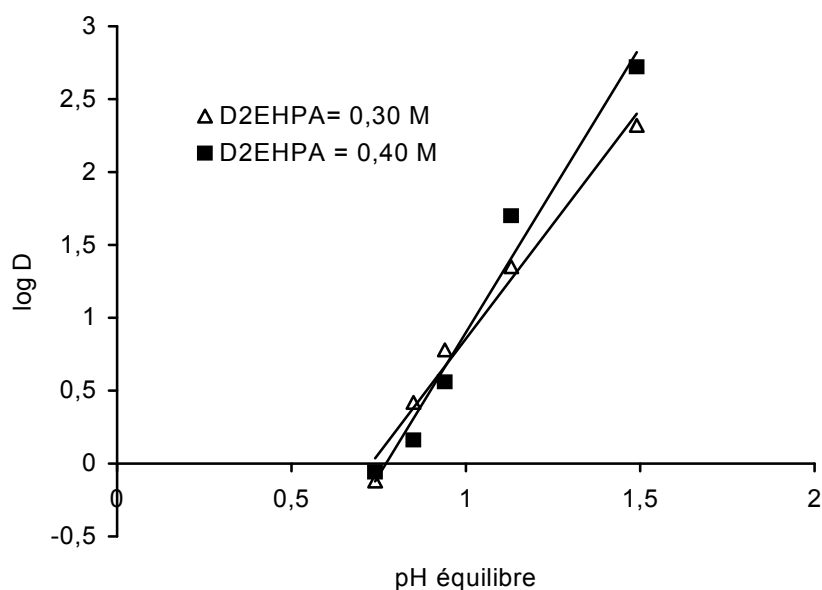


Figure 46 : Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque $D_2EHPA = 0,30\text{ M}$ et $0,40\text{ M}$.

4.2.Variation de log D en fonction de log $[D_2EHPA]$.

La variation de log D en fonction du log $[D_2EHPA]$ est une droite de pente égale à 4,01 (figure 47). A cet effet, les coefficients stœchiométriques de la réaction (43) deviennent $n = 2,92 \sim 3$ et $p = \frac{1}{2}$. La constante de l'extraction du complexe qui est égale à $0,35 \cdot 10^{-2}\text{ mol/l}$.

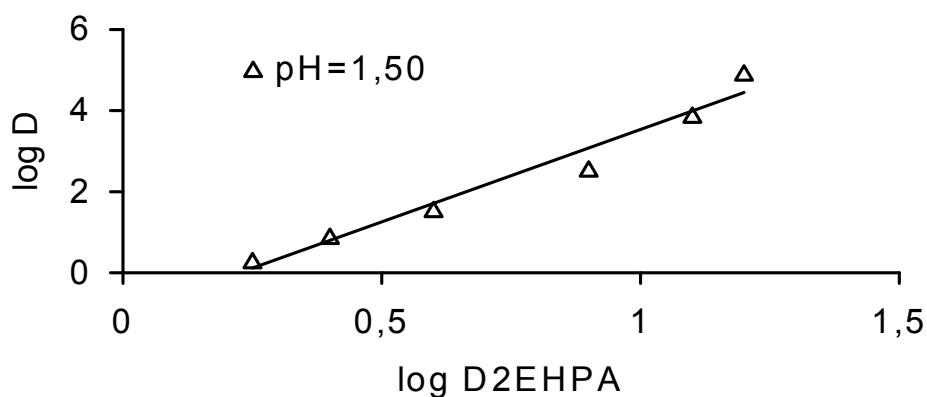


Figure 47 : Variation de $\log D = f(\log D_2EHPA)$.

Ainsi, la réaction d'extraction du chrome par D_2EHPA qui est noté par HA peut s'écrire:



La nature de l'espèce extraite est de la forme $\text{CrA}_3(\text{HA})_{1/2}$.

Le tableau 33 regroupe la comparaison entre les résultats des constantes K_{ex} d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome calculées à 20 °C avec les valeurs des constantes d'extraction d'autres travaux de recherche [107-109].

L'analyse des valeurs des constantes d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome a permis de conclure que le complexe du zinc est plus stable par rapport à ceux du cadmium et du chrome. Ce dernier est plus extractible en milieu sulfurique qu'en milieu phosphorique.

A la fin de l'étude d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le D_2EHPA dilué dans le kérosène traité, nous avons tracé la variation des nombres de protons échangés au cours de l'extraction des métaux en fonction de la concentration de l'extractant. Cette variation est représentée par la figure 48.

Réactions d'extraction des métaux	Constantes d'extraction K_{ex} , mol/l.	Constantes de la littérature	Conditions opératoires
$\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+} + (3/2) (\text{HA})_{2\text{Org}} \rightleftharpoons \text{ZnA}_2(\text{HA})_{\text{Org}} + 2 \text{H}^+$	$0,52 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$ [107]	Milieu phosphorique Diluant : kérosène
$\text{Cd}_{\text{aq}}^{2+} + (5/4) (\text{HA})_{2\text{Org}} \rightleftharpoons \text{CdA}_2(\text{HA})_{1/2\text{Org}} + 2 \text{H}^+$	$2,72 \cdot 10^{-5}$	0,114 [108-111]	Milieu : phosphorique Diluant : hexane
$\text{Cr}_{\text{aq}}^{3+} + (7/4) (\text{HA})_{2\text{Org}} \rightleftharpoons \text{CrA}_3(\text{HA})_{1/2\text{Org}} + 3 \text{H}^+$	$0,35 \cdot 10^{-2}$	$0,72 \cdot 10^{-2}$ [112]	Milieu : phosphorique Diluant : kérosène

Tableau 33 : Comparaison entre les constantes d'extraction calculées et celles de la littérature.

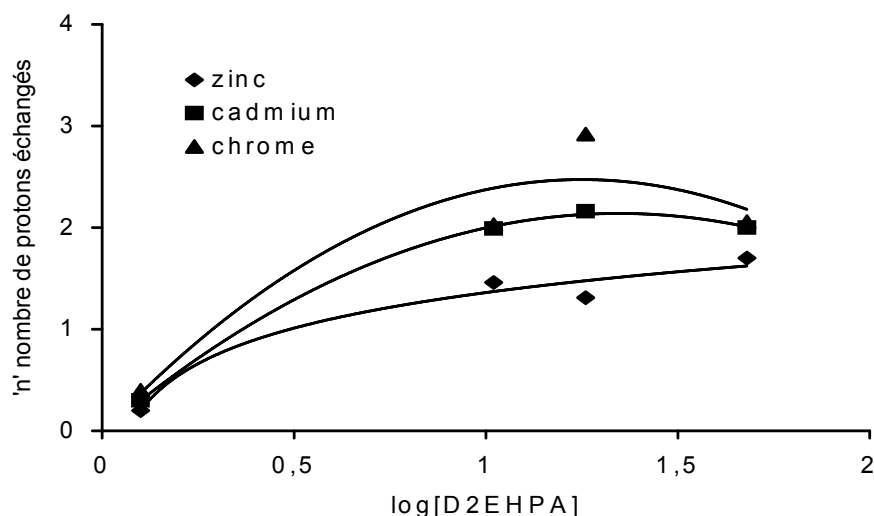


Figure 48 : Variation de 'n' en fonction de la concentration du D₂EHPA.

A partir des résultats de la figure 48, nous remarquons que le nombre de protons échangés varie en fonction de l'extractant D₂EHPA dilué dans le kérosène. Il peut atteindre 3 (cas du chrome) lorsque la concentration de l'extractant est de 0,40M où l'extractant dans ce cas est sous forme de dimère. Cet extractant pourrait changer sa forme (il devient polymérisé), une fois sa concentration dépasserait 3M à 4 M [104] et par conséquent l'extraction devient de plus en plus compliquée.

3.1.10.5.2. Etude du procédé d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par l'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique- OPhPA, à l'échelle laboratoire.

1- préparation des solutions d'extraction et de métaux.

Les solutions de zinc, de cadmium et de chrome sont préparées respectivement à partir de leurs sels : ZnSO₄ (Zn²⁺ = 0,45.10⁻² M); Cr₂(SO₄)₃.6 H₂O (Cr³⁺ = 0,40. 10⁻² M) et CdSO₄ (Cd²⁺ = 0,05.10⁻² M) dans des solutions d'acide phosphorique de différentes concentrations (1, 3, 5, 7, 9 et 11 M). L'acide utilisée est l'acide orthophosphorique titrant à 98% (Produit Merck).

L'extractant utilisé est l'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique- OphPA qui un mélange d'acide di p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique et d'acide mono p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique. L'extractant est dilué dans du kérosène traité, dans une concentration de 0,2 M.

2- Influence de la concentration de l'acide phosphorique sur le taux d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome.

Deux volumes égaux de 25 ml chacun de solutions d'acide phosphorique titrant à 1; 3; 5; 7; 9 et 11 M et contenant respectivement $0,45 \cdot 10^{-2}$ M de Zn^{2+} , $0,05 \cdot 10^{-2}$ M de Cd^{2+} et $0,40 \cdot 10^{-2}$ M de Cr^{3+} et 0,2 M d'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique dilué dans le kérosène traité, sont introduits dans des récipients à doubles parois thermostatés de 150 ml et agités, dans ces parois circule l'eau chaude provenant d'un bain thermostaté.

Après agitation de 10 minutes et séparation des deux phases, nous avons analysé la teneur en zinc, en cadmium et en chrome résultante dans la phase aqueuse par spectroscopie d'absorption atomique. Les résultats de nos investigations sont présentés dans le tableau 34.

Métal	Coefficient de distribution, D					
	1M H ₃ PO ₄	3M H ₃ PO ₄	5M H ₃ PO ₄	7M H ₃ PO ₄	9M H ₃ PO ₄	11M H ₃ PO ₄
Zn ²⁺	0,33	1,00	3,00	9,00	9,00	2,70
Cd ²⁺	2,66	3,00	9,00	2,33	1,85	1,94
Cr ³⁺	1,85	2,33	3,27	0,66	0,43	0,33

Tableau 34 : Extraction du zinc, cadmium et chrome par 0,2 M d'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique.

L'étude du Tableau 34, montre que le zinc est mieux extrait que le chrome et le cadmium pour une concentration en H₃PO₄ > 7 M , ainsi l'ordre suivant est observé: Zn > Cd > Cr pour [H₃PO₄] > 7 M et Cd > Cr > Zn pour [H₃PO₄] < 5 M.

3- Influence du pH sur le rendement d'extraction.

Nous avons étudié l'extraction du zinc, du cadmium et du chrome dans H₃PO₄ à 5 M en fonction des paramètres suivants : pH, concentration du métal, concentration de l'extractant.

Les essais d'extraction sont réalisés dans des récipients à double enveloppe thermostatés à $20 \pm 0,2^\circ C$. Le temps d'agitation de 10 minutes est suffisant pour atteindre un état extrêmement proche de l'équilibre (au-delà de 10 minutes, nous avons vérifié que la concentration du métal dans les deux phases n'évoluent plus).

Pour l'influence du pH, nous avons constaté que l'extraction est d'autant plus importante que le pH soit élevé. Nous avons travaillé avec 05 pH distincts : 1,9 ; 2,2; 2,45; 2,85 et 3,4. Nous avons porté les variations du logarithme du coefficient de

distribution D en fonction du pH de la phase aqueuse à l'équilibre.

La figure 49 illustre les résultats obtenus et montre que la courbe $\log D = f(\text{pH})$ est une droite de pente voisine de 2 pour le zinc, le cadmium et même pour le chrome.

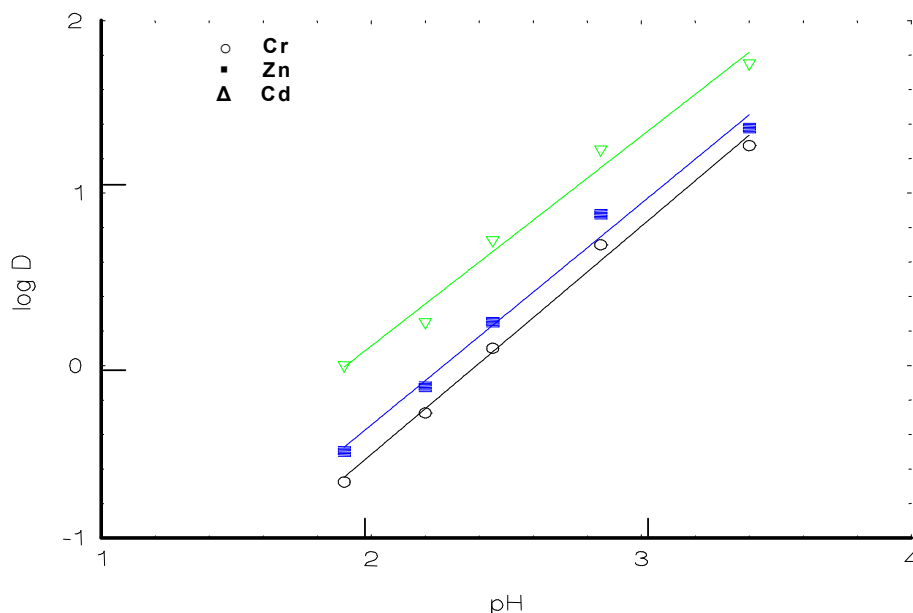


Figure 49 : Influence du pH sur le rendement d'extraction ($\log D = f(\text{pH})$).

4- influence de la concentration de l'acide p-(1.1.3.3. tétraméthyle butyle) phényle phosphorique.

La variation du coefficient de distribution du zinc, du cadmium et du chrome en fonction de la concentration de l'acide p-(1.1.3.3. tétraméthyle butyle) phényle phosphorique a été étudiée pour les différentes valeurs de pH. Ces essais ont été réalisés avec une concentration de zinc, de cadmium et de chrome respectivement de $0,45 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $0,05 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et $0,40 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ dans H_3PO_4 à 5M.

Les résultats de nos investigations sont présentés sur les figures 50, 51 et 52. Sur ces figures sont portées les droites $\log D = f(\log (\text{Ophpa}))$; nous constatons que les pentes sont voisines de 2 dans le cas de l'extraction du zinc et du cadmium et voisine de 3 dans le cas de l'extraction du chrome.

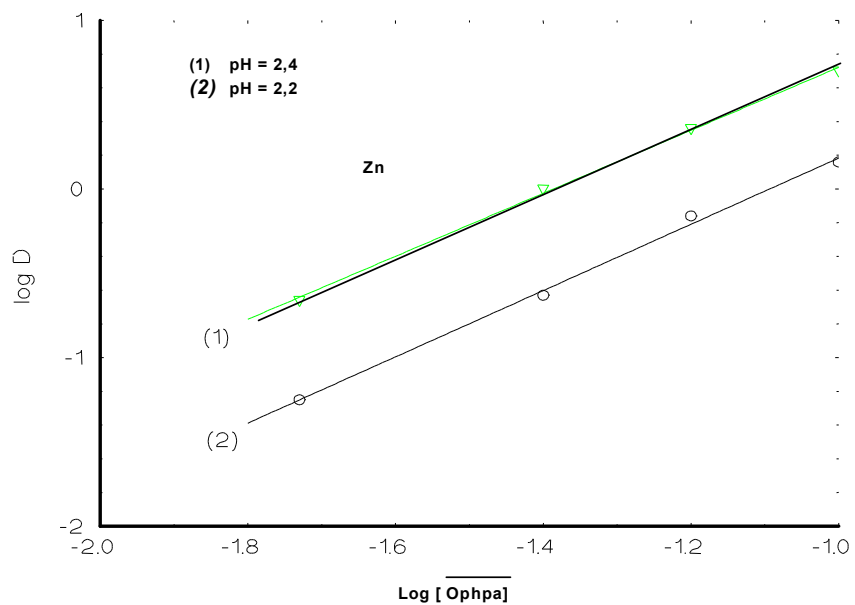


Figure 50- influence de la concentration de l'acide p-(1.1.3.3. tétraméthyle butyle) phényle phosphorique sur l'extraction du zinc.

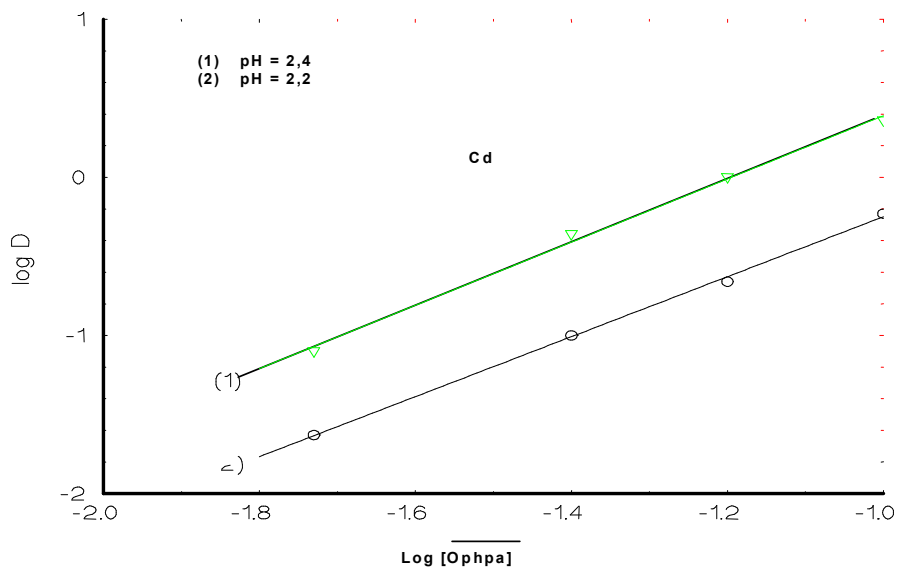


Figure 51- influence de la concentration de l'acide p-(1.1.3.3. tétraméthyle butyle) phényle phosphorique sur l'extraction du cadmium.

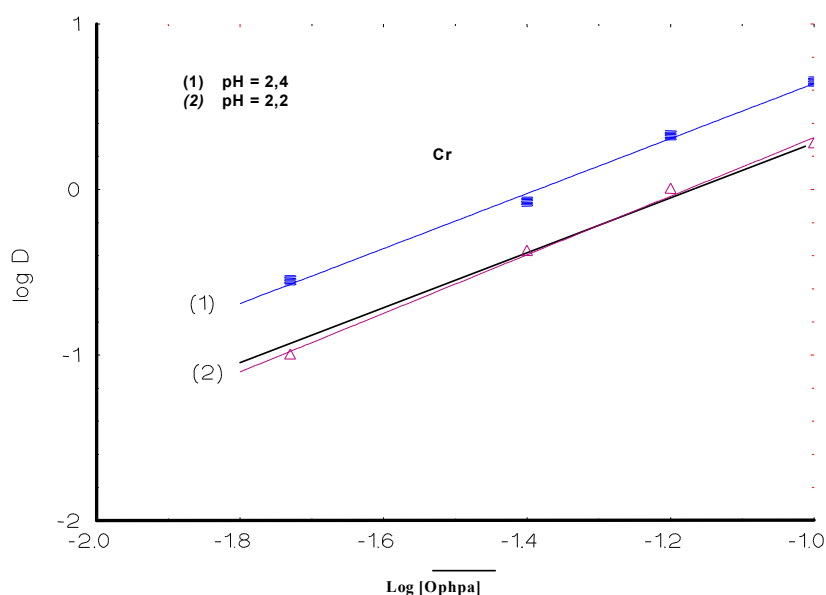


Figure 52- influence de la concentration de l'acide p-(1.1.3.3. tétraméthyle butyle) phényle phosphorique sur l'extraction du chrome.

6- Etude de la dés extraction des métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique.

25 ml de solutions d'acide phosphorique titrant à 5 et 7 M, contenant respectivement $0,45 \cdot 10^{-2} \text{M}$ de zinc, $0,05 \cdot 10^{-2} \text{M}$ de cadmium et $0,40 \cdot 10^{-2} \text{M}$ de chrome sont mise en contact avec 25 ml d'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique dans une ampoule à décanter dans un rapport O/A = 1. Après agitation de 10 minutes, séparation des deux phases et analyse de la phase aqueuse résultante. Nous avons procédé à la dés extraction de la phase organique. Dans le cas de cette dés extraction, plusieurs acides ont été testés tels que: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl . Nous avons constaté que ces acides donnent de très faibles rendements de récupération. Ainsi, sur la base d'une recherche bibliographique [33, 112-114], nous avons remarqué que l'acide perchlorique (HClO_4) donne des rendements de dés extraction atteignant les 99% (pour une concentration de 0,1 mole /litre en cadmium).

7- Influence de la concentration de l'acide perchlorique sur le rendement de dés extraction du zinc, chrome et cadmium.

En partant d'une solution de phase organique (obtenue après extraction avec l'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique à 0,2M pour une concentration en H_3PO_4 à 5M et une concentration en métal respective de $0,45 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $0,05 \cdot 10^{-2} \text{M}$ et $0,40 \cdot 10^{-2} \text{M}$), nous avons effectué plusieurs tests de dés extraction du zinc, du cadmium et du chrome par l'acide perchlorique à des concentrations variant de 10^{-2} à 1 mole/litre.

Les résultats de nos investigations sont montrés sur la figure 53.

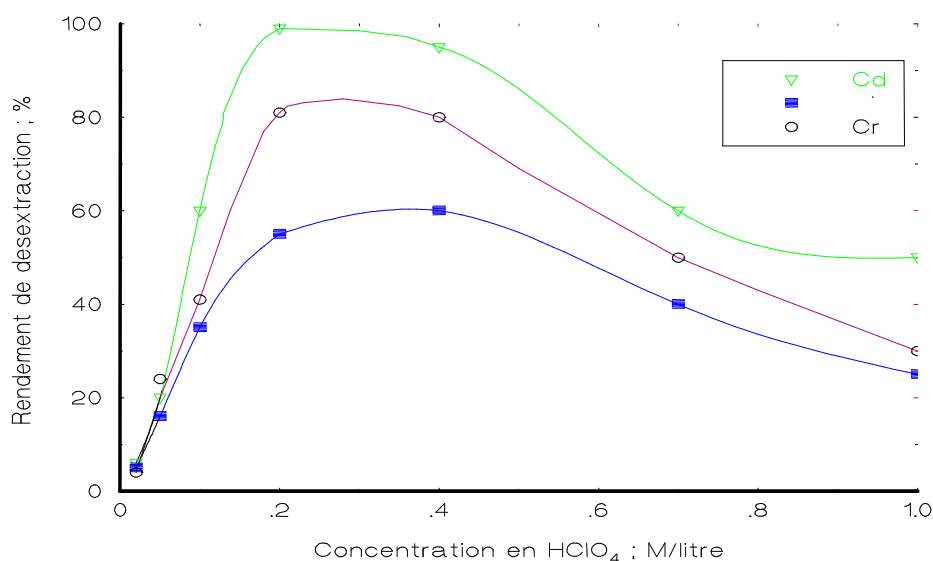


Figure 53 - Influence de la concentration de l'acide perchlorique sur le rendement de dés extraction du zinc, du cadmium et du chrome.

L'étude de la figure 53, nous donne la concentration optimale de l'acide perchlorique correspondant à un meilleur rendement de dés extraction. Ainsi, pour une concentration en HClO₄ de 0,2 mole/litre, les rendements de dés extraction du Zn, Cd et Cr atteignent respectivement: 99, 80 et 55%. Ces rendements diminuent avec l'augmentation de la concentration en acide perchlorique.

L'acide p-(1.1.3.3. tétraméthyle butyle) phényle phosphorique, résultant de la dés extraction, est purifié selon la méthode décrite par Mason et al [113]. Cette opération consiste à éliminer principalement les produits de dégradation.

3.2.10.5.3. Etude du procédé d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le Kelex 100, à l'échelle laboratoire.

1- influence du pH d'équilibre.

Des tests d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome contenus dans H₃PO₄ à 5,5 M par le Kelex 100 dilué dans le kérosène traité ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

- Rapport de volume des phases = 1 (25 ml de chaque phase)
- Temps d'agitation = 4h
- [Zn] = 0,45.10⁻² M
- [Cd] = 0,05.10⁻² M
- [Cr] = 0,40.10⁻² M
- [Kelex 100] = 0,10 M

- Température = 25°C
- Temps de décantation = 10 min.

Les analyses du zinc, du cadmium et du chrome ont été effectuées par spectroscopie d'absorption atomique.

Les résultats de la variation des rendements des métaux en fonction du pH d'équilibre sont représentés par la figure 54.

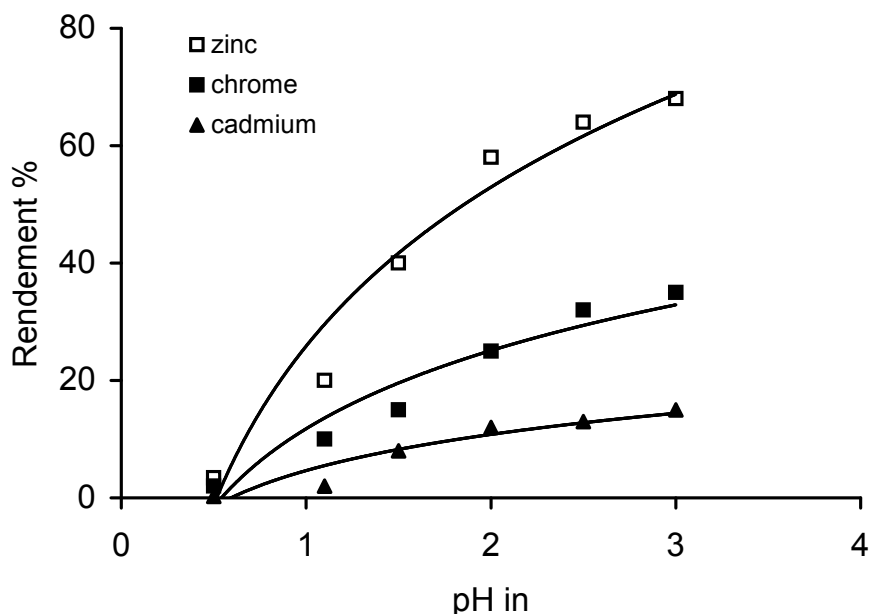


Figure 54 : Variation des rendements d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le Kelex 100 en absence du modifiant en fonction du pH d'équilibre.

A partir des résultats de la figure 54, nous constatons que les rendements d'extraction des métaux sont relativement faibles et la cinétique d'extraction est lente.

Pour améliorer cette cinétique et éventuellement éviter la formation de la troisième phase au niveau de l'interface qui gêne considérablement le transfert de masse de la phase aqueuse vers la phase organique à travers l'interface, nous avons introduit un réactif additif comme modifiant dans la phase organique. Nous avons opté pour le 1-décanol à 10 % [112, 114].

Les mêmes conditions opératoires d'extraction citées précédemment ont été reconduites à l'exception de rajouter du 1-décanol à 10 % dans la phase organique. Les résultats d'extraction obtenus sont représentés par la figure 55.

Il ressort des résultats de la figure 55, que l'augmentation du pH d'équilibre favorise considérablement l'extraction du zinc et du chrome et défavorise le cadmium. Par conséquent, nous considérons que ces conditions d'extraction sont favorables pour la séparation du cadmium des deux autres métaux. Ces résultats sont en concordance avec ceux publiés par B. Pesic [112].

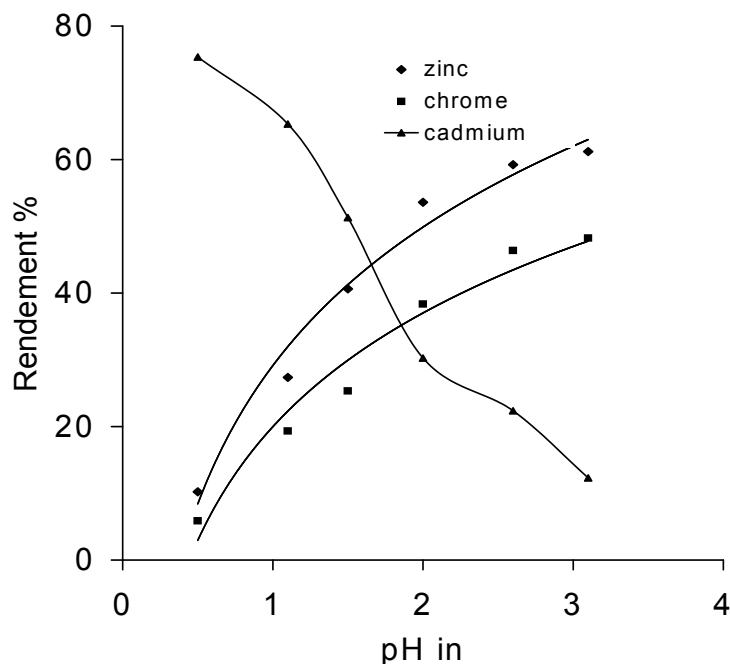


Figure 55 : Variation des rendements d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le Kelex 100 en présence du modifiant en fonction du pH d'équilibre.

2- Influence de la concentration en Kelex 100.

L'effet de la concentration de l'extractant a été étudié en faisant varier la concentration de ce dernier de 0,10 M à 0,40 M en fixant les autres paramètres. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 56.

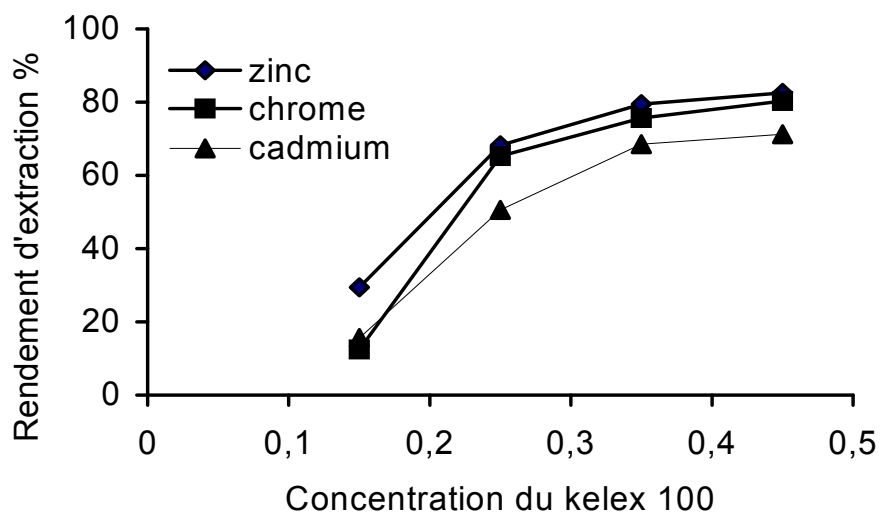


Figure 56 : Variation des rendements d'extraction du zinc, cadmium et de chrome en fonction de la concentration du Kelex 100.

Les résultats de la figure 56 montrent que la variation du Kelex 100 de (0,1M à 0,4 M) permet l'extraction du zinc à 82,56 %, de chrome à 80,32 % et le cadmium et en dernier lieu à 71,23 %, contrairement au D₂EHPA qui extrait le zinc à 95%, le cadmium à 72% et ensuite le chrome à 45%. Malgré les faibles rendements d'extraction obtenus par le Kelex 100, ce dernier demeure l'extractant le plus sélectif pour l'extraction du zinc [109].

3.2.10.5.4. Etude du procédé d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le Tri n butyle phosphate – TBP, à l'échelle laboratoire.

1- Influence de la concentration du TBP.

Les conditions d'extraction précédemment ont été utilisées pour extraire le zinc , le cadmium et le chrome en milieu phosphorique par le TBP dilué à 5 %, 10% et à 20% dans le kérosène traité en présence de NaNO₃ à 5M [68] , utilisé comme étant une source d'ions nitrates par action de relargage. Les résultats des coefficients d'extraction "D" en fonction de la concentration de l'acide phosphorique sont représentés par les figures 57,58 et 59.

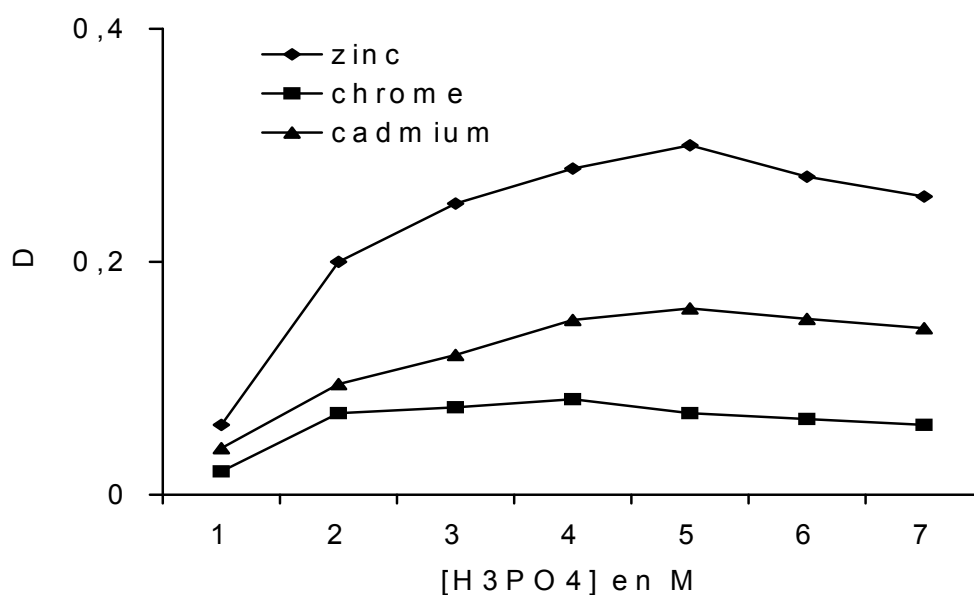


Figure 57 : Extraction du zinc, du cadmium et de chrome avec le TBP à 5% en présence de NaNO₃ à 5 M.

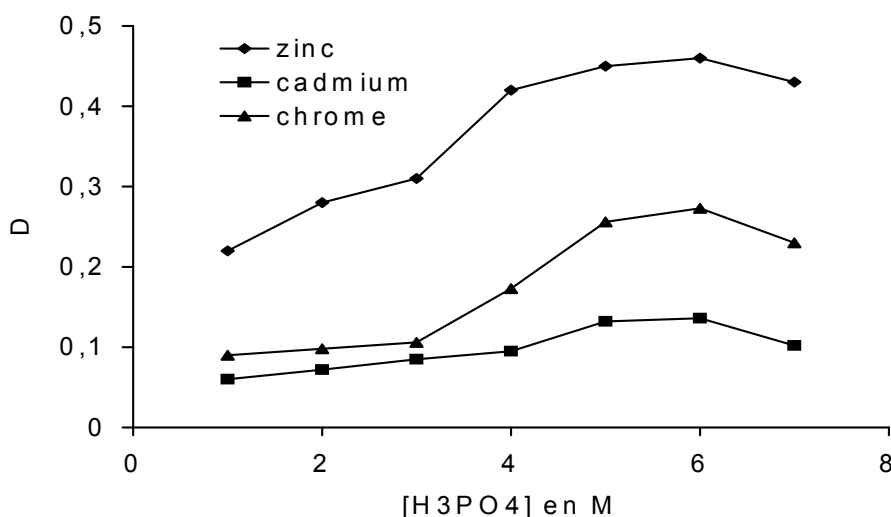


Figure 58 : Extraction du zinc, du cadmium et de chrome avec le TBP à 10% en présence de NaNO₃ à 5 M.

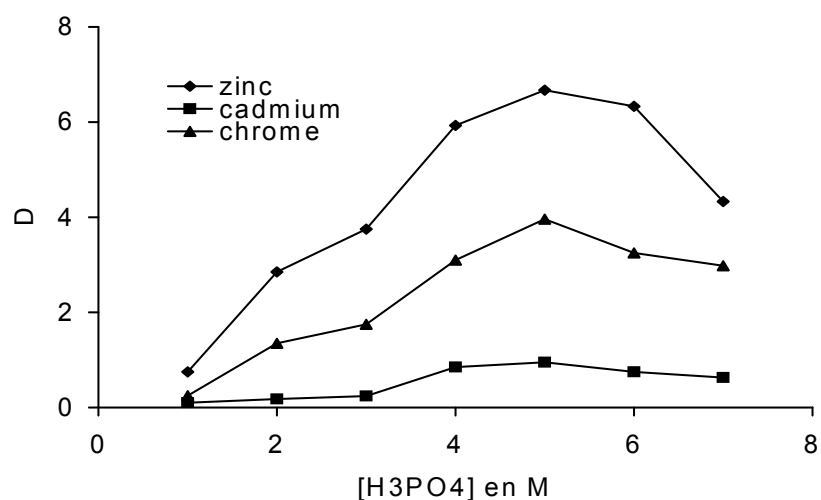
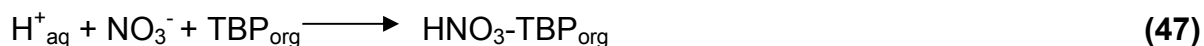


Figure 59 : Extraction du zinc, cadmium et de chrome avec le TBP à 20% en présence de NaNO₃ à 5 M.

A la lumière de ces résultats, nous constatons ce qui suit que:

- Bien que leurs concentrations faibles, le zinc, le cadmium et le chrome soient bien extraits par le TBP et leurs coefficients de distribution augmentent en fonction de la concentration en TBP. Les meilleurs coefficients sont obtenus lorsque la concentration en TBP est de 20%.
- Les coefficients d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome sont au maximum dans la gamme de concentration du milieu réactionnel allant de 3 M à 6 M. Lorsque la concentration du milieu dépasse 6 M, elle peut influencer sur les coefficients d'extraction (diminution de ces coefficients) et par conséquent, nous assistons à la co-extraction des ions nitrates en milieu acide. Dans ce cas, la réaction d'extraction peut s'écrire:



Cette réaction d'extraction indique qu'une mole de TBP est associée à une mole de HNO₃.

Les résultats d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le TBP dilué dans le kérosène à 20 % ont montré que cet extractant peut être utilisé pour extraire les éléments bivalents et plus, après avoir été utilisé principalement dans l'extraction des éléments bivalents à faibles concentrations [114].

2- Influence de la température.

La température a été fixée par circulation d'eau dans un circuit fermé qui est

constitué par un bain-marie thermostaté et d'une enveloppe à doubles parois. Elle varie de 20 à 75 °C. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 60.

L'examen de ces résultats montre que l'élévation de la température entraîne une augmentation des coefficients d'extraction de chaque élément. Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'élévation de la température augmente la mobilité des ions et la viscosité de l'extractant qui facilitent le transfert de la phase aqueuse à la phase organique.

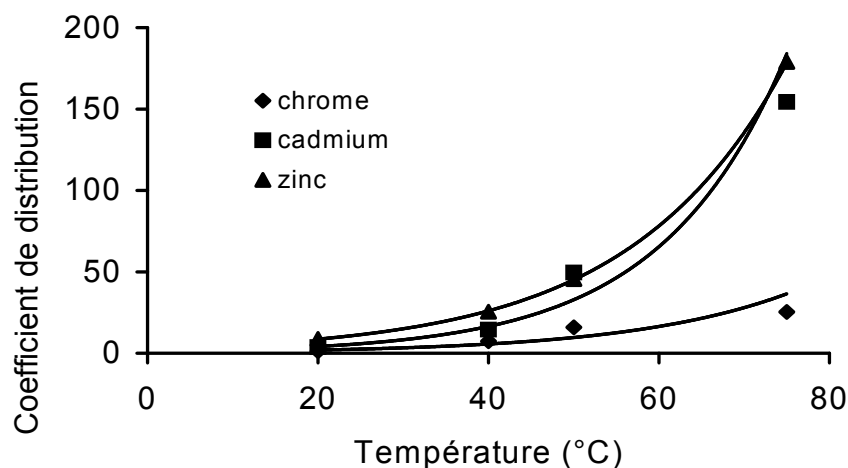


Figure 60 : Influence de la température sur l'extraction du zinc, du cadmium et de chrome par le TBP à 20%.

2.1. Détermination de l'enthalpie de la réaction du zinc, du cadmium et de chrome par le TBP.

Pour extraire un métal par le TBP, le mécanisme général admis est :



$$K_{ex} = ([M(NO_3^-)_n \cdot m TBP]_{org}) / ([TBP]_{org}^m [M^{n+}]_{aq} [NO_3^-]^n) \quad (24)$$

Le coefficient de distribution s'écrit:

$$D = ([M(NO_3^-)_n \cdot m TBP]_{org}) / [M^{n+}]_{aq} \quad (25)$$

Les équations (24) et (25) donnent :

$$D = K_{ex} ([TBP]_{org}^m [NO_3^-]^n) \quad (26)$$

$$\text{Log } D = \text{log } K_{ex} + m \text{ log } [TBP]_{org} + n \text{ log } [NO_3^-] \quad (27)$$

L'équation de Van't Hoff **[115]** sous la forme suivante peut être utilisée pour le calcul de la variation d'enthalpie ΔH concernant l'extraction des espèces:

$$\delta \log D / \delta (1/T) = -\Delta H / 2.303 R \quad (28)$$

avec : ΔH : Enthalpie de la réaction (kJ/mol)
 R : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)
 T : Température (K).

$$\delta \log D = (-\Delta H / 2.303 R)(\delta (1/T)) \quad (29)$$

$$\log D = (-\Delta H / 2.303 R)(1/T) + cste = \log K_{ex} + m \log [TBP]_{org} + n \log [NO_3^-] \quad (30)$$

Le tracé de $\log D$ en fonction de $1/T$ à $[H_3PO_4] = 5,5M$, nous donne une droite de pente égale à $(-\Delta H / 2.303 R)$ comme le montre les figures 61 et 62. D'où les valeurs des enthalpies de la réaction d'extraction du zinc, du cadmium et de chrome par le TBP à 20 % sont respectivement égales à :2,67, 2,41 et 2,67 J/mol.

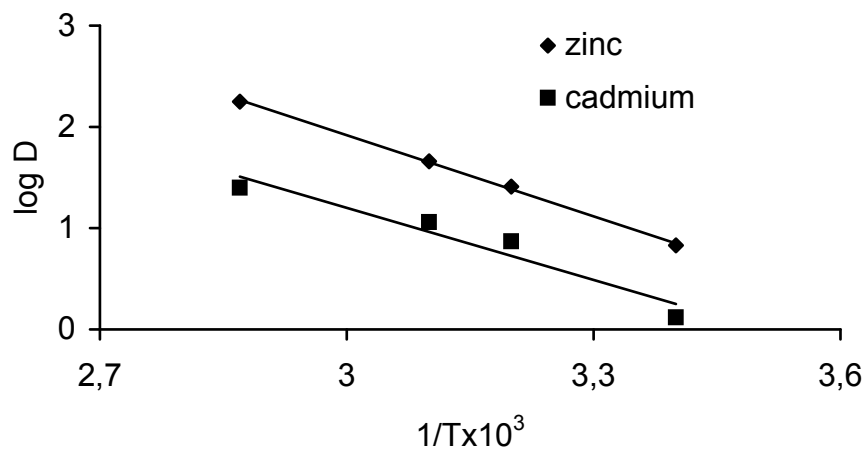


Figure 61 : Détermination de ΔH de la réaction du zinc et du cadmium par le TBP à 20%.

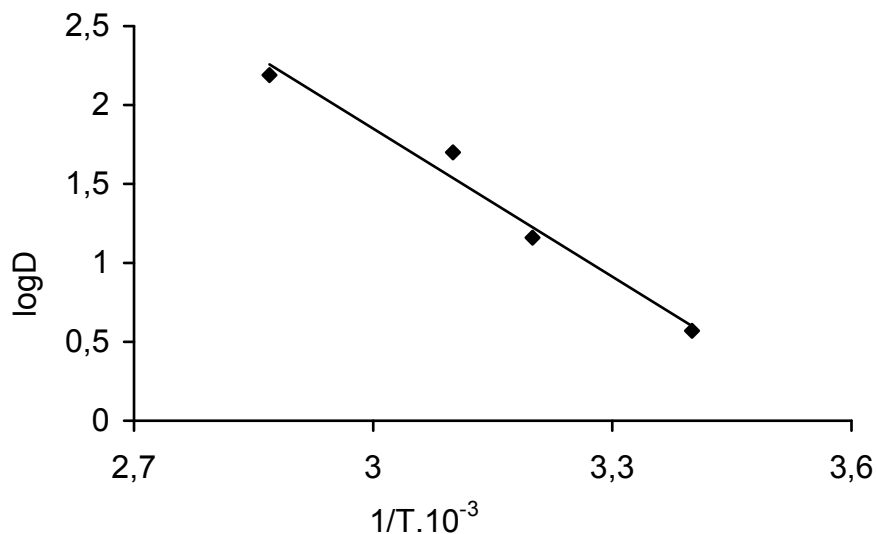


Figure 62 : Détermination de ΔH de la réaction de chrome par le TBP à 20%.

3.2.11. Conclusion.

La méthode de Yates [100] utilisée dans la partie extraction du zinc, du cadmium et du chrome par D_2EHPA a permis l'évaluation de l'influence des paramètres considérés pour aboutir à l'ordre d'importance suivant : Concentration en D_2EHPA > pH > rapport O/A.

Les résultats d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le D_2EHPA en milieu phosphorique montrent que cet extractant est approprié pour les trois métaux.

L'extraction par l'OPhPA montre que le zinc est mieux extrait que le chrome et le cadmium pour une concentration en H_3PO_4 > 7 M, ainsi l'ordre suivant est observé: Zn > Cd > Cr pour $[H_3PO_4] > 7$ M et Cd > Cr > Zn pour $[H_3PO_4] < 5$ M.

Les essais d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome individuellement par le Kelex 100 ont montré que la cinétique d'extraction est lente. Nous avons jugé donc nécessaire d'ajouter le 1-décanol à 10 % pour améliorer cette cinétique. Dans ces conditions, le Kelex 100 devient très sélectif pour l'extraction du zinc par rapport au cadmium et au chrome.

Les essais d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le TBP dilué dans le kérosène à 20 % ont montré, que la présence de $NaNO_3$ à 5M est nécessaire pour augmenter des coefficients de distribution des métaux. Il a été constaté également, que l'augmentation de l'extractant au-delà de 20 %, n'a aucun effet sur l'extraction. Il s'est avéré que la gamme de concentration comprise entre 3 et 6 M est favorable pour l'extraction des métaux. La détermination des valeurs de ΔH montre que les réactions d'extraction sont endothermiques.

C h a p i t r e 4

4- Développement du procédé de récupération de zinc, du cadmium, du chrome par une bentonite activée.

Une partie de ce travail a fait l'objet de publications et de communications :

1- **A. Mellah**, S. Chegrouche, A. Khelifi, Z. Berkani. Essais d'adsorption de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique industriel . 1 : Etude d'équilibre . INIS- Atomindex, AIEA Vienna, 23-052296 (**1992**).

2- S. Chegrouche, **A. Mellah** , A. Khelifi, Z. Berkani.Essais d'adsorption de l'uranium contenu dans l'acide phosphorique industriel. 2: Etude cinétique. INIS- Atomindex, AIEA Vienna, 23-085624 (**1992**).

3- A. Boualia, **A. Mellah**, T.T. Aissaoui, K. Menacer, A.Silem. Adsorption of organic matter from industrial phosphoric acid onto bentonite: Batch Contact Time and Kinetic Study.Applied Clay Science, 7 (6), 431-445 , (**1993**).

4- **A. Mellah** , S. Chegrouche, F. Djouadi. Contribution à l'étude de l'adsorption des métaux lourds par les argiles bentonitiques : cas du Cadmium. Journées Techniques sur la Valorisation et la Récupération des Métaux Lourds. Impact sur l'Environnement. CRD Sonatrach , Boumerdès , **8-9 Novembre 1993**.

5- **A. Mellah**, S. Chegrouche, L. Setti. Pretreatment of industrial phosphoric acid by Algerian Filter-aids. International Journal of Mineral Processing. 41, 295-303, (**1994**).

6- **A. Mellah**, S. Chegrouche, H. Ait Ghezala, L. Douar. The removal of chromium from wastewaters by activated bentonite. INIS- Atomindex AIEA Vienna 26-046455, INIS-mf 14514 (**1995**).

7- **A. Mellah** and S. Chegrouche. Studies on the removal of chromium from wastewater by bentonite. 5ème Journées Maghrébines sur les Sciences des Matériaux. Hammamet, Tunisie, **8-9 et 10 Novembre 1996**.

8- **A. Mellah**, D. Benachour, Adsorption des métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique industriel par une bentonite algérienne activée. Modélisation. Annales de Chimie – Sciences des Matériaux , 32(5), 487-504, (**2007**)

9- **A. Mellah** , D. Benachour, Adsorption of heavy metals from phosphoric acid solution onto activated bentonite. 1st International Symposium on Processing of Industrial Minerals – Minerals Engineering International, Falmouth- United Kingdom, **16-17 June 2005**.

4.1. Introduction.

Les pays industrialisés utilisent souvent les procédés d'extraction liquide - liquide avec des extractants organiques performants susceptibles de récupérer les métaux de valeur ou pour éliminer les métaux lourds à partir des effluents et/ou des résidus industriels.

Pour les pays en voie de développement, une attention particulière a été accordée, ces dernières années, à l'utilisation d'autres matériaux solides de faibles coûts et de capacités d'adsorption importantes en remplacement des extractants organiques (procédé solide-liquide). Il s'agit, des zéolites naturelles ou synthétiques, des résines anioniques et cationiques et des argiles montmorillonitiques brutes ou traitées [115, 116].

L'Algérie recèle des gisements d'argiles montmorillonitiques évalués à deux millions de tonnes de bentonites qui sont localisées dans les gisements de Maghnia et de Mostaganem [45-48,116].

Dans le présent travail, nous nous intéressons, en premier lieu, à l'activation de la bentonite, utilisée pour l'élimination des métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique prétraité, afin d'améliorer la performance d'adsorption.

L'activation a été effectuée par voie chimique, en utilisant l'acide minéral conventionnel H_2SO_4 . Deux paramètres importants, à savoir : la concentration de l'acide et la température ont été examinées.

Ensuite, des tests de fixation de zinc, de cadmium et de chrome par échange ont été réalisés dans différentes conditions de température, de pH et de quantités de bentonite, dans le but de développer un procédé de fixation à l'échelle laboratoire. Une modélisation de ce procédé a été également réalisée.

4.2. Traitement chimique de la bentonite.

L'activation chimique a été effectuée par l'acide sulfurique (acide conventionnel), à différentes concentrations de (0,5 à 2,0 M) dans le but d'améliorer sa capacité d'adsorption.

4.2.1. Procédure d'activation.

L'activation par l'acide sulfurique a été réalisée en mettant en contact des quantités de bentonite (0,50 à 2,50g) de la classe granulométrique (0,100-0,063 mm) avec un volume de 50 ml d'acide de concentrations allant de 0,50 à 2,00 M, en utilisant un bain-marie pour chauffer. L'agitation est assurée par un barreau magnétique de vitesse modérée.

Après la séparation des phases (solide - liquide), les échantillons de bentonite sont lavés à l'eau distillée pour éliminer les ions sulfures. Puis séchés dans une étuve à 100°C pendant 24 h et conservés à l'abri de l'humidité pour être analysés par DRX (modèle 1010 Philips). La figure 63 représente le schéma d'activation de la bentonite par H_2SO_4 .

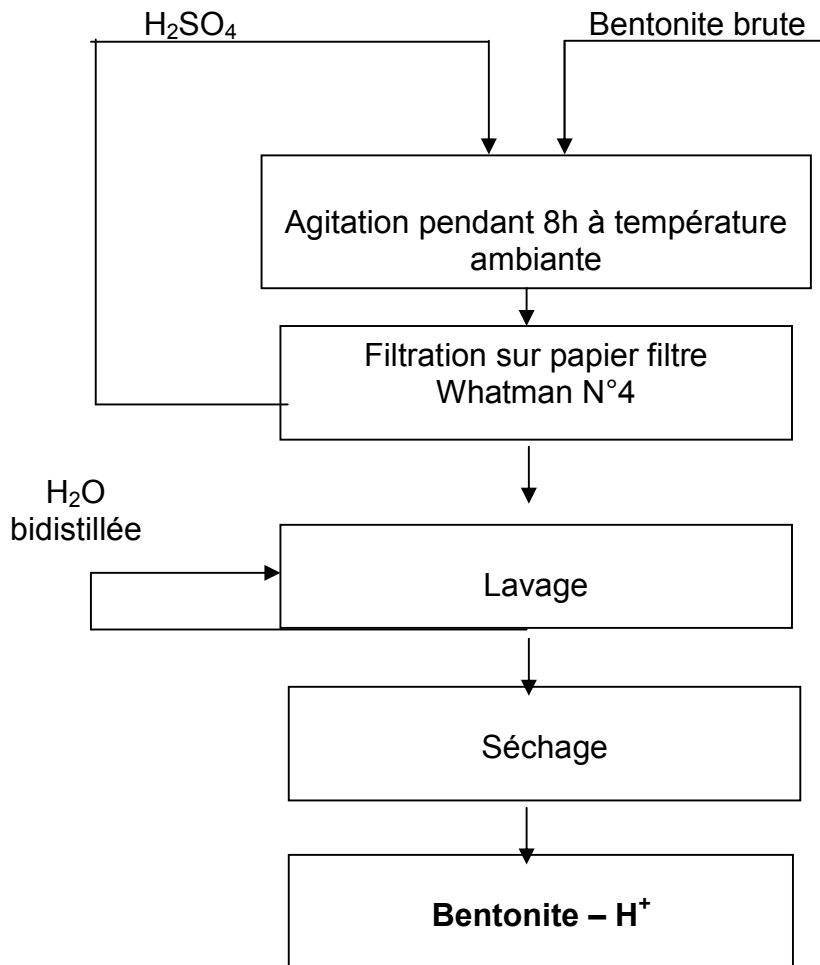


Figure 63 : Schéma d'activation chimique de la bentonite.

4.2.2. Mécanisme d'activation.

4.2.2.1. Structure de la bentonite.

La bentonite est caractérisée par des feuillets complexes à trois couches (deux couches tétraédriques et une couche octaédrique), séparées par des molécules d'eau neutres dont le nombre varie suivant les conditions hygroscopiques, selon l'hypothèse d' Hoffmann et al. [117].

Dans les réseaux cristallins de la bentonite, il peut y avoir des substitutions isomorphes, où les cations de Si de la couche tétraédrique cèdent leur place aux cations Al et les cations Al de la couche octaédrique peuvent céder également leur place aux cations Mn ou Fe. Ces substitutions engendrent des charges négatives qui se manifestent à la surface de la particule.

Thomas et al [118], se sont basés sur l'hypothèse d'Hoffmann et coll. [117] pour expliquer l'aspect relatif à l'amélioration de la capacité de fixation de la bentonite.

L'activation de la bentonite par un acide minéral permet la soustraction de deux atomes d'aluminium sur les quatre, avec une apparition d'une charge négative qui sera immédiatement compensée par l'ion H^+ , qui confère le caractère acide de

la bentonite activée (bentonite- H^+). (Figure 64).

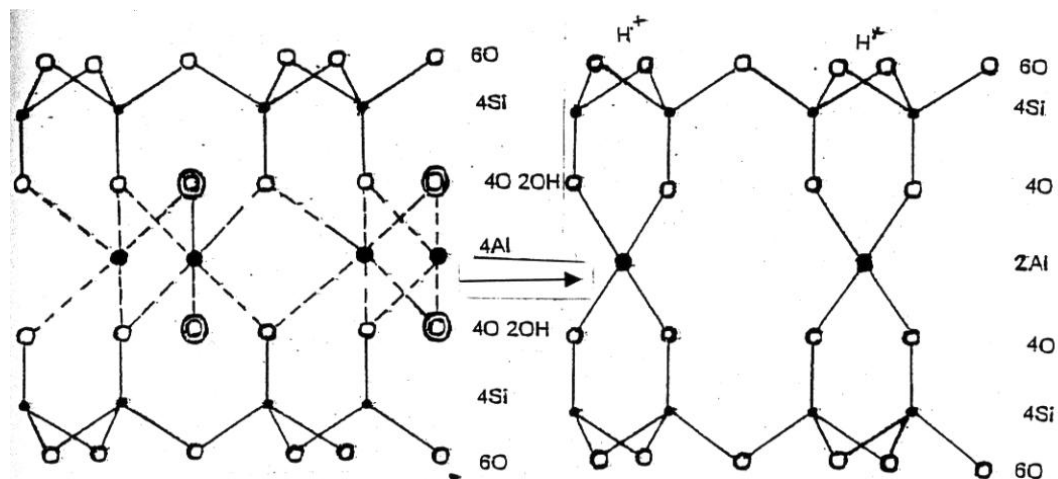


Figure 64 : Mécanisme d'activation de la bentonite selon l'hypothèse de Thomas et ses collaborateurs [118].

4.2.2.2. Etude de l'influence des paramètres d'activation.

Les paramètres considérés dans l'activation chimique de la bentonite sont : la concentration de l'acide et la température [116].

1) Influence de la concentration de l'acide.

Pour étudier l'influence de la concentration de l'acide sulfurique sur la composition chimique de la bentonite brute, nous avons fait varier la concentration de ce dernier de 0,50 à 2,00 M, en maintenant la température à 20°C. Les résultats de l'influence des concentrations de l'acide sur des oxydes contenus dans la bentonite sont représentés par les figures 65, 66 et 67.

Il en ressort des résultats de ces figures que l'activation par l'acide sulfurique peut avoir des effets sur la composition chimique de la bentonite. D'un côté, elle augmente la teneur de la silice et de l'autre côté, elle fait diminuer les teneurs des oxydes des métaux (Al, Na, Ca, Ti). La concentration optimale de la concentration en acide est de 1,50 M.

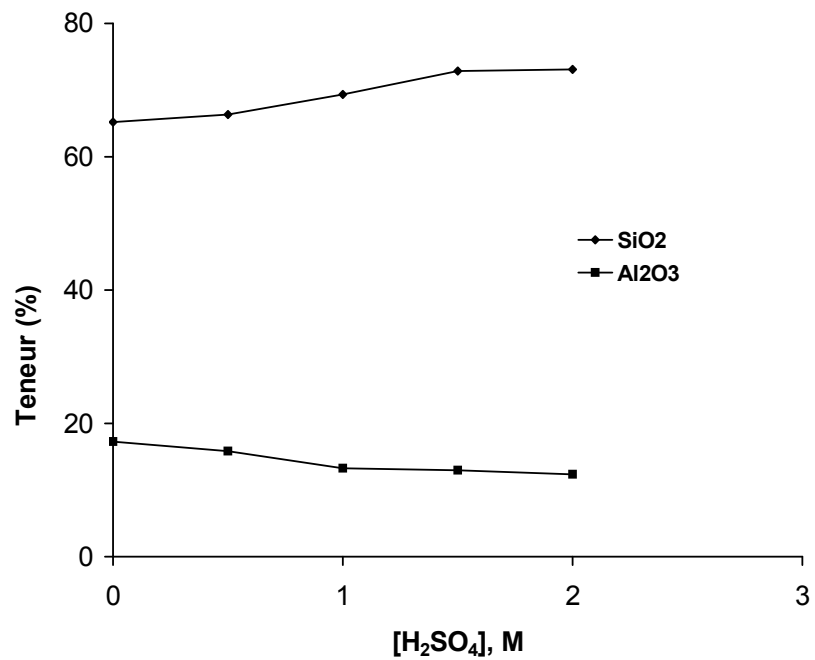


Figure 65 : Influence de la concentration de l'acide sur les oxydes SiO₂ et Al₂O₃ de la bentonite traitée.

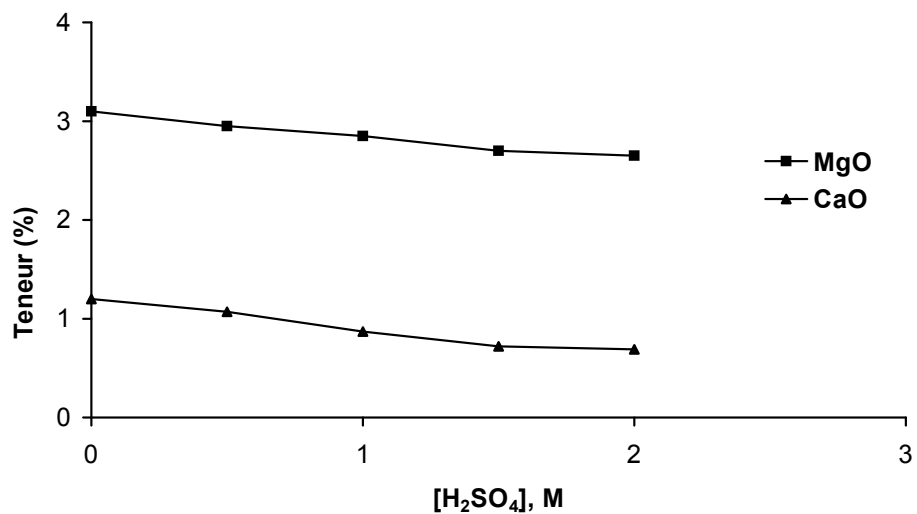


Figure 66 : Influence de la concentration de l'acide sur les oxydes MgO et CaO de la bentonite traitée.

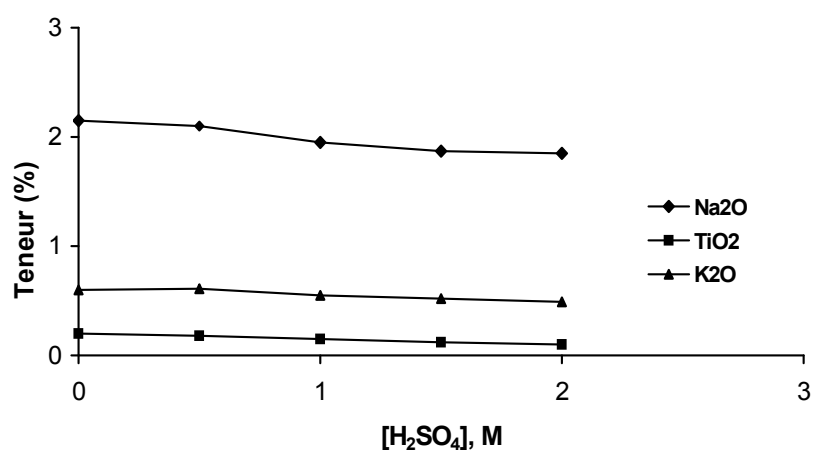


Figure 67 : Influence de la concentration l'acide sur les oxydes Na₂O, TiO₂ et K₂O de la bentonite traitée.

2) Influence de la température.

Pour étudier l'influence de la température, des tests d'activation thermique de la bentonite brute ont été effectués en portant la température à 70°C. Les résultats obtenus sont donnés au tableau 35. A partir des résultats de la variation de la température de 20 à 70°C avec les paramètres de temps d'activation égal à 8h et de concentration en acide égale à 1,50 M, nous constatons que les teneurs des oxydes continuent à diminuer et celles de Si augmentent. Ainsi, nous pouvons conclure que l'augmentation de la température ou celle de l'acide provoque une modification au niveau de la composition chimique de la bentonite.

Constituants (%)	Composition chimique (%)		
	Bentonite brute à 20°C	Bentonite activée par H ₂ SO ₄ (1,50 M) à 20°C (B ₁)	Bentonite activée par H ₂ SO ₄ (1,50 M) à 70°C (B ₂)
SiO₂	65,20	69,40	74,93
Al₂O₃	17,25	14,92	13,45
Fe₂O₃	2,10	1,85	1,45
MgO	3,10	2,85	2,30
CaO	1,20	0,87	0,70
Na₂O	2,15	1,95	1,77
TiO₂	0,20	0,15	0,10
K₂O	0,60	0,55	0,45
PAF	8,20	7,47	4,81

Tableau 35 : Influence de la température sur la composition chimique de la bentonite.

4.2.2.3. Caractérisation physico-chimique de la bentonite activée.

1. Analyse par DRX.

La diffraction X a nécessité l'utilisation d'un appareil de marque Philips, modèle 1010 avec une raie $\text{CuK}\alpha$ afin de vérifier l'appartenance des échantillons de bentonite activée à la famille des argiles montmorilloniques [119]. Les spectres des échantillons de bentonite activée par l'acide sont représentés par la figure 68.

Les résultats obtenus mettent en évidence une prédominance montmorillonitique des échantillons. L'intensité du principal pic situé à $\theta = 5,78^\circ$ et $d_{hkl} = 15,30 \text{ \AA}$ caractérisant la présence de la montmorillonite, est diminuée lorsqu'on augmente la concentration de l'acide sulfurique à 2,00 M.

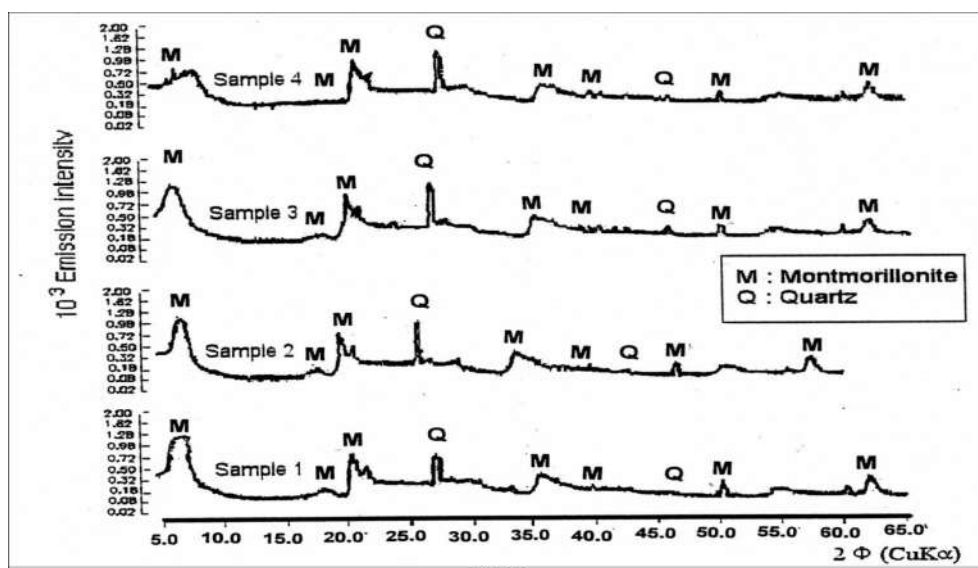


Figure 68 : Spectres d'analyse de la bentonite activée par diffraction X.

2. Détermination de la formule structurale de la bentonite.

Pour déterminer la formule structurale de la bentonite, nous avons procédé à une comparaison des principales distances réticulaires (hkl) caractérisant la montmorillonite (figure 68) et celles données par la référence [120] du tableau 36. Cette comparaison a permis de mettre en évidence le type calcique de la bentonite dont la formule structurale est la suivante : $\text{Ca}_{0,2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$.

Type de montmorillonite	Formule chimique	Distance réticulaire (hkl) en \AA [67]
Montmorillonite 14 A	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$	13,6 4,47 3,34 3,23
Montmorillonite 15 A	$\text{Ca}_{0,2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$	15,0 4,50 5,01 3,02
Montmorillonite 15 A	$\text{Na}_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$	13,60 3,13 4,46 2,56
Montmorillonite 18 A	$\text{Na}_{0,5}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$	17,60 4,49 1,50 9,00
Montmorillonite 21 A	$\text{Na}_{0,9}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$	21,50 4,45 3,16 2,56

Tableau 36 : Structure de la bentonite selon Graham-Bryce [120].

3. Mesure de l'acidité de surface.

La détermination de la propriété acido-basique de surface d'une bentonite s'effectue en mettant en contact dans des tubes à essai des solutions basiques de n-butylamine ($pK = 10,77$) à différentes concentrations avec une quantité de bentonite comprise entre 0,1g et 0,5g à température ambiante et sous une agitation de 24 h (temps jugé suffisant pour atteindre l'équilibre).

Après filtration, le filtrat est récupéré et analysé par spectrophotométrie UV/VIS avec $\lambda = 550 \text{ nm}$. Connaissant la quantité initiale et finale de la solution basique nous pouvons en déduire par différence la quantité de n-butylamine adsorbée. Nous établissons ainsi l'isotherme d'équilibre d'adsorption en portant la quantité de n-butylamine q_e adsorbée en fonction de sa concentration à l'équilibre C_e (figure 69).

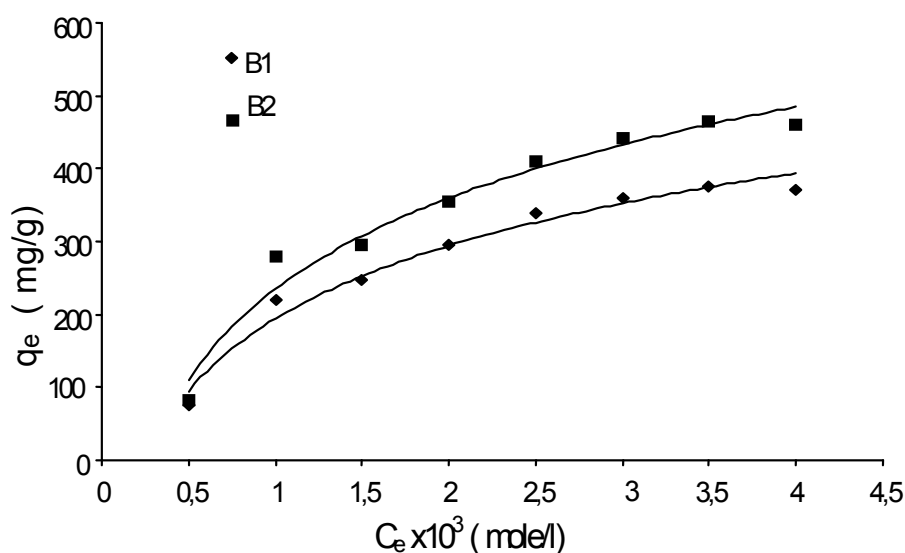


Figure 69 : Isothermes d'adsorption de la n-butylamine sur la bentonite B₁ et B₂ à 20°C .

L'exploitation par les équations de Langmuir (équations 7 et 8), l'isotherme établie nous conduit à la détermination de capacité maximale d'adsorption, notée par Q_0 , qui représente l'acidité totale de surface de bentonite activée (figure 70). Le tableau 37 regroupe les résultats de la capacité maximale d'adsorption des échantillons de bentonites B₁ et B₂.

$$q_e = X/m = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (7)$$

$$C_e/q_e = (1/Q_0 b) + (C_e/q_e) \quad (8)$$

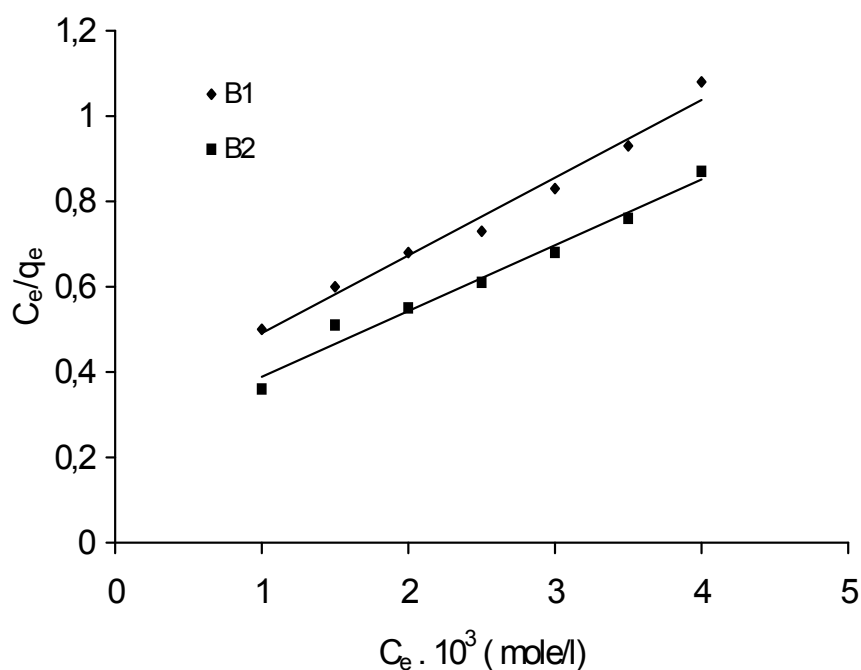


Figure 70 : Détermination de Q_0 de B_1 et B_2 par la modèle de Langmuir à 20 °C.

Echantillon	Q_0 , mmole/g
B_1	5,94
B_2	7,70

Tableau 37 : Les valeurs de Q_0 à $T = 20$ °C.

4. Gonflement de la bentonite.

La particularité importante des bentonites est leur faculté de gonfler dans l'eau pour former des masses gélatineuses. Ce gonflement est du principalement à l'interposition des molécules d'eau à l'intérieur des feuillets. Cette eau est éliminée en séchant la bentonite à des températures qui ne sont pas trop élevées (20 à 40°C).

Lorsque nous parlons de gonflement des bentonites, il est important d'évoquer l'indice de gonflement qui varie d'une bentonite à une autre [118]. A titre d'exemple, les bentonites du gisement de Maghnia ont des indices de gonflement faibles par rapport à ceux de Mostaganem (Indices de gonflement de Maghnia sont compris entre 7 à 9 et ceux de Mostaganem sont entre 22 à 25). L'indice du gonflement est lié au pH de la bentonite dont la détermination est donnée au point 5.

5. Mesure du pH.

La mesure du pH de la bentonite qui est égale 5,50 a été effectuée sur des suspensions argileuses. Pour cela, nous avons pesé une quantité de 5 g de bentonite traitée que nous avons mis en contact avec 100 ml d'eau distillée dont le pH est mesurée au préalable (6,35). Le mélange est agité pendant 6 h en mesurant le pH de la solution tous les 15 min jusqu'à l'obtention d'un pH constant.

A la lumière de ce résultat, nous remarquons que le pH de la bentonite traitée par l'acide sulfurique diffère de celui de la bentonite brute (8,75).

4.2.2.4. Taux d'échange des cations de la bentonite traitée.

Les travaux de recherche publiés sur les propriétés des bentonites [121], en particulier sur les minéraux argileux en suspension (montmorillonites) ont la propriété de fixer les cations présents dans les solutions aqueuses, tout en cédant de quantités équivalentes d'autres cations à la solution. Ce phénomène est appelé souvent l'échange cationique.

Le taux d'échange de cations mesure la quantité de cations qu'un adsorbant susceptible de fixer. Généralement, il est exprimé en milliéquivalents par 100 grammes de bentonite. Pour les montmorillonites, le taux d'échange est indépendant de la taille des particules et varie avec la composition chimique [122].

1. Calcul du taux d'échange des cations.

Le taux d'échange exprimé par TE (%) est le taux de substitution des ions de Ca^{2+} par l'un des ions considérés:

$$\text{TE} (\%) = (\text{Ca}^{2+}_{\text{initial}} - \text{Ca}^{2+}_{\text{final}}) / \text{Ca}^{2+}_{\text{initial}} \times 100 \quad (31)$$

Cette méthode est basée sur la détermination des pourcentages initiaux et finaux de l'élément (Ca^{2+}) présent dans la bentonite activée.

L'expression (31) peut être exprimée par :

$$\text{TE}(\%) = 100 \times (\Delta m \text{Ca}^{2+} / \text{Ca}^{2+}_{\text{init}}) \quad (32)$$

Où $\Delta m \text{Ca}^{2+}$ est la quantité de Ca substituée en g. Elle correspond à $40 \Delta N \text{Ca}^{2+}$.

Nous avons pris B_1 pour déterminer le taux d'échanges des ions de zinc, de cadmium et de chrome. Les résultats de ce taux d'échange sont illustrés par le tableau 38.

pH	TE(%) _{Zn}	TE(%) _{Cd}	TE(%) _{Cr}
5,70	12,25	7,56	11,83

Tableau 38 : Taux d'échange de l'échantillon B₁ de la bentonite chargée de zinc, de cadmium et de chrome.

2. Exemples de calculs de détermination du taux d'échange (%).

- Pour le zinc :

La quantité initiale et finale de Ca = 8 g et 0,98 g (12,25 %).

- Pour le cadmium :

La quantité initiale et finale de Ca = 8 g et 0,60 g (7,5%).

- Pour le chrome :

La quantité initiale et finale de Ca = 8 g et 0,95 g (11,83%).

D'après les résultats du tableau 38, nous constatons que les taux d'échange des ions de zinc et de chrome sont pratiquement les mêmes. Par contre, le taux d'échange du cadmium est relativement faible.

Pour avoir une idée sur les taux d'échange d'autres adsorbants, nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus par les zéolites de types NaY et NaZSM-5 qui ont été utilisées dans la dépollution de Pb²⁺ et UO₂²⁺, d'où les taux d'échanges sont respectivement 22% et 18% [122, 123].

4.2.2.5. Application de la bentonite traitée.

La bentonite activée par l'acide sulfurique a été utilisée dans la récupération de zinc, de cadmium et de chrome contenus dans H₃PO₄ par fixation.

1. Facteurs intervenant dans la récupération.

De nombreux travaux de recherche que nous avons menés au laboratoire [42, 44-46] sur les adsorbants ont montré que l'élimination des métaux lourds ou la récupération des métaux de valeur sur les différents adsorbants (argiles bentonitiques, charbons actifs, zéolites ou résines cationiques ou anioniques) dépend de plusieurs facteurs, tels que, le pH de la solution, la masse de l'adsorbant et la température.

2 .Protocole expérimental.

Pour déterminer les rendements de fixation de zinc, de cadmium ou de chrome par la bentonite activée, nous avons introduit dans un bêcher de 100 ml d'une solution de zinc, de cadmium ou de chrome avec de quantités de bentonite connue. Le pH de la solution est ajusté au début de chaque expérience par addition d'acide ou de base. Le filtrat est analysé par absorption atomique pour déterminer la concentration du métal.

3. Influence du pH du milieu.

Des solutions de zinc, de cadmium et de chrome dans H_3PO_4 à 5,5 M et dont les valeurs de pH varient de 1 à 3 ont été préparées d'où les ions des métaux sont sous la forme ionique suivante: Zn^{2+} , Cd^{2+} et Cr^{3+} [124, 125]. Les résultats des rendements de fixation des métaux sont représentés par la figure 71.

Les résultats de la figure 71, montrent que les meilleurs rendements de fixation des ions métalliques sont obtenus dans la gamme de pH compris entre 1,25 et 2,50. Ceci est en accord avec les travaux publiés par Arpad et al. [126] qui montrent que les espèces ioniques présentes dans cet intervalle de pH, les ions de Zn^{2+} , de Cd^{2+} et de Cr^{3+} se fixent facilement. Au-delà de 2,50, le rendement de fixation est constant et la valeur optimale du pH est de 2,50.

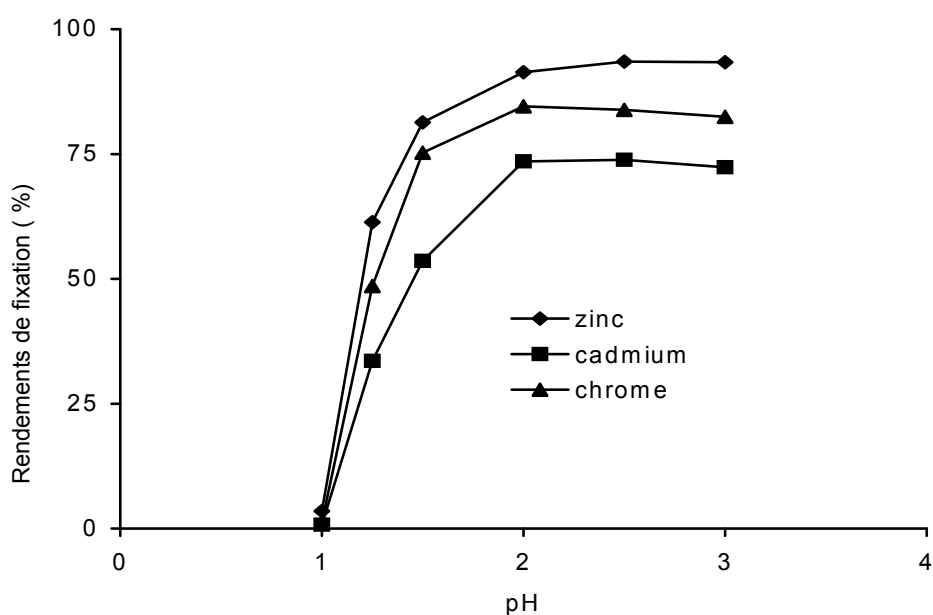


Figure 71 : Influence du pH sur la fixation des ions de Zn, Cd et Cr.

4. Influence de la masse de bentonite.

Pour étudier l'influence de la masse de la bentonite sur la fixation de zinc, de cadmium et de chrome, des essais ont été menés à l'échelle de laboratoire avec des masses de bentonite comprise entre 0,50 à 3,50 g. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 72.

La variation de masse de bentonite influe positivement sur les rendements de fixation des ions dans cet intervalle. Ceci est expliqué par l'augmentation de la surface spécifique de la bentonite qui passe de 20 à 82 m²/g [45]. La valeur optimale de la masse de bentonite est évaluée à 2,50 g.

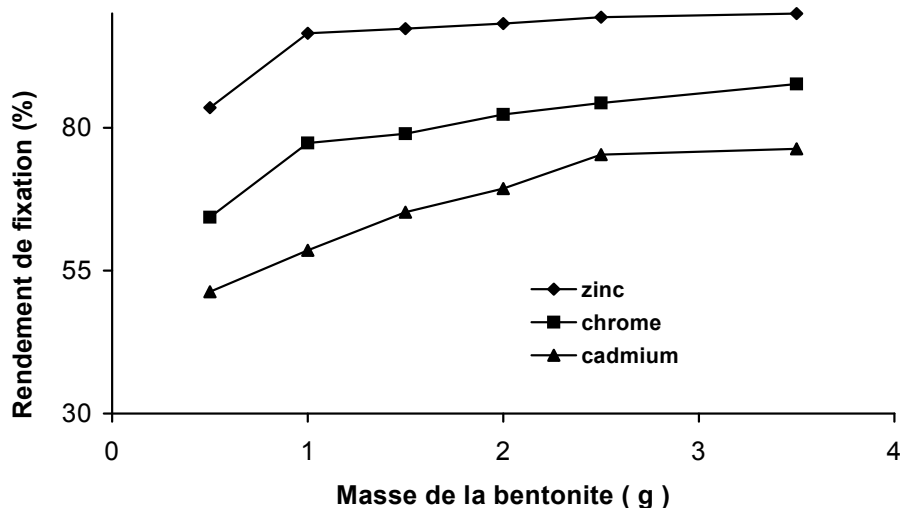


Figure 72 : Influence de la masse sur la fixation des ions de Zn, Cd et Cr.

5. Influence de la température.

L'effet de la température sur la fixation des ions a été étudié entre 20 et 80°C, en maintenant les autres paramètres fixes : pH à 2,50 et la masse de bentonite à 2,50 g. Les résultats représentés par la figure 73 montrent une diminution des rendements de fixation lorsque la température augmente. Nous en déduisons que les basses températures favorisent la fixation.

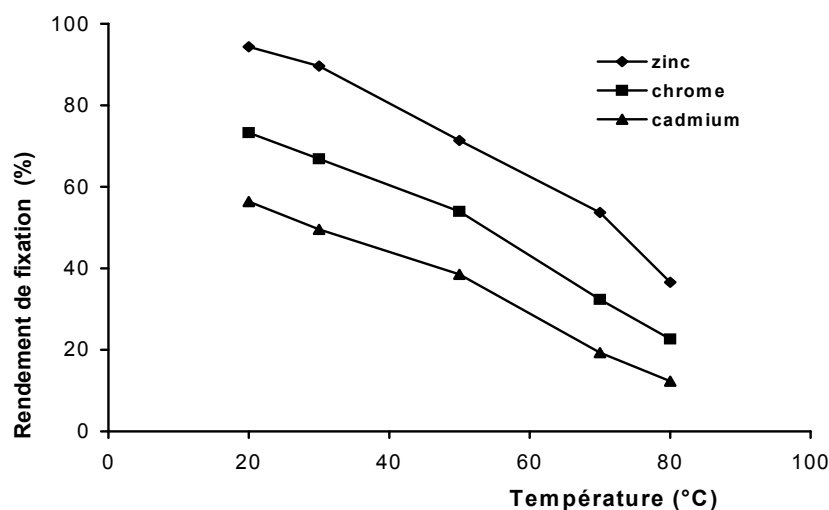


Figure 73 : Influence de la température sur la fixation des ions de Zn, Cd et Cr.

Les résultats obtenus montrent que les valeurs optimales: 1,25 ; 2,50g et 20°C pour, respectivement le pH, la masse et la température. Cette méthode ne peut pas évaluer l'effet des interactions des ces paramètres. Pour traiter les données, il est nécessaire de procéder à une étude par le plan factoriel. Cette étude sera développée dans la partie modélisation.

4.2.2.6. Modélisation du processus d'adsorption [110].

L'objectif principal de la modélisation consiste à modéliser le processus d'adsorption de gallium, de germanium et d'indium suivant une équation linéaire de la forme suivante : $\eta_{(zn, Cd, Cr)} = f(\text{pH, masse de bentonite, température})$. Pour ce faire, on fait appel au plan factoriel 2^n .

1. Etude par le plan d'expériences.

L'objectif principal de l'étude par le plan d'expériences est d'examiner, d'une part, les interactions des paramètres (pH, masse de la bentonite et la température) et d'autre part rechercher les conditions optimales du procédé à développer concernant notamment la fixation des ions de zinc, de cadmium et de chrome. Pour concrétiser ce plan d'expériences, nous avons opté pour le plan factoriel à deux niveaux 2^n [127].

2. Plan factoriel 2^n .

Le plan factoriel est généralement représenté par une matrice d'expériences appelé matrice factorielle 2^n . Cette matrice est obtenue en formant toutes les combinaisons de deux niveaux de chacun de n facteurs en considérant les paramètres sous leurs formes réduites. Nous attribuons la valeur +1 à la borne supérieure du domaine de variation et la valeur -1 de la borne inférieure et le centre du domaine portera alors la moyenne des deux niveaux.

Dans la présente étude, nous avons un plan de 2^3 (08 expériences) à effectuer au minimum avec 03 variables (pH, masse de bentonite et la température) à 02 niveaux chacun. Afin de modéliser ces expériences avec une bonne précision, il est important d'associer d'autres points intermédiaires. Pour cela, nous avons rajouté un point intermédiaire (0,0) placé aux arrêts du cube, ce qui ramène le nombre total d'expériences à 20 (figure 12).

3. Modèle mathématique.

Le modèle mathématique que nous proposons est un polynôme du 1^{er} degré qui tient compte de tous les effets principaux et les effets d'interactions des paramètres étudiés de plus son choix est justifié du fait que les rendements d'adsorption varient linéairement en fonction des variations conditions des paramètres. Ce modèle est exprimé par l'expression suivante :

$$\eta_{\text{mod}} = C_0 + C_1X_1 + C_2X_2 + C_3X_3 + C_{12}X_1X_2 + C_{13}X_1X_3 + C_{23}X_2X_3 \quad (33)$$

C_k : Coefficients à déterminer (K=1, 2,.....7).

X_1, X_2, X_3 variables réduites calculées et x_1, x_2 et x_3 sont les variables réelles des paramètres (pH, masse de la bentonite et la température) dont les intervalles de variation sont donnés dans le tableau 39.

pH	1,25	1,9	2,5
X_1	-1,0	0,0	+1,0
masse de bentonite (g)	0,5	1,5	2,5
X_2	-1,0	0,0	+1,0
température (°C)	20	45	70
X_3	-1,0	0,0	+1,0

Tableau 39 : Correspondance entre les valeurs réelles et les variables centrées réduites.

Les résultats expérimentaux des expériences effectuées selon le plan factoriel sont reportés dans le tableau 40.

pH	Masse de bentonite (g)	Température (°C)	X_1	X_2	X_3	Rendement, %		
						Zn	Cd	Cr
1,25	0,5	20	-1,0	-1,0	-1,0	2,15	0,75	1,25
2,50	0,5	20	1,0	-1,0	-1,0	93,40	72,33	82,45
1,25	2,5	20	-1,0	1,0	-1,0	99,73	70,40	85,55
2,50	2,5	20	1,0	1,0	-1,0	100	80,52	91,33
1,25	0,5	70	-1,0	-1,0	1,0	0,30	0,18	0,20
2,50	0,5	70	1,0	-1,0	1,0	30,75	10,45	25,50
1,25	2,5	70	-1,0	1,0	1,0	65,40	55,33	54,56
2,50	2,5	70	1,0	1,0	1,0	75,60	61,56	69,50
2,50	0,5	45	1,0	-1,0	0,0	71,60	58,33	64,60
1,25	0,5	45	-1,0	-1,0	0,0	0,40	0,12	0,20
1,87	0,5	20	0,0	-1,0	-1,0	91,40	73,52	84,54
1,87	0,5	70	0,0	-1,0	1,0	65,05	52,33	58,52
1,25	1,5	20	-1,0	0,0	-1,0	32,10	12,54	24,54
1,25	1,5	70	-1,0	0,0	1,0	15,50	8,33	12,52
1,25	2,5	45	-1,0	1,0	0,0	83,52	61,75	72,59
1,87	2,5	20	0,0	1,0	-1,0	99,30	73,50	85,52
1,87	2,5	70	0,0	1,0	1,0	85,49	63,45	70,87
2,5	2,5	45	1,0	1,0	0,0	85,50	62,59	69,33
2,5	1,5	20	1,0	0,0	-1,0	97,36	70,40	86,33
2,5	1,5	70	1,0	0,0	+1,0	67,69	58,33	55,46

Tableau 40 : Résultats expérimentaux des expériences programmées selon le plan factoriel.

4. Estimation quantitative des effets des paramètres.

Les différents effets (effets principaux et effets d'interaction) des paramètres considérés peuvent être calculés en utilisant la méthode des moindres carrés, en postulant le modèle mathématique défini par l'expression (33).

4.1. Effets principaux.

L'estimation de l'effet principal, tel que, le pH, la masse de la bentonite ou la température est déterminée en faisant la demi-différence entre la moyenne arithmétique des réponses obtenues lorsque le paramètre est au niveau +1 et la moyenne des réponses obtenues lorsque ce même paramètre est au niveau -1 ou en utilisant l'expression suivante :

$$C_i = (\sum_{i=1}^N X_{1i}Y)/N \quad (34)$$

Avec $i=1,2, \dots,N$

L'estimation des effets principaux des paramètres notés par $C_1, C_2, C_3, C'_1, C'_2, C'_3$ et C''_1, C''_2 et C''_3 de zinc, de cadmium et de chrome sont regroupés dans le tableau 41. Les coefficients C_0, C'_0 et C''_0 représentent la valeur moyenne des rendements de fixation des métaux.

Eléments	Paramètres	Estimations des effets
Zinc	Rendement moyen (C_0) pH Masse de la bentonite Température	$C_0= 63,12$ $C_1=20,18$ $C_2=21,23$ $C_3=-13,23$
Cadmium	Rendement moyen (C_0) pH Masse de la bentonite Température	$C'_0= 44,72$ $C'_1=16,57$ $C'_2=16,88$ $C'_3=-8,25$
Chrome	Rendement moyen (C_0) pH Masse de la bentonite Température	$C''_0= 54,77$ $C''_1=18,32$ $C''_2=17,63$ $C''_3=-12,15$

Tableau 41 : Estimation des effets principaux des paramètres.

4.2. Interprétation des effets principaux.

Il en ressort des résultats du tableau 41 que les deux principaux effets importants sont le pH (variable X_1) et la masse de la bentonite (X_2) pour le zinc, le cadmium et le chrome. Par exemple, pour le zinc, le rendement de fixation de zinc croît en moyenne de 40,36 % (20,18x2) quand le pH passe de 1,25 à 2,50 et il croît également en moyenne de 42,46 % (21,23x2) quand la masse de la bentonite passe de 0,50 à 2,50 g mais quand la température passe de 20 °C à 70°C le rendement décroît en moyenne de 26,46 % (13,23x2).

4.3. Effets d'interaction.

L'estimation de l'effet d'interaction des paramètres deux à deux ou trois à trois, tels que, pH-masse de la bentonite (variable X_{12}), pH-température (variable X_{13}) et masse de bentonite-température (variable X_{23}) est déterminée en faisant la demi-différence entre la moyenne arithmétique des réponses obtenues lorsque le paramètre est au niveau +1 et la moyenne des réponses obtenues lorsque ce même paramètre est au niveau -1 ou en utilisant l'expression suivante :

$$C_i = \frac{1}{N} (\sum_{i=1}^N X_i X_j)_i Y) / N \quad (35)$$

Avec $i=1, j=2, \dots$

Les estimation des effets d'interaction des paramètres notés par $C_{12}, C_{23}, C_{13}, C'_{12}, C'_{23}, C'_{13}$ et $C''_{12}, C''_{23}, C''_{13}$ sont regroupés dans le tableau 42.

Eléments	Paramètres	Estimations des effets
Zinc	pH-masse de bentonite Masse de bentonite-Température pH- température	$C_{12}=-10,24$ $C_{23}= 3,30$ $C_{13}=-6,09$
Cadmium	pH-masse de bentonite Masse de bentonite-Température pH- température	$C'_{12}=-15,04$ $C'_{23}= 5,33$ $C'_{13}=-1,53$
Chrome	pH-masse de bentonite Masse de bentonite-Température pH- température	$C''_{12}=-12,79$ $C''_{23}= 1,38$ $C''_{13}=-5,47$

Tableau 42 : Estimation des effets d'interaction des paramètres.

4.4. Interprétation des effets d'interaction des paramètres (cas du zinc).

L'interaction numérique des effets d'interactions des différents paramètres concernant l'adsorption de zinc est visualisée par les figures 74,75 et 76.

- Interaction C_{12} entre le pH-masse de bentonite ($C_{12} = -10,24$).

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre le pH et la masse de bentonite paraît très importante. Son interprétation est donnée par la figure 74.

Les valeurs figurant dans chaque case arrondie sont obtenues en faisant la moyenne des résultats expérimentaux (rendements de fixation de zinc, tableau 40) issus des expériences présentées par les carrés entourant chaque case.

La valeur 65,25 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à pH=2,5 et 0,5 g de bentonite. En fixant le pH à 2,5 et en faisant varier la masse de bentonite de 0,5 à 2,5 g, le rendement de fixation passe de 65,25 à 87,03 % , tandis qu'à pH = 1,25 et avec la même variation de la masse de bentonite, le rendement de fixation passe de 24,66 à 82,89 % (variation de rendement est très importante).

En fixant la masse de bentonite à 0,5 g et en faisant varier le pH de 1,25 à 2,5, le rendement de fixation passe de 24,66 à 65,25 % tandis qu'à 2,5 g (masse de bentonite) et avec la même variation du pH, le rendement passe de 82,89 à 87,03 % (variation moins importante).

- Interaction C_{13} entre le pH-température ($C_{13} = -6,09$).

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre le pH et la température paraît moins importante. Son interprétation est donnée par la figure 75.

Les valeurs figurant dans chaque case arrondie sont obtenues en faisant la moyenne des résultats expérimentaux (rendements de fixation de zinc, tableau 40) issus des expériences présentées par les carrés entourant chaque case.

La valeur 96,92 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à pH=2,5 et température = 20 °C.

En fixant le pH à 2,5 et en faisant varier la température de 20 à 70 °C, le rendement de fixation passe de 96,92 à 58,01 % (diminution du rendement , tandis qu'à pH = 1,25 et avec la même variation de la température, le rendement de fixation passe de 44,66 à 27,07 % (diminution du rendement) .

En fixant la température à 20°C et en faisant varier le pH de 1,25 à 2,5, le rendement de fixation passe de 44,66 à 96,92 % (variation importante) tandis qu'avec une température de 70°C et avec la même variation du pH, le rendement passe de 27,07 à 58,01% (variation relativement importante).

- Interaction C_{23} entre la masse de bentonite – température ($C_{23} = 3,30$).

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre la masse de bentonite et la température paraît faible. Son interprétation est donnée par la figure 76.

Les valeurs figurant dans chaque case arrondie sont obtenues en faisant la moyenne des résultats expérimentaux (rendements de fixation de zinc, tableau 40) issus des expériences présentées par les carrés entourant chaque case.

La valeur 99,68 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à une masse de bentonite =2,5 g et température = 20 °C.

En fixant la masse de bentonite à 2,5 g et en faisant varier la température de 20 °C à 70 °C, le rendement de fixation passe de 99,68 à 75,50 % (diminution du rendement), tandis qu'à une masse de bentonite = 0,5 g et avec la même variation de la température, le rendement de fixation passe de 44,66 à 27,07 % (diminution importante du rendement).

En fixant la température à 20°C et en faisant varier la masse de bentonite de 0,5 à 2,5 g, le rendement de fixation passe de 62,32 à 99,68 % (variation importante) tandis qu'avec une température de 70°C et avec la même variation de la masse de bentonite, le rendement passe de 32,03 à 75,50% (variation importante).

Les estimations des effets d'interaction des paramètres (pH, masse de bentonite et température) entre eux permettent de conclure que l'effet d'interaction du pH - masse de bentonite se classe en premier lieu, suivi de l'effet pH- température et en dernier lieu l'effet correspond à la masse de bentonite - température.

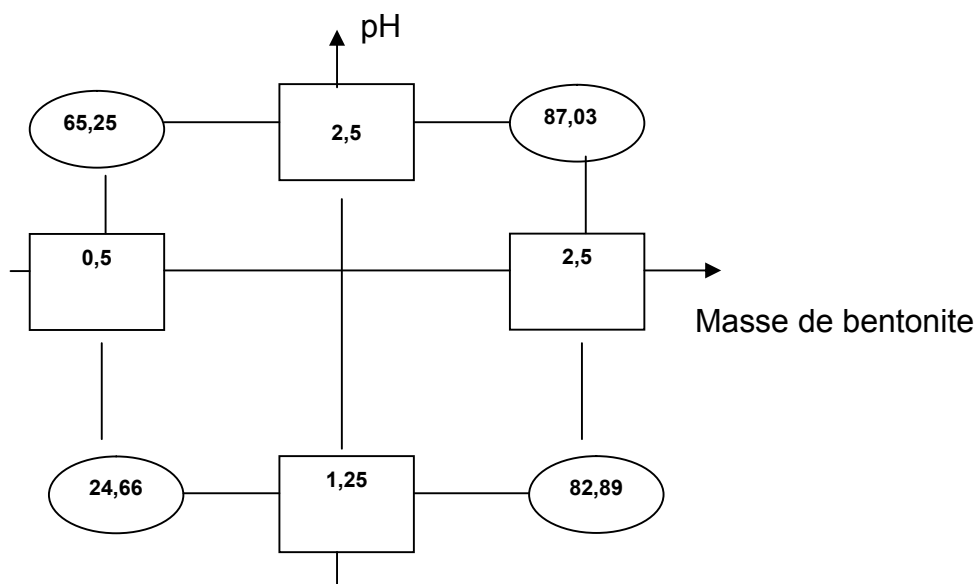


Figure 74 : Interaction C₁₂ entre pH-masse de bentonite.

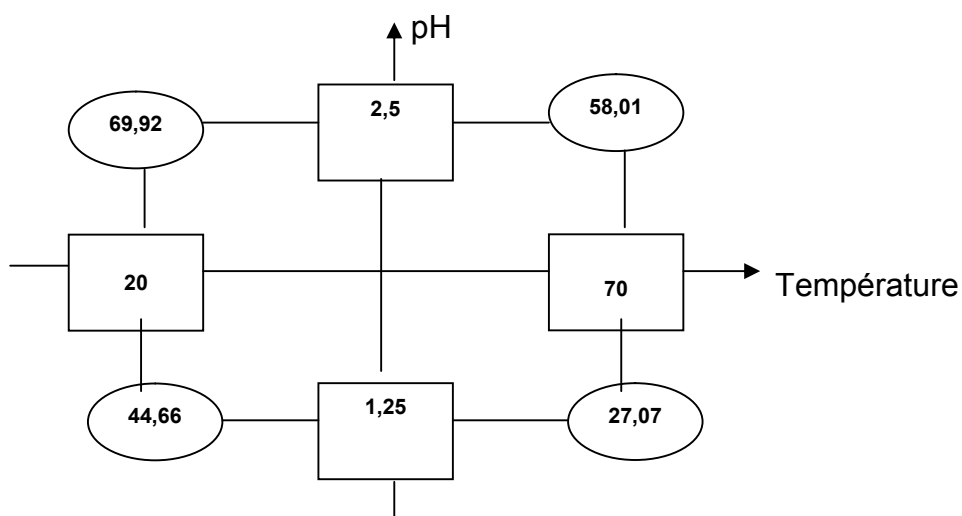


Figure 75 : Interaction C₁₃ entre pH- température.

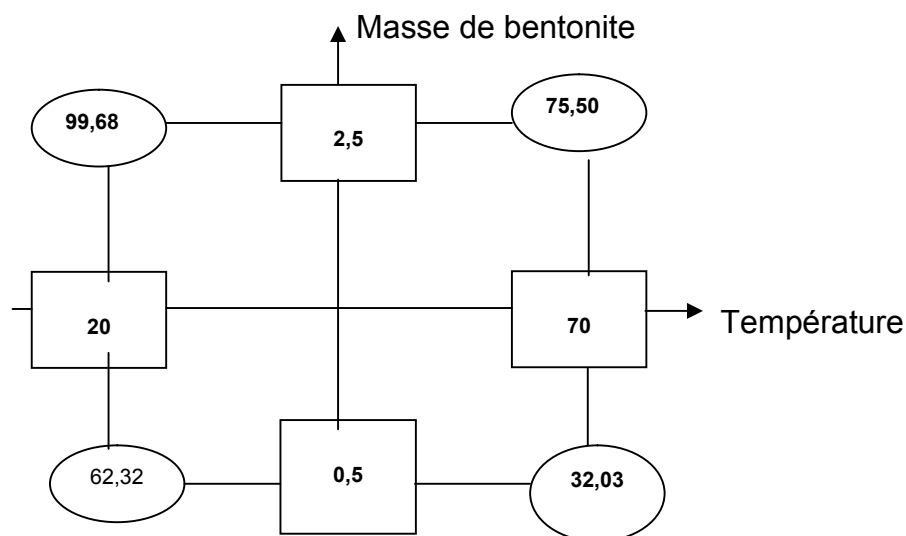


Figure 76 : Interaction C_{23} entre la masse de bentonite –température.

4.5- Interprétation des effets d'interaction des paramètres (cas du cadmium).

L'interaction numérique des effets d'interactions des différents paramètres peut être visualisée par les figures 77, 78 et 79.

- Interaction C'_{12} entre le pH-masse de bentonite ($C'_{12} = -15,04$).

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre le pH et la masse de bentonite paraît très importante. Son interprétation est donnée par la figure 77.

La valeur 47,04 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à pH=2,5 et 0,5 g de bentonite. En fixant le pH à 2,5 et en faisant varier la masse de bentonite de 0,5 à 2,5 g, le rendement de fixation passe de 47,04 à 68,22 % tandis qu'à pH = 1,25 et avec la même variation de la masse de bentonite, le rendement de fixation passe de 0,35 à 62,49 % (variation de rendement est très importante).

En fixant la masse de bentonite à 0,5 g et en faisant varier le pH de 1,25 à 2,5, le rendement de fixation passe de 0,35 à 47,04 % tandis qu'à 2,5 g (masse de bentonite) et avec la même variation du pH, le rendement passe de 62,49 à 68,22 % (variation très faible).

- Interaction C'_{13} entre le pH-température ($C'_{13} = 5,33$).

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre le pH et la température paraît moins importante. Son interprétation est donnée par la figure 78.

La valeur 96,92 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à pH=2,5 et température = 20 °C.

En fixant le pH à 2,5 et en faisant varier la température de 20 à 70 °C, le rendement de fixation passe de 96,92 à 58,01 % (diminution du rendement), tandis qu'à pH = 1,25 et avec la même variation de la température, le rendement de fixation passe de

44,66 à 27,07 % (diminution du rendement).

En fixant la température à 20°C et en faisant varier le pH de 1,25 à 2,5, le rendement de fixation passe de 44,66 à 96,92 % (variation importante) tandis qu'avec une température de 70°C et avec la même variation du pH, le rendement passe de 27,07 à 58,01% (variation relativement importante).

- Interaction C'_{23} entre la masse de bentonite – température ($C'_{23} = -1,53$).

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre la masse de bentonite et la température paraît faible. Son interprétation est donnée par la figure 79.

La valeur 99,68 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à une masse de bentonite =2,5 et température = 20 °C.

En fixant la masse de bentonite à 2,5 et en faisant varier la température de 20 à 70°C, le rendement de fixation passe de 99,68 à 75,50 % (diminution du rendement), tandis qu'à une masse de bentonite = 0,5 g et avec la même variation de la température, le rendement de fixation passe de 44,66 à 27,07 % (diminution importante du rendement).

En fixant la température à 20°C et en faisant varier la masse de bentonite de 0,5 à 2,5, le rendement de fixation passe de 62,32 à 99,68 % (variation importante) tandis qu'avec une température de 70°C et avec la même variation de la masse de bentonite, le rendement passe de 32,03 à 75,50% (variation importante).

Les estimations des effets d'interaction des paramètres (pH, masse de bentonite et température) entre eux permettent de conclure que l'effet d'interaction du pH-masse de bentonite se classe en premier lieu, suivi de l'effet pH- température et en dernier lieu l'effet correspond à la masse de bentonite-température.

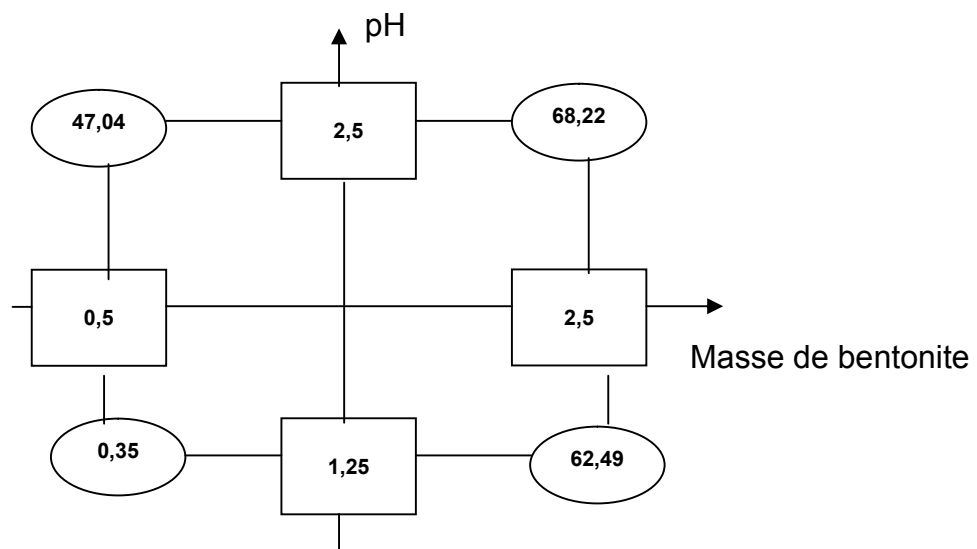


Figure 77 : Interaction C'_{12} entre le pH et la masse de bentonite.

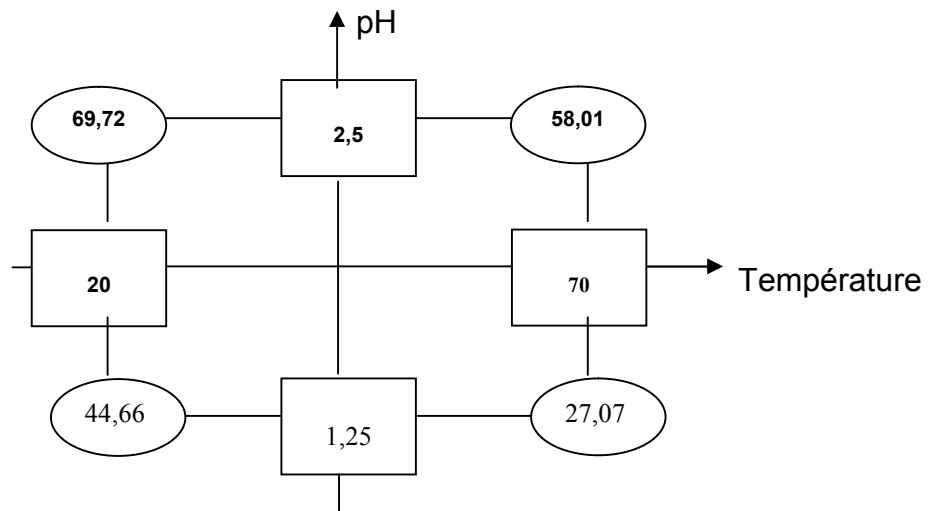


Figure 78 : Interaction C'_{13} entre le pH et la température.

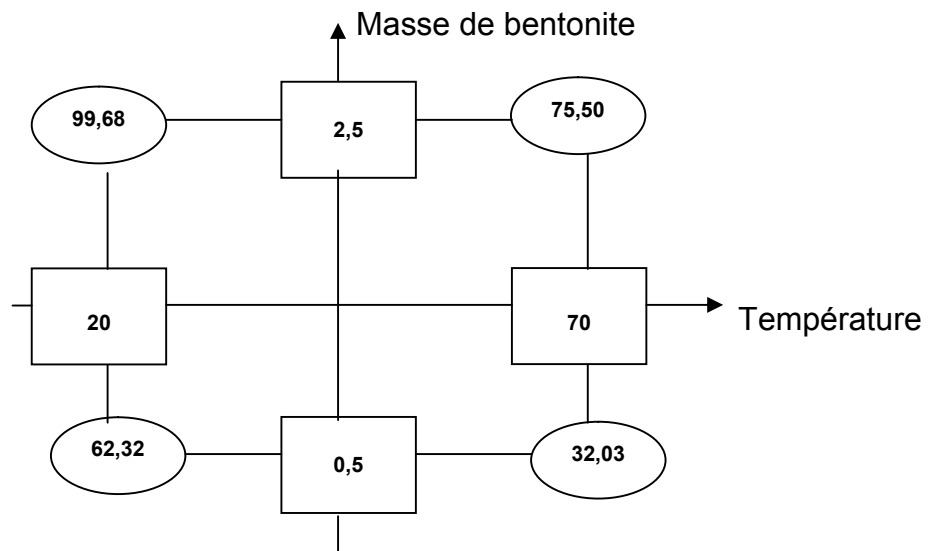


Figure 79 : Interaction C'_{23} entre la masse de bentonite et la température.

4.6- Interprétation des effets d'interaction des paramètres (cas de chrome).

L'interaction numérique des effets d'interactions des différents paramètres peut être visualisée par les figures 80, 81 et 82.

- Interaction C''_{12} entre le pH-masse de bentonite ($C''_{12} = -12,79$).

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre le pH et la masse de bentonite paraît très importante. Son interprétation est donnée par la figure 80.

La valeur 57,52 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à pH = 2,5 et 0,5 g de bentonite. En fixant le pH à 2,5 et en faisant varier la masse de bentonite de 0,5 à 2,5 g, le rendement de fixation passe de 57,52 à

75,09% tandis qu'à pH = 1,25 et avec la même variation de la masse de bentonite, le rendement de fixation passe de 0,55 à 70,90 % (variation de rendement est très importante).

En fixant la masse de bentonite à 0,5 g et en faisant varier le pH de 1,25 à 2,5, le rendement de fixation passe de 0,55 à 57,52 % tandis qu'à 2,5 g (masse de bentonite) et avec la même variation du pH, le rendement passe de 70,90 à 75,09 % (variation moins importante).

- Interaction C''_{13} entre le pH-température ($C''_{13} = -5,47$).

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre le pH et la température paraît moins importante. Son interprétation est donnée par la figure 81.

La valeur 86,70 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à pH=2,5 et température = 20 °C.

En fixant le pH à 2,5 et en faisant varier la température de 20 à 70 °C, le rendement de fixation passe de 86,70 % à 50,15 % (diminution du rendement), tandis qu'à pH = 1,25 et avec la même variation de la température, le rendement de fixation passe de 37,11 à 22,43 % (diminution du rendement).

En fixant la température à 20°C et en faisant varier le pH de 1,25 à 2,5, le rendement de fixation passe de 37,11 à 86,70 % (variation importante) tandis qu'avec une température de 70°C et avec la même variation du pH, le rendement passe de 22,43 à 50,15% (variation relativement importante).

- Interaction C''_{23} entre la masse de bentonite - température ($C''_{23} = 1,38$).

Cette valeur qui représente l'effet d'interaction entre la masse de bentonite et la température paraît faible. Son interprétation est donnée par la figure 82.

La valeur 87,47 % est la moyenne de tous les rendements des expériences effectuées à une masse de bentonite =2,5 g et température = 20 °C.

En fixant la masse de bentonite à 2,5 g et en faisant varier la température de 20 à 70°C, le rendement de fixation passe de 87,47 à 64,98 % (diminution du rendement), tandis qu'à une masse de bentonite = 0,5 g et avec la même variation de la température, le rendement de fixation passe de 56,08 à 28,07 % (diminution importante du rendement).

En fixant la température à 20°C et en faisant varier la masse de bentonite de 0,5 à 2,5 g , le rendement de fixation passe de 56,08 à 87,47 % (variation importante) tandis qu'avec une température de 70°C et avec la même variation de la masse de bentonite, le rendement passe de 28,07 à 64,98% (variation importante).

Les estimations des effets d'interaction des paramètres (pH, masse de bentonite et température) entre eux permettent de conclure que l'effet d'interaction du pH-masse de bentonite se classe en premier lieu, suivi de l'effet pH- température et en dernier lieu l'effet correspond à la masse de bentonite-température.

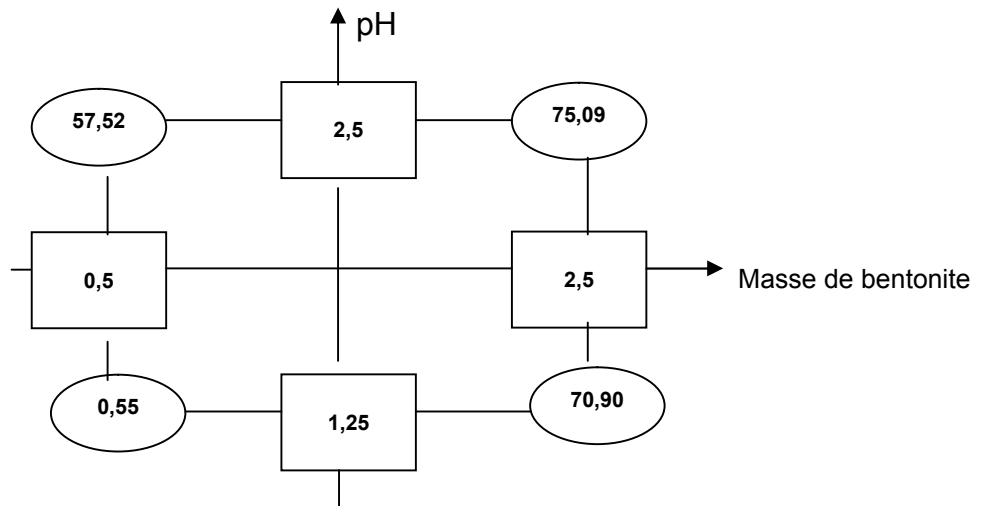


Figure 80 : Interaction C''_{12} entre le pH et la masse de bentonite.

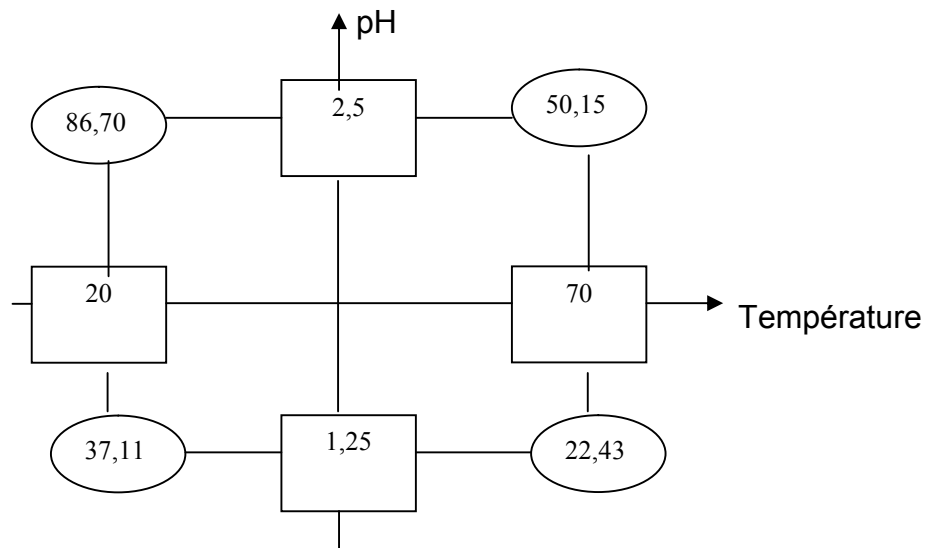


Figure 81 : Interaction C''_{13} entre le pH et la température.

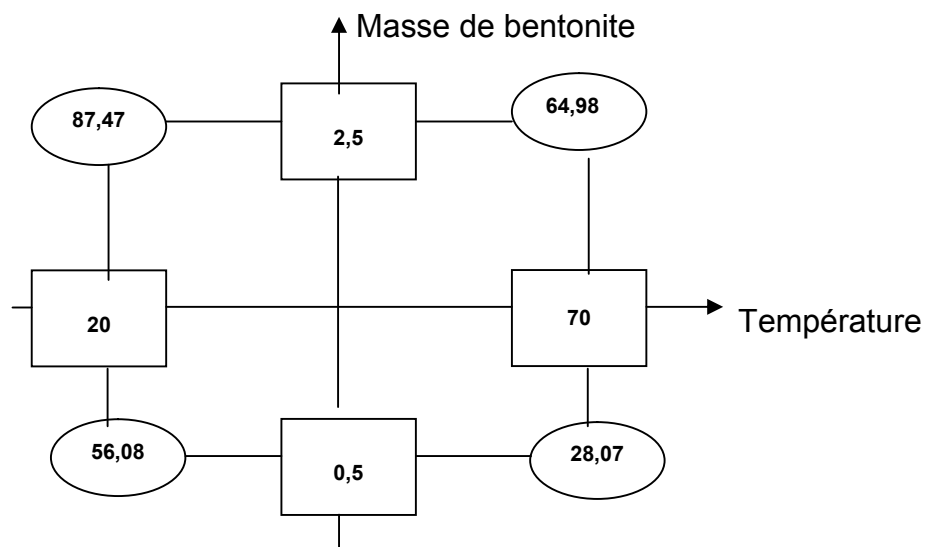


Figure 82 : Interaction C''_{23} entre la masse de bentonite et la température.

5. Modélisation des conditions opératoires de fixation.

Pour mieux décrire les résultats expérimentaux nous avons utilisé le modèle mathématique défini par l'expression (33).

5.1. Résolution par la méthode des moindres carrés [128].

Pour déterminer les coefficients C_k de l'équation (33) par la méthode des moindres carrés, nous posons :

$$B = \left(\sum_{i=1}^N (\eta_i - \eta_{th})^2 \right) \quad (36)$$

Avec N : le nombre d'expériences du plan factoriel (N=20).

η_i : le rendement expérimental d'adsorption de zinc, de cadmium ou de chrome.

η_{th} : le rendement d'adsorption de zinc, de cadmium ou de chrome déterminé par le modèle.

Pour minimiser l'expression B, il suffit d'annuler sa première dérivée par rapport à chaque coefficient c'est à dire $\partial B / \partial C_j = 0$.

Application du modèle aux résultats expérimentaux.

$$\partial B / \partial C_0 = 0 \Rightarrow 22 C_0 = \sum_{i=1}^{20} \eta_i \quad (37)$$

$$\partial B / \partial C_1 = 0 \Rightarrow 18 C_1 = \sum_{i=1}^{20} X_1 \eta_i \quad (38)$$

$$\partial B / \partial C_2 = 0 \Rightarrow 18 C_2 = \sum_{i=1}^{20} X_2 \eta_i \quad (39)$$

$$\partial B / \partial C_3 = 0 \Rightarrow 18 C_3 = \sum_{i=1}^{20} X_3 \eta_i \quad (40)$$

$$\partial B / \partial C_{12} = 0 \Rightarrow 12 C_{12} = \sum_{i=1}^{20} X_1 X_2 \eta_i \quad (41)$$

$$\partial B / \partial C_{13} = 0 \Rightarrow 12 C_{13} = \sum_{i=1}^{20} X_1 X_3 \eta_i \quad (42)$$

$$\partial B / \partial C_{23} = 0 \Rightarrow 12 C_{23} = \sum_{i=1}^{20} X_2 X_3 \eta_i \quad (43)$$

En utilisant les rendements expérimentaux pour chaque métal, nous déterminons les valeurs des coefficients. Le tableau 43 regroupe les valeurs des coefficients déterminés par le modèle et par expérience. Les méthodes de calculs des coefficients sont données en **annexe 2**.

pH	Masse de bentonite g	T °C	Rendements, %		Ecart	Rendements, %		Ecart	Rendements, %		Ecart
			$\eta_{exp Zn}$	$\eta_{mod Zn}$		$\eta_{exp Cd}$	$\eta_{mod Cd}$		$\eta_{exp Cr}$	$\eta_{mod Cr}$	
1,25	0,5	20	2,15	19,132	16,982	0,75	12,7422	11,9922	2,15	16,744	15,494
2,50	0,5	20	93,40	95,732	2,332	72,33	74,8588	2,5288	93,40	85,814	3,364
1,25	2,5	20	99,73	83,872	-15,858	70,4	56,2922	14,1078	99,73	70,892	-14,658
2,50	2,5	20	100	100,312	0,312	80,52	77,4488	-3,0712	100	88,814	-2,516
1,25	0,5	70	0,30	3,432	3,132	0,18	2,9822	2,8022	0,30	3,32	3,12
2,50	0,5	70	30,75	58,712	27,962	10,45	40,7388	30,2888	30,75	50,53	25,03
1,25	2,5	70	65,40	74,292	8,892	55,33	58,4122	3,0822	65,40	62,984	8,424
2,50	2,5	70	75,60	69,412	-6,188	61,56	55,2088	-6,3512	75,60	59,046	-10,454
2,50	0,5	45	71,60	77,222	5,622	58,33	57,7988	-0,5312	71,60	68,172	3,572
1,25	0,5	45	0,40	11,282	10,882	0,12	7,8622	7,7422	0,40	10,032	9,832
1,87	0,5	20	91,40	57,432	-33,968	73,52	43,8005	29,7195	91,40	51,279	-33,261
1,87	0,5	70	65,05	31,072	-33,978	52,33	21,8605	30,4695	65,05	26,925	-31,595
1,25	1,5	20	32,10	51,502	19,402	12,54	34,5172	21,9772	32,10	43,818	19,278
1,25	1,5	70	15,50	38,862	23,362	8,33	30,6972	22,3672	15,50	33,152	20,632
1,25	2,5	45	83,52	79,082	-4,438	61,75	57,3522	-4,3978	83,52	66,938	-5,652
1,87	2,5	20	99,30	92,092	-7,208	73,5	66,8705	-6,6295	99,30	79,853	-5,667
1,87	2,5	70	85,49	71,852	-13,638	63,45	56,8105	-6,6395	85,49	61,015	-9,855
2,5	2,5	45	85,50	84,862	-0,638	62,59	66,3288	3,7388	85,50	73,93	4,6
2,5	1,5	20	97,36	98,022	0,662	70,4	76,1538	5,7538	97,36	87,314	0,984
2,5	1,5	70	67,69	64,062	-3,628	58,33	47,9738	10,3562	67,69	54,788	-0,672

Tableau 43 : Résultats des rendements d'adsorption expérimentaux et calculés du zinc, du cadmium et de chrome.

De ce fait, le modèle proposé et décrit par l'expression (33) s'écrit :

- Pour le zinc :

$$\eta_{th} = 63,11 + 17,93X_1 + 18,86X_2 - 11,65X_3 - 15,04X_1X_2 - 5,33X_1X_3 + 1,53X_2X_3 \quad (44)$$

- Pour le cadmium :

$$\eta_{th} = 47,33 + 14,73X_1 + 14,51X_2 - 8,00X_3 - 10,24X_1X_2 - 6,09X_1X_3 + 3,30X_2 \quad (45)$$

- Pour le chrome :

$$\eta_{th} = 54,77 + 16,28X_1 + 15,67X_2 - 10,80X_3 - 12,79X_1X_2 - 5,47X_1X_3 + 1,38X_2 \quad (46)$$

Les équations (44), (45) et (46) sont présentées respectivement par les équations (47), (48) et (49) en utilisant les coordonnées réelles données par :

$$X_1 = (pH - 1,88)/0,63 ; X_2 = (m_B - 1,5)/1,0 \text{ et } X_3 = (T - 45)/25$$

Avec m_B = masse de la bentonite, g.

$$\eta_{th} = 25,45 + 54,81pH + 60,99m_B - 0,69T - 23,87pHm_B - 0,21pHT + 0,06m_BT \quad (47)$$

$$\eta_{th} = 1201,24 + 469,20pH + 39,24m_B - 17,66T - 16,25pHm_B - 9,67pHT + 0,13m_BT \quad (48)$$

$$\eta_{th} = 633,12 + 80,57pH + 51,36m_B - 15,68T - 20,30pHm_B - 86,15pHT + 0,05m_BT \quad (49)$$

Les expressions (47), (48) et (49) relatives à l'adsorption du zinc, du cadmium et de chrome montrent que :

- le pH pris individuellement influe positivement sur l'adsorption. Cependant, les interactions du pH-température et du pH - masse de bentonite ont des effets négatifs sur l'adsorption. Ceci est confirmé par les coefficients $C_1 = 63,12$, $C_{12} = -10,24$ et $C_{13} = -6,09$ (pour le zinc), $C'_1 = 44,72$, $C'_{12} = -15,04$ et $C'_{13} = -1,53$ (pour le cadmium) et $C''_1 = 54,77$, $C''_{12} = -12,79$ et $C''_{13} = -5,47$ (pour le chrome).
- La masse de bentonite prise individuellement influe positivement sur l'adsorption. Cependant, l'interaction de la masse de bentonite - pH est négatif. Ceci est confirmé par les coefficients $C_2 = 21,23$ et $C_{12} = -15,04$ (pour le zinc), $C'_2 = 16,88$ et $C'_{12} = -10,24$ (pour le cadmium) et $C''_2 = 17,63$ et $C''_{12} = -12,79$ (pour le chrome).
- La température prise individuellement influe négativement sur l'adsorption. Cependant, l'interaction de la température-masse de bentonite est légèrement positive. Ceci est confirmé par les coefficients $C_3 = -13,23$ et $C_{23} = 1,53$ (pour le zinc), $C'_3 = -8,25$ et $C'_{23} = 3,30$ (pour le cadmium) et $C''_3 = -12,15$ et $C''_{23} = 1,38$ (pour le chrome).

6- Comparaison entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux.

La comparaison des rendements expérimentaux et ceux calculés par le modèle peut se faire par deux méthodes.

La première méthode consiste à tracer les rendements calculés en fonction des rendements expérimentaux correspondants et déterminer par la suite l'écart par rapport à la bissectrice. Les résultats de comparaisons illustrés par la figure 83 montrent qu'il y a trois possibilités pour interpréter cet écart :

1^{er} cas : Les points des rendements qui sont au-dessus de cette bissectrice montrent que le modèle surévalue les expériences réalisées.

2^{eme} cas : Les points des rendements qui sont en dessous de cette bissectrice montrent que ce modèle sous-évalue ces mêmes expériences.

3^{eme} cas : Les points des rendements (à partir de 60 %) qui sont au voisinage de cette bissectrice décrivent parfaitement le modèle proposé.

Pour valider le modèle mathématique proposé, il faut calculer la précision, P (%) exprimée par la relation suivante :

$$P = 100 - \sum_{i=1}^N [(R_{\text{modi}} - R_{\text{expi}}) / R_{\text{expi}}] \cdot 100/N \quad (50)$$

R_{modi} : rendement de l'expérience i calculé par le modèle

R_{expi} : rendement réel de l'expérience i.

L'application du modèle qui est défini dans le domaine expérimental suivant: $1,25 \leq \text{pH} \leq 2,50$ - $0,50 \text{g} \leq m_B \leq 2,5 \text{g}$ - $20^\circ\text{C} \leq T \leq 70^\circ\text{C}$, a permis de donner une précision moyenne de 88 % pour la fixation du zinc et 89 % pour le cadmium et le chrome.

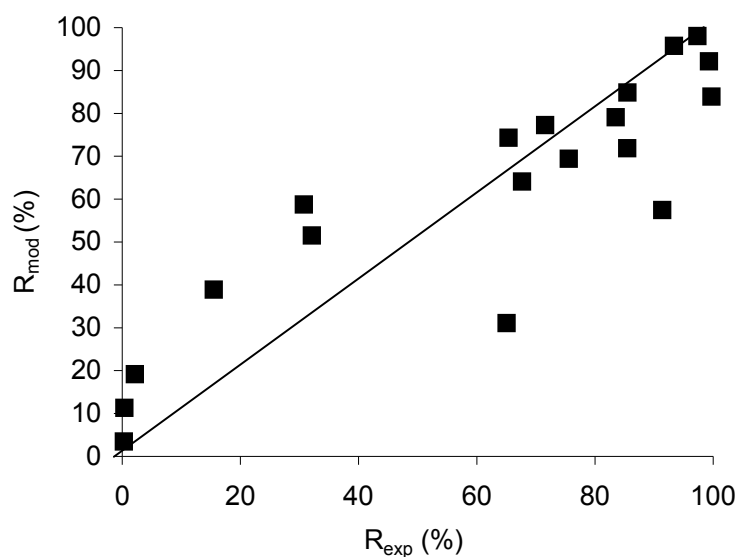


Figure 83 : Comparaison entre les rendements calculés par le modèle et les rendements expérimentaux.

La deuxième méthode se fait par les calculs des écarts entre les valeurs calculées et expérimentales données. Le tableau 44 résume les résultats de comparaison entre ces valeurs où les écarts entre elles sont minimales pour les rendements supérieurs à 60%.

Eléments	Coefficients déterminés expérimentalement	Coefficients calculés par le modèle	Ecart
zinc	$C_0=63,12$	$C_0=63,11$	0,01
	$C_1=20,18$	$C_1=17,93$	2,25
	$C_2=21,23$	$C_2=18,86$	2,37
	$C_3=-13,23$	$C_3=-11,65$	-1,58
	$C_{12}=-10,24$	$C_{12}=-15,04$	4,80
	$C_{23}=3,30$	$C_{23}=1,53$	1,77
	$C_{13}=-6,09$	$C_{13}=-5,33$	-0,76
cadmium	$C'_0=44,72$	$C'_0=47,34$	-2,62
	$C'_1=16,57$	$C'_1=14,73$	1,84
	$C'_2=16,88$	$C'_2=14,51$	2,37
	$C'_3=-8,25$	$C'_3=-8,00$	-0,25
	$C_{12}=-15,04$	$C_{12}=-10,24$	-4,80
	$C_{23}=5,33$	$C_{23}=3,30$	2,03
	$C_{13}=-1,53$	$C_{13}=-6,09$	4,50
Chrome	$C''_0=54,77$	$C''_0=54,77$	0
	$C''_1=18,32$	$C''_1=16,28$	2,04
	$C''_2=17,63$	$C''_2=15,67$	1,96
	$C''_3=-12,15$	$C''_3=-10,80$	-1,35
	$C_{12}=-12,79$	$C_{12}=-12,79$	0
	$C_{23}=1,38$	$C_{23}=1,38$	0
	$C_{13}=-5,47$	$C_{13}=-5,47$	0

Tableau 44 : Comparaison des coefficients calculés par le modèle et déterminés expérimentalement.

7- Optimisation des conditions opératoires de fixation [129].

L'optimisation est un ensemble de techniques permettant de trouver les valeurs de variables qui rendent optimale une fonction de réponse. Sur le plan mathématique, cela correspond à la recherche des extremums de fonction de plusieurs variables dans le domaine des sciences appliquées. Il s'agit en fin de compte de trouver l'optimum de la réponse des opérations industrielles ou d'expériences au laboratoire. Ainsi, pour trouver les valeurs optimales, il suffit d'annuler la dérivée première des équations (44), (45) et (46). Après l'annulation, les systèmes d'équations pour chaque métal sont :

- pour le zinc :

$$\partial\eta_{\text{mod}}/\partial X_1 = 17,93 - 15,04 X_2 - 5,33 X_3 = 0 \quad (51)$$

$$\partial\eta_{\text{mod}}/\partial X_2 = 18,86 - 15,04 X_1 - 1,53 X_3 = 0 \quad (52)$$

$$\partial\eta_{\text{mod}}/\partial X_3 = 11,65 - 5,33 X_1 - 5,33 X_2 = 0 \quad (53)$$

- pour le cadmium :

$$\partial\eta_{\text{mod}}/\partial X_1 = 14,73 - 10,24 X_2 - 6,09 X_3 = 0 \quad (54)$$

$$\partial\eta_{\text{mod}}/\partial X_2 = 14,51 - 10,24 X_1 + 3,30 X_3 = 0 \quad (55)$$

$$\partial\eta_{\text{mod}}/\partial X_3 = -8,00 - 6,09 X_1 + 3,30 X_2 = 0 \quad (56)$$

- pour le chrome :

$$\partial\eta_{\text{mod}}/\partial X_1 = 16,28 - 12,79 X_2 - 5,47 X_3 = 0 \quad (57)$$

$$\partial\eta_{\text{mod}}/\partial X_2 = 15,57 - 12,79 X_1 + 1,38 X_3 = 0 \quad (58)$$

$$\partial\eta_{\text{mod}}/\partial X_3 = -10,86 - 5,47 X_1 + 1,38 X_2 = 0 \quad (59)$$

Pour déterminer les variables centrées réduites X_1 , X_2 et X_3 nous résolvons le système d'équation à trois inconnues pour chaque métal.

Pour le zinc, Le système d'équations (51), (52) et (53) admet la solution suivante : $X_1 = 0,22$ $X_2 = -1,60$ et $X_3 = -8,40$, nous remarquons les valeurs de : X_1 , X_2 et X_3 sont hors intervalle puisque : $X_1 = +1$, $X_2 = -1$ et $X_3 = -1$, donc la solution adaptée à la fixation du zinc est les limites suivantes qui donnent l'optimum. On prend $X_{1\text{opt}} = +1$, $X_{2\text{opt}}$ et $X_{3\text{opt}} = -1$. On passe aux coordonnées réelles, on obtient les conditions optimales : pH = 2,50, masse de bentonite = 0,50 g et température = 20°C avec un rendement optimal est de 92,55 %.

Pour le cadmium, le système d'équations (54), (55) et (56) admet la solution suivante : $X_1 = 0,44$ $X_2 = 3,23$ et $X_3 = -3,03$. La solution adaptée à la fixation du cadmium est les limites suivantes qui donnent l'optimum. On prend $X_{1\text{opt}} = +1$, $X_{2\text{opt}} = +1$ et $X_{3\text{opt}} = -1$. Les conditions optimales sont: pH = 2,50, masse de bentonite = 2,50 g et température = 20°C avec un rendement optimal est de 94,10%.

Pour le chrome, le système d'équations (57), (58) et (59) admet la solution suivante : $X_1 = -0,21$ $X_2 = 6,66$ et $X_3 = -1,34$. La solution adaptée à la fixation de chrome est les limites suivantes: $X_{1\text{opt}} = -1$, $X_{2\text{opt}} = +1$ et $X_{3\text{opt}} = -1$ et les conditions optimales sont : pH = 1,25, masse de bentonite = 2,50 g et température = 20°C avec un rendement optimal est de 91,30 %.

4.3. Conclusion.

Le procédé développé concernant l'étude de la fixation du zinc, du cadmium et du chrome contenus dans H_3PO_4 à 5,5 M par une bentonite algérienne activée par voie chimique (activation par H_2SO_4) a permis l'éclaircissement des aspects suivants :

Les tests de fixation des métaux ont montré que la bentonite activée pourrait jouer le rôle d'un solvant (D_2EHPA , Kelex 100), notamment dans la récupération des métaux ayant de faibles concentrations.

La bentonite traitée par voie chimique nécessite également un traitement thermique pour avoir plus d'informations sur les transformations des phases cristallines.

Vu les écarts faibles entre les résultats expérimentaux et calculés, nous pouvons conclure que les résultats expérimentaux peuvent être décrits par le modèle proposé.

Les conditions optimales de fixation du zinc, du cadmium et du chrome déterminées par le modèle proposé sont :

Pour le zinc et le cadmium : pH= 2,50, masse de bentonite = 2,50 g, température = 20°C et les volumes des solutions du zinc et du cadmium = 100 ml.

Pour le chrome : pH = 1,25, masse de bentonite = 2,50 g, température = 20°C et le volume de la solution de chrome = 100 ml. Ces conditions appartiennent au domaine expérimental proposé.

Conclusion générale

5. Conclusion générale.

L'objectif principal de ce travail est de développer des procédés de purification de l'acide phosphorique brut provenant de l'unité des engrais phosphatés d'Annaba (Est Algérie) et la récupération des métaux lourds tels que le zinc, le cadmium et le chrome par extraction.

L'étude consacrée au développement de ces procédés a permis d'en tirer les conclusions suivantes :

L'application du procédé de prétraitement de l'acide phosphorique brut est effectuée à l'échelle laboratoire en vue d'éliminer les matières organiques par une bentonite algérienne. Les paramètres suivants ont été examinés, la température, la vitesse d'agitation, la classe granulométrique et la concentration initiale. Les paramètres suivant, la température = 50°C, la vitesse d'agitation = 200 trs/min, le rapport solide/liquide = 1 g/l et la classe granulométrique = 0,125-0,063 mm, ont été appliqués à l'acide phosphorique brut et ont montré que le rendement d'élimination des matières organiques est de 95 %. Ce rendement est jugé acceptable vu la complexité du milieu réactionnel.

L'application du procédé d'extraction liquide - liquide en utilisant une phase organique, soit le D₂EHPA, l'OPhPA, le TBP ou le Kelex 100 dilués dans le kérosène traité a montré que :

L'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le D₂EHPA dépend de l'évaluation des paramètres suivants, à savoir ; la concentration de l'extractant, le pH de la solution et le rapport phase organique- phase aqueuse choisis dans le domaine expérimental proposé.

L'étude de l'influence de ces paramètres selon le plan d'expériences a permis l'augmentation des rendements d'extraction des métaux. L'aspect thermodynamique a facilité l'identification des structures des chélates extraits ainsi que la détermination leurs constantes d'extraction.

L'extraction du zinc, du cadmium et du chrome, à partir des solutions d'acide phosphorique 5 et 7M par l' OPhPA à 0,2 M dilué dans le kérosène traité, montre le rendement d'extraction du zinc > chrome > cadmium pour une concentration en H₃PO₄ ≥ 7 M et pour une concentration en H₃PO₄ ≤ 5 M, le rendement d'extraction du chrome > cadmium > zinc.

Les tests d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome en milieu phosphorique par le TBP dilué dans le kérosène à 20 % ont montré que la présence des sels (NaNO₃), comme étant une source de nitrates, par action de relargage, permettent l'augmentation des coefficients de distribution des métaux. Il a été constaté également que l'augmentation de dilution du TBP au-delà de 20 % n'a aucun effet sur l'extraction. Concernant le milieu d'extraction, il s'est avéré que la gamme de

concentration comprise entre 3 M à 6 M est favorable pour l'augmentation des coefficients de distribution des métaux. L'étude de l'influence de la température sur l'extraction permet la détermination de ΔH qui a montré que les réactions d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome sont des réactions endothermiques.

Les tests d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le Kelex 100 ont montré que la cinétique d'extraction est lente. Donc, il a été jugé nécessaire d'introduire un modifiant, en l'occurrence, le 1-décanol à 10 % pour améliorer la cinétique. Dans ces conditions, le kelex 100 devient très sélectif pour le zinc par rapport au cadmium et au chrome.

L'application du procédé d'extraction solide - liquide en utilisant la phase solide, une bentonite algérienne traitée par l'acide sulfurique de concentrations différentes allant de 0,50 M à 2,00 M a permis d'évaluer l'influence des paramètres suivants : pH, masse de bentonite et température et de les optimiser. Le mécanisme réactionnel qui gouverne la réaction adsorbât- adsorbant est une fixation.

L'application du plan factoriel 2^3 nous a permis d'évaluer l'influence des interactions des paramètres considérés entre eux, modéliser les résultats expérimentaux et optimiser le processus de fixation.

Les conditions optimales de fixation du zinc, du cadmium et du chrome, déterminées par le modèle mathématique proposé, sont :

- pour le zinc et le cadmium : pH = 2,50, masse de bentonite = 2,50 g et température = 20°C.

- pour le chrome : pH = 1,25, masse de bentonite = 2,50 g et température = 20°C.

Ces conditions appartiennent au domaine expérimental proposé.

Nous pouvons résumer ce travail de thèse par les schémas, figures 84, 85 et 86 qui comprennent les procédés développés à l'échelle laboratoire.

Procédé A : Prétraitement de l'acide phosphorique industriel qui comprend :

Le procédé d'adsorption des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique brut sur une bentonite algérienne en faisant varier plusieurs paramètres tels que la température, la vitesse d'agitation, le rapport solide/liquide, la classe granulométrique, la concentration initiale des matières organiques. La concentration de matières organiques passe de 251,5 mg/l à 12,58 mg/l, soit 95% d'élimination de matières organiques.

Procédé B : Extraction liquide-liquide du zinc, du cadmium et du chrome par les extractants : le D₂EHPA, l'OphPA, le Kelex 100 et le TBP.

- **Extraction de Zn, Cd et Cr par D₂EHPA :**

Conditions d'extraction : [D₂EHPA] = 0,10 à 0,4 M, T= 25°C, [Zn] = 0,45x10⁻² M, [Cd] = 0,05x10⁻² M et [Cr] = 0,40x10⁻² M. Les rendements d'extraction sont 95,38 % pour Zn, 65,46 % pour Cd et 81,35 % pour Cr.

- **Extraction de Zn, Cd et Cr par OPhPA :**

Conditions d'extraction : [OPhPA] = 0,10 à 0,2 M, T= 25°C, [Zn] = 0,45x10⁻² M, [Cd] = 0,05x10⁻² M et [Cr] = 0,40x10⁻² M. Les rendements d'extraction sont 40,38 % pour Zn, 70,26 % pour Cd et 50,32 % pour Cr.

- **Extraction de Zn, Cd et Cr par Kelex 100 :**

Conditions d'extraction : [Kelex 100] = 0,10 à 0,4 M, en présence de n-décaneol à 10 %, T= 25°C, [Zn] = 0,45x10⁻² M, [Cd] = 0,05x10⁻² M et [Cr] = 0,40x10⁻² M. Les rendements d'extraction sont 68,49 % pour Zn, 15,25 % pour Cd et 36,10% pour Cr.

- **Extraction de Zn, Cd et Cr par TBP :**

Conditions d'extraction : [TBP] = 15 à 20 %, T= 25°C, [Zn] = 0,45x10⁻² M, [Cd] = 0,05x10⁻² M et [Cr] = 0,40x10⁻² M. Les rendements d'extraction sont 65,45 % pour Zn, 27,33 % pour Cd et 32,10% pour Cr.

Procédé C: fixation du zinc, du cadmium et du chrome par une bentonite algérienne, traitée chimiquement, comprend les étapes suivantes:

- traitement de la bentonite par H₂SO₄ à différentes concentrations (0,5 M à 2,00 M)
- caractérisation de la bentonite par diffraction X .
- fixation du zinc, du cadmium et du chrome par la bentonite traitée.
- modélisation des conditions opératoires de fixation du zinc, du cadmium et du chrome (pH, température et quantité de bentonite).

Figure 84 : Procédé A (Prétraitement de l'acide phosphorique industriel).

Procédé A

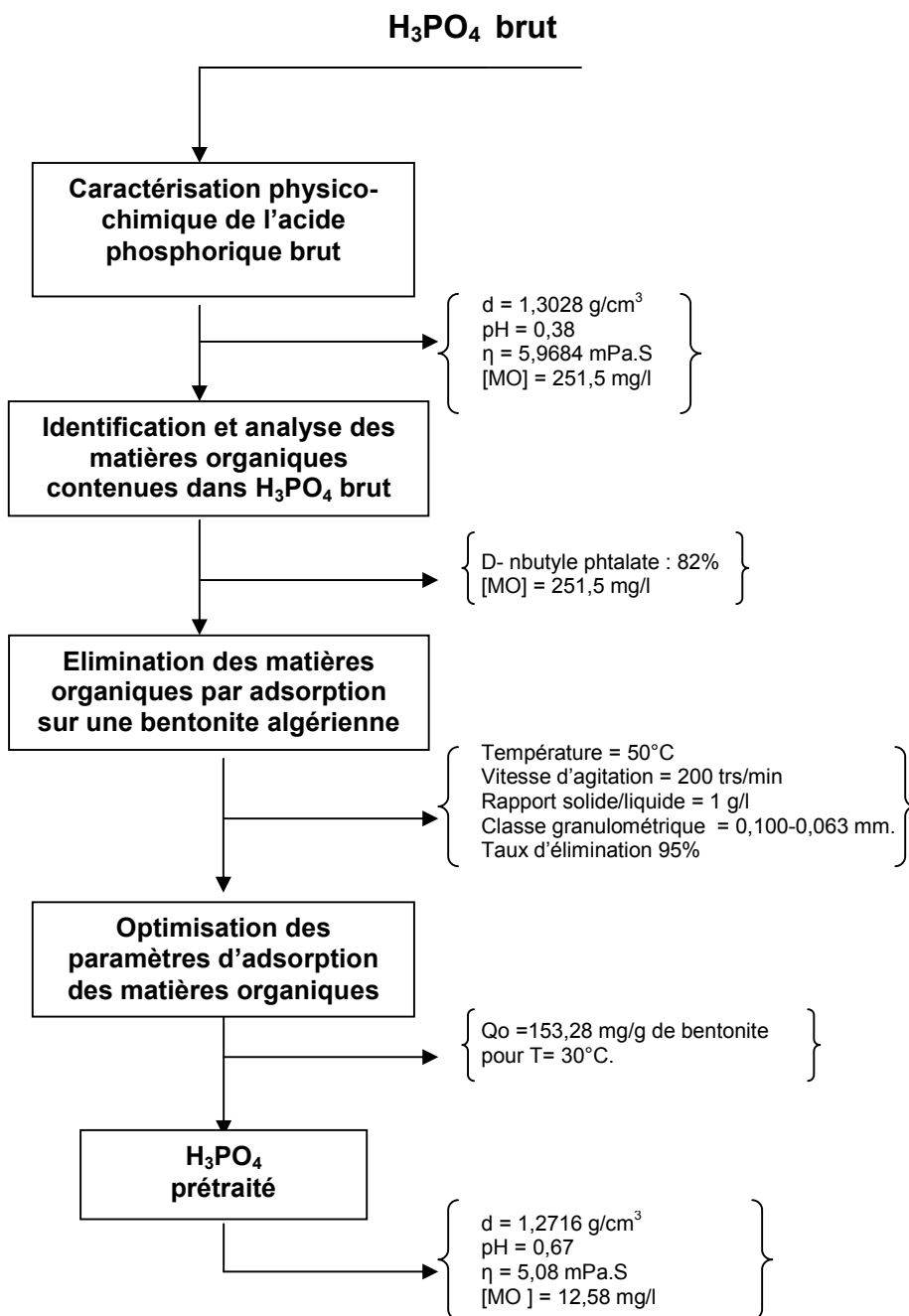


Figure 85 : Procédé B (Extraction liquide-liquide du zinc, du cadmium et du chrome par les extractants : le D₂EHPA, l'OphPA, le Kelex 100 et le TBP).

Procédé B

[Zn] = 0,45x10⁻² M, [Cd] = 0,05x10⁻² M et [Cr] = 0,40x10⁻² M contenus dans H₃PO₄ à 5,5 M.

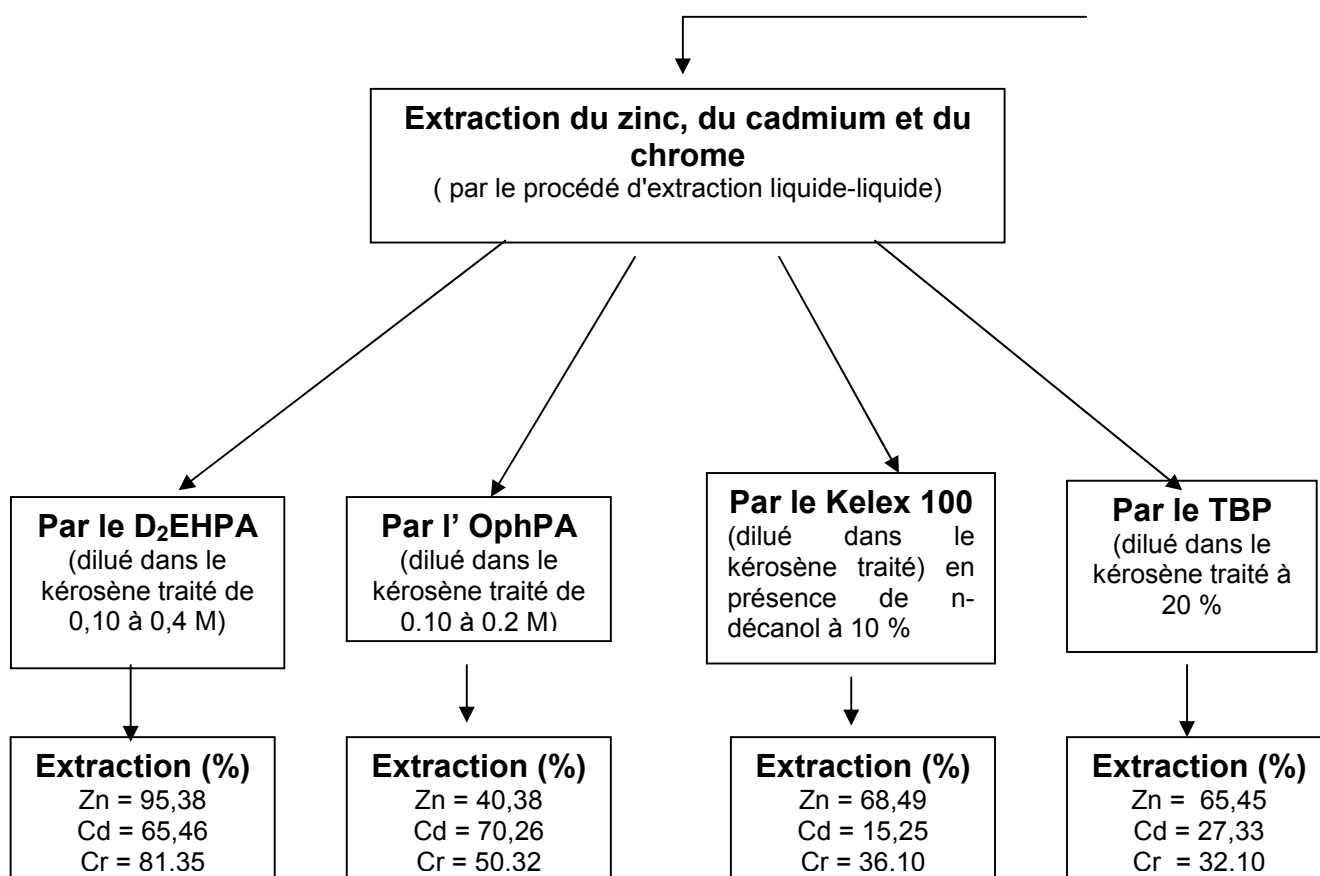
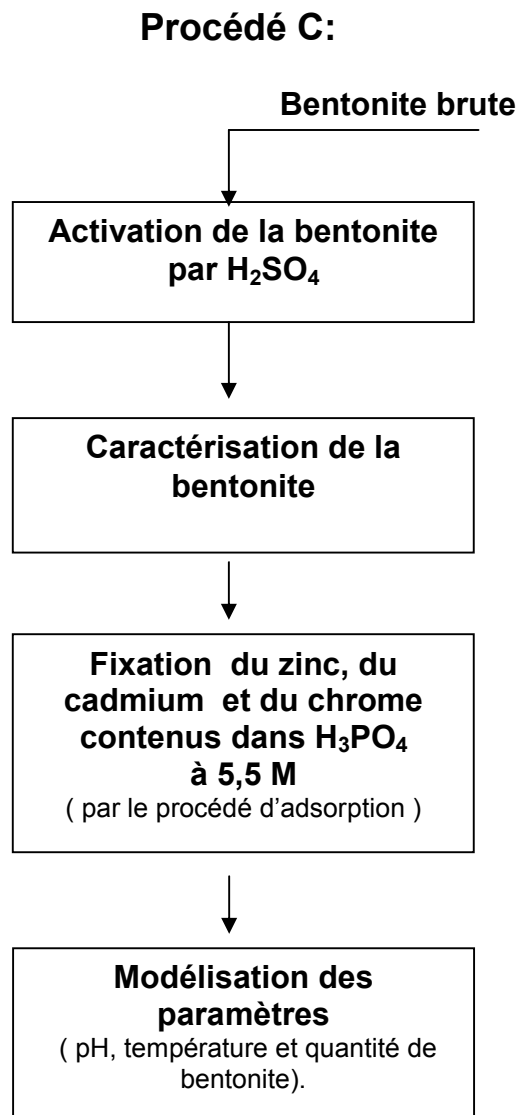


Figure 86 : Procédé C (fixation du zinc, du cadmium et du chrome par une bentonite algérienne traitée chimiquement).



**R é f é r e n c e s
b i b l i o g r a p h i q u e s .**

6- Références bibliographiques.

[1]- R.Fitoussi et J. Helgorsky, purification de l'acide phosphorique, Société Rhône Poulenc , Recherches. Industrie Minérale- Les techniques, Mars 1982.

[2]- A.V. Slack, Phosphoric acid, Marcel Dekker, tome 2, New York, USA, 1968.

[3]- R.Blumberg, industrial extraction of phosphoric acid, Solvent extraction Reviews, 1 (1), 93-104, 1971.

[4]- R. Dumon et S.A. Heurtey, les procédés de production de l'acide phosphorique par voie humide, Information-Chimie n°172, 85-87, Décembre 1977.

[5]- **A.Mellah**, A. Silem, R.Kada, A. Boualia, Qualitative and quantitative analysis of organic matter contained in industrial phosphoric, Canadian Journal of Applied Spectroscopy, 36 (4) , 94- 97 , 1991.

[6]- A.Boualia, **A. Mellah**, T.T.Aissaoui, K. Menacer and A. Silem, Adsorption of organic matter contained in industrial H_3PO_4 onto bentonite : batch-contact time and kinetic study, Applied Clay Science, 7, 431-445, 1993.

[7]- Pierre Becker, Phosphates and phosphoric acid- Fertilizer, Science and Technology , Series-Vol 3-Marcel Dekker Inc, 1983.

[8]- L.Setti, Capacité de rétention et de filtration des terres filtrantes algériennes. Analyse des éléments majeurs contenus dans l'acide phosphorique industriel d'annaba prétraité. Mémoire d'Ingénieur , HCR/CDM, 1990.

[9]- Source Ferphos – Tebessa, site électronique, www.ferphos.dz, Fiche technique, , 2003.

[10]- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Electronic Release, Wiley-VCH, D-69451 Weinheim, Germany, 2001.

[11] I. Tsubio, S. Kasai, E. Kunugita et I. Komasa, Recovery of zinc and cadmium from coal fly ash, Journal of Chemical Engineering of Japan, 24, 15-20, 1991.

[12]- Nippon Mining Co., Ltd., Selective extraction of zinc, Japanese Patent (Kokai) 55, 148-737, 1980.

[13]- G.M. Ritcey et A.W Ashbook, Solvent extraction, Part I, Edition Elsevier, Amsterdam, 1984.

[14]- T. Sato, T. Nakamura et S. Ishikawa, Liquid-liquid extraction of zinc (II) from hydrochloric acid solutions by organophosphorus compounds and high molecular weight amines, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2(2), 201, 1984.

- [15]- V.M. Shinde et S.M. Kakad, Extraction and spectrophotometric determination of zinc (II), chrome (III) and thallium, Analyst, 118(11), 1449, 1993.
- [16]- M.L. Good and S.C Srivastawa, Liquid-liquid extraction of zinc with long chain quaternary ammonium halides, Anal. Chim.Acta, 31(6), 534-544, 1964.
- [17]- B. Pesic and T. Zhou, Ultrasonic solvent extraction of zinc (II) with kelex 100, J. Metals, 41, 42-45, 1989.
- [18]- G.V.K., Pavvade, Liquid-liquid extraction of zinc from Bayer process liquor using kelex 100 in presence of surfactants, Hydrometallurgy, 52, pp: 9-9, 1999.
- [19]- K.De Anil et K. Senasit, Solvent extraction and separation of zinc (II), cadmium (II) and aluminium (III) with tributylphosphate, Atalanta, 14(6), 629-935, 1967.
- [20]- T. Sato and K. Sato, Solvent extraction of trivalent aluminium, zinc, cadmium and thallium from hydrochloric solutions by organophosphorus compounds In : M.H.I. Baird and Vijaya (Editors), Proceeding 2nd International Conference on Separation Sciences and Technologies. Canadian Society of Chemical Engineering, Ottawa, vol 2, 567-577, 1989.
- [21]- F.J. Alguacil, Solvent extraction of cadmium (II) by LIX 973N, Hydrometallurgy, 51, pp : 97-102, 1999.
- [22]- E. Galiardi, et H.P. Woess, Metal extraction with aliphatic ketones, Anal. Chem. Act, 48(1), 107-114, 1969.
- [23]- G.P. Morie et T.R Sweet, Analysis of mixtures of Al, Zn and Cd by solvents extraction and gas chromatography, Anal. Chem. Act. 37(12), 1552-1555, 1965.
- [24]- A.K. De et M.S Rahman, Selective extraction and spectrophotometric determination of titanium(IV) with 2-Thenoyltrifluoroacetone, Anal. Chim.Act. 31(1), 81-85, (1964).
- [25]- A.T. Pinipenko, Use of diphenyldabiocarbazone (dithizone) in analysis. III- Dissociation of thallium and cadmium dithizonate and zinc dithizonate, Zhur. Anal.Khim., 5,14-20, 1974.
- [26]- T.P.Pierce et P.F. Peck, The complex of cadmium with Diphenylthiocarbazone, Anal. Chim.Act. 27, 392-395, 1975.
- [27]- G.K. Schweitzer et M.M. Anderson, the solvent extraction of cadmium with carboxylic acids, Anal. Chim. Act., 41(1), 23-88, 1968.
- [28]- G. M Ritcey and A.W Ashbrook, Solvent extraction - Principles and applications to process Metallurgy, Part II, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1979.
- [29]- E. Rodriguez de San Miguel, J.C Aguilar, J.P Bernal, M.L Ballines, M.T.J Rodriguez, J. Gyves et K. Schimmel, Hydrometallurgy, 47, 19, 1997.

[30] -D.A Boateng, D.L Ball et G.M Swinkels, Recovery of cadmium from aqueous solutions, US patent , 4, 525, 332, 1985.

[31]- D. Bauer, P. Fourre et J.L Sabot, Liquid- liquid extraction of zinc values from basic aqueous solutions, U.S patent , 4,485, 06, 1984.

[32]- D.S Flett , J. Inorg.Nucl.Chem., 37, 1967-1972, 1975.

[33]- **A.Mellah** and D.Bauer, the extraction of titanium, chromium and cadmium from phosphoric acid solutions by p-(1.1.3.3 tetramethyl butyl) phenyl phosphoric acid in kerosene diluent , Hydrometallurgy, 37, 117-121,1995.

[34]- URGN- 08/95 – Technique d'analyse par activation neuronique- Rapport technique - Unité de Recherche en Génie Nucléaire- Draria, Mars 1995.

[35]- J.P Eberhart " Méthodes physiques d'études des Minéraux et des Matériaux solides ", Ed. Doin, Paris ,1976.

[36]. A.Silem, A.Boualia and **A.Mellah**, The effect of raw and sulfonated kerosene-type diluent on the solvent extraction of uranium and co-extractable impurities from solutions .Part 2. Industrial Phosphoric acid , Hydrometallurgy, Vol 24, 11-17, 1990.

[37]-**A. Mellah**, A. Silem, A. Boualia, R. Kada. Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon: Equilibrium Study, Chemical Engineering and Processing, 31 (3), 191-194, 1992.

[38]- E. Ennaassia, Z.Qafas, K. El Kacemi and M.C. Edelahi, Simultaneous removal of Cd(II) and As (III) from phosphoric acid solutions by coprecipitation of CdS and As₂S₃ with Na₂S, Science Letters, Vol 3, N°3, 2001.

[39]- D.Mstaf , Proc.Int.Congr.Phosphorous.Comp.,2nd , 715, 1980.

[40]- H.Gorecki, Conf.Adv.in Uranium ore Proc.and. Recov. from Nonconven.Ressources, Vienna, 26-29 Sept. 641-TI-TC-491, 1983.

[41]-A. Silem , A. Boualia, R. Kada, **A. Mellah**, Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon: Batch Contact Time Study and Linear Driving Force Models, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 70 (3), 491-498, 1992.

[42]- **A.Mellah**, S. Chegrouche and L.Setti, Pretreatment of industrial phosphoric acid by algerian filter aids, International Journal of Mineral Processing, volume 41, 295-303, 1994.

[43]- A.Fevrier, Thèse de Doctorat d'Etat es-Sciences Physiques, Université de Paris 06, Octobre 1981.

- [44]- S. Chegrouche, **A. Mellah** et R. Saidj, Adsorption de certains éléments de transition contenus dans les résidus de Ghazaouet (Algérie), Premier Colloque Franco-Libanais sur les Sciences des Matériaux, Beyrouth (Liban), 1996.
- [45]- **A. Mellah** et S. Chegrouche, the removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite , Water Research, Vol 31,N°7,1733-1737, 1997.
- [46]- S. Chegrouche, **A. Mellah** and S. Telmoune, Removal of lanthanum from aqueous solutions by natural bentonite, Water Research, Vol 31, N°7, 1733-1737, 1997.
- [47]- O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, Université de limoges, France, 2003.
- [48]- C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T.Z. Obretenov and A. Gaid, Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western algeria, Analisis, 16, 292-299, 1988.
- [49]- R.E. Grim, clay mineralogy, Mc Graw Hill, New York, 2nd Edition, 596p, 1968.
- [50]- M. Thiry, N. Forette et J.M. Shimtt, Technique de diffraction X et interprétation des diagrammes, E.N.S.M, Paris,1983.
- [51]- D.J. Challal, Contribution à l'étude de quelques argiles bentonitiques d'Algérie, Thèse de Doctorat 3eme Cycle. Université d'Alger, 1977.
- [52]- M.O Corapicioglu et C.P Hung, The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon, Water Research, 29(9), 1031-1044, 1987.
- [53]- G. Mc Kay, Adsorption of dyestreffs from aqueous solutions with activated carbon, I. Equilibrium and batch contact-time studies, J. Chem. Technol.Biotechnol., 32, 759-772, 1982.
- [54]- H. Freundlich, Uber die adsorption in Lusangen, Z. Phys.Chem. 57, 385-470, 1906.
- [55]- G.Cote, extraction liquide liquide, Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés, Doc. J 2 760, 2002.
- [56]- F. Habashi, Principles of extractive Metallurgy, Vol.1, Edition Gordon & Breach, New york, 1969.
- [57]- G. M., Ritcey, E.G Joe, and A.W. Ashbrook, Trans. of the american institue of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineerings, 238,330-334,1967.
- [58]- Gs Chneidner and L. Eyring, Handbook of the physics and chemistry of rares earths, vol 3, Non-metallic compounds I. Elsevier Science publishers, Amsterdam, 1979.

- [59]**- R.G.W. Hollingsheard, Oximes and its derivatives , Butter Worths Scientific Publications, Londres, 1954.
- [60]**- F.J. Hurst, Recovery of uranium from wet-process phosphoric acid by solvent extraction, paper presented at Annual AIME Meeting, Las Vegas, Pre-print number 76-B-66, February 1976.
- [61]**- A. P. Savastin, Russian J. Inorg. Chem., 11(12), 1394, 1965.
- [62]**- S. Chegrouche and A. Kebir, Study of ammonium uranyl carbonate reextraction- crystallisation process by ammonium carbonate, Hydrometallurgy, 28, 135-147, 1992.
- [63]**- G. H Kazi and D. A Pantony.. Univ. Res. J. Scien. Ser., 73, 1975.
- [64]**- K. M. Inoue Goya and M.Tanuguchi, Extraction equilibrium and extraction kinetics of nickel from aqueous ammonium nitrate solution with versatic 10 in hexane, Hydrometallurgy, 13,155-167, 1984.
- [65]**- N.F Purnam, USAEC report AECK 2938, 1950.
- [66]**- V.I. Lakshmanan and G.J. Lawson, Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC '74, Lyon, 1169-1183, Pub.Soc.Chem.Ind., 1974.
- [67]**- A. Leveque and J. Helgorsky, The recovery of gallium from Bayer process aluminate solutions by liquid-liquid extraction, in: Process. Int. Solvent. Ext. Conf. ISEC' 77 (CIM Spec. vol 21) Can. Inst.Min. Metall., 439-442,1979.
- [68]**- G.M. Ritcey and B.H. Lucas, Extraction and separation of copper, Nickel, zinc and cobalt from ammoniacal solution using kelex 100, Presented at Annual Meeting AIME, Dallas, Feb. 1974; CIM Bull, February 1975,
- [69]**- J.S Preston. and A. C Preez, The solvent extraction of cobalt zinc, copper, calcium, magnesium, and rare earths by organophosphorus acids, Randburg, Council for Mineral Technology, Rep M 387, 1988 .
- [70]**- T.Sato, extraction of uranium and thorium from nitric acid solutions by tri-n-butyl phosphate, J.App.Chem., 28, 123-128,1965 .
- [71]**- F.J. Hurst, Recovery of uranium wet process phosphoric acid by solvent extraction, Society of Mining Engineers, AIME Transactions , Vol. 262 ,1977.
- [72]**- Zheng quingyuan and Fan Huihao, Separation of Molybdenum from Tungsten by di (2-ethylhexyl) phosphoric acid extractant, Hydrometallurgy, 16, 263-270,1986.
- [73]**- R.G Holdich and G.J Lawson,The solvent extraction of lead from chloride solutions using di (2-ethylhexyl) phosphoric acid, Hydrometallurgy, 14, 387-393,1985.

- [74]- A.W. Fletcher and D.S Flett, The separation of nickel from cobalt by solvent extraction with a carboxylic acid, presented at Annual AIME Meeting, Washington, 1969.
- [75]- S. John Preston, Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids . I - comparison of phosphoric, phosphonic and phosphinic acid systems, Hydrometallurgy, 9, 115-133, 1982.
- [76]- D.D Harbuck, J.C Judd and D.V Behunin, Cadmium solvent extraction from sulfuric acid solutions (and co-extraction of zinc and cadmium), Solvent extraction and Ion Exchange , 9 (3), 383-401, 1991.
- [77]- H.N Nachtrieb and E.R Fryxell, J. Amer. Chem. Soc., 71, 4035, 1949.
- [78]- D.S Frett, D.N Okuhara and D.R Spink , J. Inorg.Nucl. Chem., 35, 247,1973.
- [79]- J.A Partridge and R.C. Jensen, Purification of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid by precipitation of copper (II) di- (2-ethylhexyl) phosphate, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol.31, 2587-2589, 1969.
- [80]- A. Elias " Etude par RMN de la réaction de synthèse du D₂EHPA, synthèse et caractérisation d'agents extracants organophosphorés ". Mémoire de Magister , Haut Commissariat à la Recherche,1993.
- [81]- L.F Fiezer and M. Fiezer, Advanced organic chemistry, Reintroid publishing corporation, Chapman and Hall Ltd. London, 1965.
- [82]- K. Nakamota, Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley and Sons – New York (1963).
- [83]- D.F.Peppard, J.R.Ferraro and G.W.Mason, hydrogen bonding in organophosphoric acids,J. Inorg. Nucl. Chem., Vol 7, 231-244, 1958.
- [84]- I.Mihaylov and P.A. Distin, Hydrometallurgy, 37, 221-234, 1995.
- [85]- Alain Coulon, Contribution à l'étude des solutions des sels d'uranyle dans les phosphates butylique, Rapport CEA. R.2882, 1965.
- [86]- M. Attou et A. Azzouz, Mémoire bibliographique sur la synthèse, les propriétés physico-chimiques et les applications du phosphate de tri-n butyle. Rapport interne, C.E.N Alger, Février 1985.
- [87]- K. Alcock Grimley, T.V Healy., J. Kennedy and H.A.C. Mc Kay, Trans. Faraday Soc., 52,39, 1956.
- [88]- Taichi Sato, The extraction of divalent cobalt, copper, zinc and cadmium from hydrochloric acid solutions by tri-n-butylphosphate. J. Appl. Chem. Biotechnol, 22, 1233-1242, 1972.

[89]- S. Cherchari " Etude du nitrate d'uranyle par le TBP/ kérosène – Etude de l'efficacité d'un extracteur type mélangeur-décanteur ". Mémoire de Magister, Centre des Sciences et de la Technologie Nucléaire, 1978.

[90]- E. Dziwinski, G. Cote, D. Bauer and J. Szymanowski, Composition of kelex 100, kelex 100 S and kelex 108: a discussion on the role of impurities, Hydrometallurgy, 37, 243-250, 1995.

[91]- R. Rosset, D. Bauer and J. Desbarres, Labo. Pharma., 303, 833, 1980.

[92]- G.P Demopolous and P.A. Distin, Hydrometallurgy, 11, 342-349, 1983.

[93]- B.Marchon , L. Boukobza and G.Cote, Vibrational study of 8-quinolinol and 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline (kelex 100). Two representative members of an important chelating agent family, Spectrochim. Acta., 42(A), 537-542, 1986.

[94]- M.Krea and H. Khalaf, Liquid liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA-TOPO mixture, Hydrometallurgy, 58, 215-225, 2000.

[95]., A.Boualia, **A.Mellah**, and A.Silem, The effect of raw and sulfonated kerosene-type diluent on the solvent extraction of uranium and co-extractable impurities from solutions .Part 1. Uranyl nitrate solution, Hydrometallurgy, Vol 24, 1-9, 1990.

[96]- M. Kunzmann and Z. Kolarik, Extraction of zinc (II) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid from perchlorate and sulfate media, Solvent extraction and Ion Exchange, 10(1), 35-49, 1992.

[97]- N. Miralles, A.M. Sastre, M. Aguilar and M. Cox " Solvent extraction of zinc (II) by organophosphorus acids compounds from perchlorate solutions ", Solvent extraction and Ion Exchange, 10(1), pp: 51-68 (1992).

[98] I. Mihaylov and P.A Distin, Solvent extraction of zinc with D₂EHPA from acidic sulphate solutions—equilibria and complexation ", Canadian Metallurgical Quarterly, 32 (1), 21, 1993.

[99]- J. Goupy, La méthode des plans d'expériences,. Ed. Bordas, Paris, 1988.

[100]- Owen L. Davies, Plans d'expériences et d'analyses des essais industriels, Collection de l'Association Nationale de la Recherche Technique, Londres., Tome 1 1960.

[101]- W.G. Balwin, Bock E., A. Chow and H.D. Gesser, The acid extraction of zinc, Hydrometallurgy, 5,213-225, 1980.

[102]- Y. Mareus and A.S Kertes, ion exchange and solvent extraction of metal complexes, Extraction of compound formation. Wiley-Interscience A. Division of John Wiley and Sons Ltd – London, 1985.

- [103]- Taichi Sato, The extraction of Indium (III), Lanthanum (III) and Bismuth (III) from sulfuric acid solutions by di – (2-Ethylhexyl)-phosphoric acid, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 37 pp : 1485-1488, 1975.
- [104]- J.A Golding and C.D Barclay, Equilibrium characteristics for the extraction of cobalt and nickel into di(2-ethylhexyl)phosphoric acid, the Canadian Journal of Chemical Engineering , Vol.66, 970-979, 1988.
- [105]- A. Charyas and A. Nayak , Hydrometallurgy, Vol. 19, 309-312, 1988.
- [106]- Katsutoshi Inoue, Yashinari Baba and Kazuharu Yoshizuka, Solvent extraction equilibria of zinc with acidic organophosphorus compounds from aqueous solutions, Solvent extraction and ion exchange , 6 (3),381-392, 1988.
- [107]- T. Sato and K.Sato, Liquid-liquid extraction of zinc from aqueous solutions by acid organophosphorus compounds, Hydrometallurgy, 30, 367-383, 1992.
- [108]- A. Aleksandra, Mitrovic, K. Slabodan, Equilibrium and kinetics of the extraction of cadmium from sodium hydroxyde solutions with 7-Dodecentyl-8-quinolinol (Kelex 100), Collect.Cseck.Cehm.Communit, Vol.56, 1993.
- [109]- D.A Boateng D.L Ball and G. M Swinkels, Recovery of cadmium from aqueous solutions, U.S patent , 4, 525, 332 , 1985.
- [110]- P.A Reveros, Recovery of cadmium from Bayer liquors with an amidoxime resin, Hydrometallurgy, 25, 1-18, 1990.
- [111]- G. M Ritcey and B.H Lucas, Proceeding of international Solvent Extraction Conference ", ISEC' 74, Lyon, 1974, Society of Chemical Industry, London, 2437-2442, 1974.
- [112]- B. Pesic and T. Zhou, Recovering zinc and chromium with kelex 100 , J. Metals , 40, 24-26, 1988.
- [113]- G.W.Mason, I. Bilobran and D.F. Pepperd, Extraction of U (VI), Th(IV), Am(III) and Eu(III) by bis para-octylphenyl phosphoric acid in benzene diluent, J.Inorg.Nucl.Chem, Vol 40, 1807-1810, 1978.
- [114]- S.S.V. Ramakumar, O.V. Singh and S.N. Tandon, Extraction of uranium(VI) with octylphenyl acid phosphate from nitric acid solutions and its separation from some trivalent lanthanides, J. Radional. Nucl.Chem., letters 118(4), 283-289, 1987.
- [115]- D.W Breck, Zeolite molecular sieves-structure chemistry and use., Edition. Wiley Interscience, New York, 588-635, 1974.
- [116]- A. Bendjama, Etude des bentonites algériennes. Application à la décoloration des huiles, Mémoire de Magister- ENP, Alger, 1981.
- [117]- U. Hoffmann, K. Endell and D. Wilm, Kristallstruktur und guellung von montmorillonit, . Zeit F. Kristall, 86, 340-348, 1933.

- [118]- C.L. Thomas, J. Hickey and M. Stecker, Ind. Eng. Chem., 42(5), 866, 1950.
- [119]- S. Chegrouche and A. Bensmaili, Removal of gallium from aqueous solutions by bentonite activated using a factorial design, Water Research, Vol. 36, N°11, 2898-2904, 2002.
- [120]- I.J. Graham- Bryce, J. Soil. Science, 4, 188, 1963.
- [121]- F. Gonzalez, C. Pesquera, C. Blanco, I. Benito and J.A. Pajares, Structural and textural evolution under thermal treatment of natural and acid activated Al-rich and Mg-rich palygorkies, Appl. Clay. Sci., 5, 23-36, 1990.
- [122]- D. Nibou, Elaboration et caractérisation de matériaux microporeux solides,. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques- USTHB- Alger, 1999.
- [123]- A. Azzouz, D. Nibou and B.Abbad, Amination catalytique de l'octanol en phase gazeuse. Action de l'ion uranyle sur l'activité catalytique de la Faujasite Y, J. Mol. Cal., (68), 187-197, 1991.
- [124]- B. Mecer and L.L Ames, Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange. J. Wat. Control . Fed, 42, 52, 1970.
- [125]- L. C'urkovic', S'. Cerjan-stefanovic' and T. Filipa, Metal ion exchange by natural and modified zeolites, Water Research ,31, 1379, 1970.
- [126]- E. Arpad, Torma and Heli Jiang, Extraction processes for zinc and cadmium, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Vol.7, 235-258, 1991.
- [127]- Pradyumna K. Naik, L.B. Sukla and S.C Das, Aqueous SO₂ leaching studies on Nishikha manganese ore through factorial experiment, Hydrometallurgy, 54, 217-228, 2000.
- [128]- Enes Sayan and Mahmut Bayramoglu, Statistical modeling of sulfuric acid leaching of TiO₂ from red mud, Hydrometallurgy, 57,181-186, 2000.
- [129]- A. Gourdin et N. Boumahrat, Méthodes numériques appliquées, O.P.U Alger, 1991.

A N N E X E S .

7 . A n n e x e s .

7.1. Algorithme de Yates.

Dans cet algorithme, les variables doivent être rangées dans l'ordre dans des colonnes. La construction des colonnes se fait de la manière suivante :

Par exemple, dans le tableau 25 la colonne marquée (1) est la colonne "réponse" correspond aux rendements d'extraction du zinc des 08 expériences. La première entrée de la colonne (1) est la somme des deux premiers rendements (20,60 +2,50); la seconde entrée est la somme de la seconde paire (7,80 +25,30) les troisième et quatrième entrées sont respectivement les sommes des paires suivantes (65,17 + 93,89) et (72,50+95,76) . Ceci complète la demi-colonne supérieure (1). La demi-colonne inférieure est tirée de la colonne " réponse " en prenant les différences des deux mêmes paires, en soustrayant dans tous les cas la première valeur de la seconde. Nous avons ainsi pour la première entrée de la demi-colonne inférieure (2,50-20,60) pour la seconde (25,30-7,80) et pour les deux autres (93,89-65,17) et (95,76-72,50). La colonne (2) se déduit de la colonne (1) et la colonne (3) se déduit de la colonne (2), exactement de la même manière que l'on a déduit la colonne (1) de la colonne de réponse, en effectuant les sommes et les différences des valeurs prises par paires.

En tenant compte des coordonnées centrées réduites, l'équation (17) devient :

$$Y_1 = A_0 - A_1 + A_2 + A_{12} - A_3 + A_{13} + A_{23} - A_{123}$$

$$Y_2 = A_0 + A_1 - A_2 - A_{12} - A_3 + A_{13} + A_{23} - A_{123}$$

$$Y_3 = A_0 - A_1 + A_2 - A_{12} - A_3 + A_{13} - A_{23} + A_{123}$$

$$Y_4 = A_0 + A_1 + A_2 + A_{12} - A_3 - A_{13} - A_{23} - A_{123}$$

$$Y_5 = A_0 - A_1 - A_2 + A_{12} + A_3 - A_{13} - A_{23} + A_{123}$$

$$Y_6 = A_0 + A_1 - A_2 - A_{12} + A_3 + A_{13} - A_{23} + A_{123}$$

$$Y_7 = A_0 - A_1 + A_2 - A_{12} + A_3 - A_{13} + A_{23} - A_{123}$$

$$Y_8 = A_0 + A_1 + A_2 + A_{12} + A_3 + A_{13} + A_{23} + A_{123}$$

la résolution du système d'équations nous donne :

$$A_0 = 1/8 (Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7 + Y_8)$$

$$A_1 = 1/8 (-Y_1 + Y_2 - Y_3 + Y_4 - Y_5 + Y_6 - Y_7 + Y_8)$$

$$A_2 = 1/8 (-Y_1 - Y_2 + Y_3 + Y_4 - Y_5 - Y_6 + Y_7 + Y_8)$$

$$A_{12} = 1/8 (Y_{1-} - Y_{2-} - Y_{3-} + Y_{4-} + Y_{5-} - Y_{6-} - Y_{7-} + Y_{8-})$$

$$A_3 = 1/8 (-Y_{1-} - Y_{2-} - Y_{3-} - Y_{4-} + Y_{5-} + Y_{6-} + Y_{7-} + Y_{8-})$$

$$A_{13} = 1/8 (Y_{1-} - Y_{2-} + Y_{3-} - Y_{4-} - Y_{5-} + Y_{6-} - Y_{7-} + Y_{8-})$$

$$A_{23} = 1/8 (Y_{1+} + Y_{2+} - Y_{3+} - Y_{4+} - Y_{5+} - Y_{6+} + Y_{7+} + Y_{8+})$$

$$A_{123} = 1/8 (-Y_{1+} + Y_{2+} + Y_{3+} - Y_{4+} + Y_{5+} - Y_{6+} - Y_{7+} + Y_{8+})$$

Signification de A_0 : est la réponse moyenne des 08 réponses.

Signification de A_1 : si nous attribuons la valeur « 0 » à X_2 et X_3 , l'équation (17) devient :

$$Y = A_0 + A_1 X_1$$

$$Y_- = A_0 - A_1 \quad (X_1 = -1, X_2 \text{ et } X_3 = 0)$$

$$Y_+ = A_0 + A_1 \quad (X_1 = +1)$$

$$\text{D'où } A_1 = \frac{1}{2} (Y_+ - Y_-)$$

De la même manière, nous pouvons déterminer les valeurs de A_2 et A_3 .

Détermination de Y_- et Y_+ :

Y_- la moyenne des réponses au niveau inférieur (Tableau 22) est donnée par l'équation :

$$Y_- = \frac{1}{4} (Y_{1+} + Y_{3+} + Y_{5+} + Y_{7+})$$

Y_+ est la moyenne des réponses au niveau supérieur (Tableau 22) est donnée par l'équation :

$$Y_+ = \frac{1}{4} (Y_{2+} + Y_{4+} + Y_{6+} + Y_{8+})$$

a- Exemples de calculs des effets principaux et d'interactions des paramètres sur les rendements d'extraction du zinc :

- pH de la solution.

$$\text{Niveau supérieur } Y_+ = \frac{1}{4} (2,50 + 25,30 + 93,89 + 95,76) = 54,36$$

$$\text{Niveau inférieur } Y_- = \frac{1}{4} (20,60 + 7,80 + 65,17 + 72,50) = 41,52$$

- pH de la solution – Rapport O/A.

$$\text{Niveau supérieur } Y_+ = \frac{1}{4} (20,60 + 25,30 + 65,12 + 95,76) = 51,71$$

$$\text{Niveau inférieur } Y_- = \frac{1}{4} (2,50 + 7,80 + 93,89 + 72,50) = 44,17$$

- pH de la solution – Rapport O/A- Concentration en extractant.

$$\text{Niveau supérieur } Y_+ = \frac{1}{4} (2,50 + 7,80 + 65,12 + 95,76) = 42,81$$

$$\text{Niveau inférieur } Y_- = \frac{1}{4} (20,60 + 25,30 + 93,89 + 72,50) = 53,07$$

7.2. Détermination des coefficients $C_0, C_1, C_2, C_3, C_{12}, C_{23}$ et C_{13} des métaux.

a) Cas du zinc:

x_1	x_2	x_3	U_1	x_1u_1	x_2u_1	x_3u_1	$x_1x_2u_1$	$x_1x_3u_1$	$x_2x_3u_1$	u_{1mod}	Ecart
-1	-1	-1	2,15	-2,15	-2,15	-2,15	2,15	2,15	2,15	19,132	16,982
1	-1	-1	93,4	93,4	-93,4	-93,4	-93,4	-93,4	93,4	95,732	2,332
-1	1	-1	99,73	-99,73	99,73	-99,73	-99,73	99,73	-99,73	83,872	-15,858
1	1	-1	100	100	100	-100	100	-100	-100	100,312	0,312
-1	-1	1	0,3	-0,3	-0,3	0,3	0,3	-0,3	-0,3	3,432	3,132
1	-1	1	30,75	30,75	-30,75	30,75	-30,75	30,75	-30,75	58,712	27,962
-1	1	1	65,4	-65,4	65,4	65,4	-65,4	-65,4	65,4	74,292	8,892
1	1	1	75,6	75,6	75,6	75,6	75,6	75,6	75,6	69,412	-6,188
1	-1	0	71,6	71,6	-71,6	0	-71,6	0	0	77,222	5,622
-1	-1	0	0,4	-0,4	-0,4	0	0,4	0	0	11,282	10,882
0	-1	-1	91,4	0	-91,4	-91,4	0	0	91,4	57,432	-33,968
0	-1	1	65,05	0	-65,05	65,05	0	0	-65,05	31,072	-33,978
-1	0	-1	32,1	-32,1	0	-32,1	0	32,1	0	51,502	19,402
-1	0	1	15,5	-15,5	0	15,5	0	-15,5	0	38,862	23,362
-1	1	0	83,52	-83,52	83,52	0	-83,52	0	0	79,082	-4,438
0	1	-1	99,3	0	99,3	-99,3	0	0	-99,3	92,092	-7,208
0	1	1	85,49	0	85,49	85,49	0	0	85,49	71,852	-13,638
1	1	0	85,5	85,5	85,5	0	85,5	0	0	84,862	-0,638
1	0	-1	97,36	97,36	0	-97,36	0	-97,36	0	98,022	0,662
1	0	1	67,69	67,69	0	67,69	0	67,69	0	64,062	-3,628

Ecart moyen 11,9542

Précision 88%

$$C_0 = 63,112$$

$$C_1 = 17,93333333$$

$$C_2 = 18,86055556$$

$$C_3 = -11,64777778$$

$$C_{12} = -15,0375$$

$$C_{13} = -5,328333333$$

$$C_{23} = 1,525833333$$

U = rendement expérimental du zinc (%)

b) Cas du cadmium :

x_1	x_2	x_3	U_1	x_1u_1	x_2u_1	x_3u_1	$x_1x_2u_1$	$x_1x_3u_1$	$x_2x_3u_1$	u_{1mod}	Ecart
-1	-1	-1	0,75	-0,75	-0,75	-0,75	0,75	0,75	0,75	12,7422	11,9922
1	-1	-1	72,33	72,33	-72,33	-72,33	-72,33	-72,33	72,33	74,8588	2,5288
-1	1	-1	70,4	-70,4	70,4	-70,4	-70,4	70,4	-70,4	56,2922	-14,1078
1	1	-1	80,52	80,52	80,52	-80,52	80,52	-80,52	-80,52	77,4488	-3,0712
-1	-1	1	0,18	-0,18	-0,18	0,18	0,18	-0,18	-0,18	2,9822	2,8022
1	-1	1	10,45	10,45	-10,45	10,45	-10,45	10,45	-10,45	40,7388	30,2888
-1	1	1	55,33	-55,33	55,33	55,33	-55,33	-55,33	55,33	58,4122	3,0822
1	1	1	61,56	61,56	61,56	61,56	61,56	61,56	61,56	55,2088	-6,3512
1	-1	0	58,33	58,33	-58,33	0	-58,33	0	0	57,7988	-0,5312
-1	-1	0	0,12	-0,12	-0,12	0	0,12	0	0	7,8622	7,7422
0	-1	-1	73,52	0	-73,52	-73,52	0	0	73,52	43,8005	-29,7195
0	-1	1	52,33	0	-52,33	52,33	0	0	-52,33	21,8605	-30,4695
-1	0	-1	12,54	-12,54	0	-12,54	0	12,54	0	34,5172	21,9772
-1	0	1	8,33	-8,33	0	8,33	0	-8,33	0	30,6972	22,3672
-1	1	0	61,75	-61,75	61,75	0	-61,75	0	0	57,3522	-4,3978
0	1	-1	73,5	0	73,5	-73,5	0	0	-73,5	66,8705	-6,6295
0	1	1	63,45	0	63,45	63,45	0	0	63,45	56,8105	-6,6395
1	1	0	62,59	62,59	62,59	0	62,59	0	0	66,3288	3,7388
1	0	-1	70,4	70,4	0	-70,4	0	-70,4	0	76,1538	5,7538
1	0	1	58,33	58,33	0	58,33	0	58,33	0	47,9738	-10,3562

Ecart 11,22734
moyen

précision 89%

$C_0 = 47,3355$
 $C_1 = 14,72833333$
 $C_2 = 14,505$
 $C_3 = -8,00$
 $C_{12} = -10,2391667$
 $C_{13} = -6,08833333$
 $C_{23} = 3,296666667$

U = rendement expérimental du cadmium (%)

c) Cas de chrome :

x ₁	x ₂	x ₃	u ₁	x ₁ u ₁	x ₂ u ₁	x ₃ u ₁	x ₁ x ₂ u ₁	x ₁ x ₃ u ₁	x ₂ x ₃ u ₁	u _{1mod}	Ecart
-1	-1	-1	1,25	-1,25	-1,25	-1,25	1,25	1,25	1,25	16,744	15,494
1	-1	-1	82,45	82,45	-82,45	-82,45	-82,45	-82,45	82,45	85,814	3,364
-1	1	-1	85,55	-85,55	85,55	-85,55	-85,55	85,55	-85,55	70,892	-14,658
1	1	-1	91,33	91,33	91,33	-91,33	91,33	-91,33	-91,33	88,814	-2,516
-1	-1	1	0,2	-0,2	-0,2	0,2	0,2	-0,2	-0,2	3,32	3,12
1	-1	1	25,5	25,5	-25,5	25,5	-25,5	25,5	-25,5	50,53	25,03
-1	1	1	54,56	-54,56	54,56	54,56	-54,56	-54,56	54,56	62,984	8,424
1	1	1	69,5	69,5	69,5	69,5	69,5	69,5	69,5	59,046	-10,454
1	-1	0	64,6	64,6	-64,6	0	-64,6	0	0	68,172	3,572
-1	-1	0	0,2	-0,2	-0,2	0	0,2	0	0	10,032	9,832
0	-1	-1	84,54	0	-84,54	-84,54	0	0	84,54	51,279	-33,261
0	-1	1	58,52	0	-58,52	58,52	0	0	-58,52	26,925	-31,595
-1	0	-1	24,54	-24,54	0	-24,54	0	24,54	0	43,818	19,278
-1	0	1	12,52	-12,52	0	12,52	0	-12,52	0	33,152	20,632
-1	1	0	72,59	-72,59	72,59	0	-72,59	0	0	66,938	-5,652
0	1	-1	85,52	0	85,52	-85,52	0	0	-85,52	79,853	-5,667
0	1	1	70,87	0	70,87	70,87	0	0	70,87	61,015	-9,855
1	1	0	69,33	69,33	69,33	0	69,33	0	0	73,93	4,6
1	0	-1	86,33	86,33	0	-86,33	0	-86,33	0	87,314	0,984
1	0	1	55,46	55,46	0	55,46	0	55,46	0	54,788	-0,672

Ecart moyen 11,433

Précision 89%

- C₀ = 54,768
- C₁ = 16,2827778
- C₂ = 15,6661111
- C₃ = -10,7988889
- C₁₂ = -12,7866667
- C₁₃ = -5,46583333
- C₂₃ = 1,37916667

U = rendement expérimental de chrome (%)

8. Liste des figures :

Figure 1 – répartition des phosphates industriels.

Figure 2 : Extraction du cadmium par les solvants oxygénés [22] .

Figure 3 : Extraction du zinc, du cadmium et de l'aluminium par l'acétylacétone dilué dans le chloroforme [23].

Figure 4 : Extraction du cadmium par l'acétylacétone dilué dans le tétrachlorure de carbone (a) et le benzène (b) [23].

Figure 5 : Extraction du cadmium par la TTA diluée dans le chloroforme [24]

Figure 6: Influence du pH sur l'extraction du cadmium par la dithizone diluée dans le chloroforme, sans solution tampon [25]

Figure 7: Influence du pH sur l'extraction du cadmium par la dithizone diluée dans le chloroforme, avec solution tampon [26]

Figure 8 : Extraction du cadmium par les acides carboxyliques [27] ,(D étant le coefficient de distribution).

Figure 9 : Influence de la concentration du Ti, Cd et Cr sur le rendement d'extraction, [OPhPA] = 0,2 M ; [H₃PO₄]_{aq} = 7 M. [33].

Figure 10 : Influence de la concentration du Ti, Cd et Cr sur le rendement d'extraction, [OPhPA] = 0,2 M ; [H₃PO₄]_{aq} = 5 M. [33].

Figure 11 : Schéma de fabrication d'acide phosphorique par attaque sulfurique.

Figure 12 : Diagramme de Nordengren montrant que dans le procédé dihydrate une attaque à 80°C conduit à un acide phosphorique à 30% en P₂O₅. [7]

Figure 13 : Spectre d'analyse de l'acide phosphorique brut par Fluorescence X [36].

Figure 14 : Spectre CPG/SM des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique brut .

Figure 15: Diagramme de DRX de la bentonite.[45].

Figure 16 : Structure de la montmorillonite [49].

Figure 17 : Analyse de la bentonite par Infrarouge .

Figure 18 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique industriel .

Figure 19 : influence du rapport S/L sur le taux d'adsorption des matières organiques contenues dans H_3PO_4 brut .

Figure 20 : Influence de la température sur le taux d'adsorption des matières organiques contenues dans H_3PO_4 brut .

Figure 21 : Influence de la classe granulométrique sur le taux d'adsorption des matières organiques contenues dans H_3PO_4 brut .

Figure 22 : Influence de la concentration initiale sur le taux d'adsorption des matières organiques contenues dans H_3PO_4 brut .

Figure 23 : Application du modèle de Langmuir, de Freundlich et représentation des points expérimentaux de fixation des matières organiques sur la bentonite.
(conditions expérimentales : $T = 30^\circ C$, $[MO] = 251,5 \text{ mg/l}$, vitesse d'agitation = 250 trs/min, temps de contact = 24 heures)

Figure 24 : Application du modèle de Langmuir, de Freundlich et représentation des points expérimentaux de fixation des matières organiques sur la bentonite .
(conditions expérimentales : $T = 40^\circ C$, $[MO] = 251,5 \text{ mg/l}$, vitesse d'agitation = 250 trs/min, temps de contact = 24 heures).

Figure 25: Application du modèle de Langmuir, de Freundlich et représentation des points expérimentaux de fixation des matières organiques sur la bentonite .
(conditions expérimentales : $T = 50^\circ C$, $[MO] = 251,5 \text{ mg/l}$, vitesse d'agitation = 250 trs/min, temps de contact = 24 heures).

Figure 26 : Représentation des Isothermes d'équilibre de Langmuir à 30, 40 et $50^\circ C$.

Figure 27 : Représentation des Isothermes d'équilibre de Freundlich à 30, 40 et $50^\circ C$.

Figure 28 . Principe de l'extraction liquide liquide .

Figure 29 : Les différentes étapes du traitement d'un minerai par voie humide.

Figure 30 : Effets relargants de KNO_3 , NH_4NO_3 et $NaNO_3$ sur l'extraction de l'uranium par le TBP dilué dans le kérosène [65].

Figures 31 : Effets relargants de $Ca(NO_3)_2$ et $LiNO_3$ sur l'extraction de l'uranium par le TBP dilué dans le kérosène [65].

Figure 32 : Structure du complexe organométallique [80]

Figure 33 : Analyse du D_2EHPA par infrarouge.

Figure 34 : Analyse par infrarouge du kérosène traité et non traité [95]

Figure 35 : Détermination du temps d'équilibre d'extraction du Zn, Cd et Cr.

Figure 36 : Influence du rapport O_{org}/A_{aq} sur l'extraction du Zn, Cd et Cr.

Figure 37 : Influence du pH initial de la solution.

Figure 38 : Influence de la concentration en extractant.

Figure 39 : Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque $[D_2EHPA] = 0,10$ et $0,20$ M.

Figure 40 : Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque $[D_2EHPA] = 0,30$ et $0,40$ M.

Figure 41 : Variation de $\log D = f(\log D_2EHPA)$.

Figure 42: Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque $D_2EHPA] = 0,10$ M et $0,20$ M.

Figure 43 : Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque $[D_2EHPA] = 0,30$ M et $0,40$ M.

Figure 44 : Variation de $\log D$ en fonction de $\log D_2EHPA$.

Figure 45 : Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque $D_2EHPA = 0,10$ M et $0,20$ M.

Figure 46 : Détermination du nombre de protons échangés 'n' lorsque $D_2EHPA = 0,30$ M et $0,40$ M.

Figure 47 : Variation de $\log D = f(\log D_2EHPA)$.

Figure 48 : Variation de 'n' en fonction de la concentration du D_2EHPA .

Figure 49 : Influence du pH sur le rendement d'extraction ($\log D = f(\text{pH})$).

Figure 50- influence de la concentration de l'acide p-(1.1.3.3. tétraméthyle butyle) phényle phosphorique sur l'extraction du zinc.

Figure 51- influence de la concentration de l'acide p-(1.1.3.3. tétraméthyle butyle) phényle phosphorique sur l'extraction du cadmium.

Figure 52- influence de la concentration de l'acide p-(1.1.3.3. tétraméthyle butyle) phényle phosphorique sur l'extraction du chrome.

Figure 53 - Influence de la concentration de l'acide perchlorique sur le rendement de dés extraction du zinc, du cadmium et du chrome.

Figure 54 : Variation des rendements d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le kelex 100 en absence du modifiant en fonction du pH d'équilibre.

Figure 55 : Variation des rendements d'extraction du zinc, du cadmium et du chrome par le kelex 100 en présence du modifiant en fonction du pH d'équilibre.

Figure 56 : Variation des rendements d'extraction du zinc, cadmium et de chrome en fonction de la concentration du kelex 100.

Figure 57 : Extraction du zinc, du cadmium et de chrome avec le TBP à 5% en présence de NaNO_3 à 5 M.

Figure 58 : Extraction du zinc, du cadmium et de chrome avec le TBP à 10% en présence de NaNO_3 à 5 M.

Figure 59 : Extraction du zinc, cadmium et de chrome avec le TBP à 20% en présence de NaNO_3 à 5 M.

Figure 60 : Influence de la température sur l'extraction du zinc, du cadmium et de chrome par le TBP à 20%.

Figure 61 : Détermination de ΔH de la réaction du zinc et du cadmium par le TBP à 20%.

Figure 62 : Détermination de ΔH de la réaction de chrome par le TBP à 20%.

Figure 63 : Schéma d'activation chimique de la bentonite.

Figure 64 : Mécanisme d'activation de la bentonite selon l'hypothèse de Thomas et ses collaborateurs [118].

Figure 65 : Influence de la concentration de l'acide sur les oxydes SiO_2 et Al_2O_3 de la bentonite traitée.

Figure 66 : Influence de la concentration de l'acide sur les oxydes MgO et CaO de la bentonite traitée.

Figure 67 : Influence de la concentration l'acide sur les oxydes Na_2O , TiO_2 et K_2O de la bentonite traitée.

Figure 68 : Spectres d'analyse de la bentonite activée par diffraction X.

Figure 69 : Isothermes d'adsorption de la n-butylamine sur la bentonite B_1 et B_2 à 20°C

Figure 70 : Détermination de Q_0 de B_1 et B_2 par la modèle de Langmuir à 20°C .

Figure 71 : Influence du pH sur la fixation des ions de Zn, Cd et Cr.

Figure 72 : Influence de la masse sur la fixation des ions de Zn, Cd et Cr.

Figure 73 : Influence de la température sur la fixation des ions de Zn, Cd et Cr.

Figure 74 : Interaction C_{12} entre pH-masse de bentonite.

Figure 75 : Interaction C_{13} entre pH- température.

Figure 76 : Interaction C_{23} entre la masse de bentonite –température.

Figure 77 : Interaction C'_{12} entre le pH et la masse de bentonite.

Figure 78 : Interaction C'_{13} entre le pH et la température.

Figure 79 : Interaction C'_{23} entre la masse de bentonite et la température.

Figure 80 : Interaction C''_{12} entre le pH et la masse de bentonite.

Figure 81 : Interaction C''_{13} entre le pH et la température.

Figure 82 : Interaction C''_{23} entre la masse de bentonite et la température.

Figure 83 : Comparaison entre les rendements calculés par le modèle et les rendements expérimentaux.

Figure 84 : Procédé A (Prétraitement de l'acide phosphorique industriel).

Figure 85 : Procédé B (Extraction liquide-liquide du zinc, du cadmium et du chrome par les extractants : le D_2EHPA , l'OphPA, le Kelex 100 et le TBP).

Figure 86 : Procédé C (fixation du zinc, du cadmium et du chrome par une bentonite algérienne traitée chimiquement).

9. Liste des tableaux :

Tableau 1 : pureté moyenne requise pour les principales applications de l'acide phosphorique [4].

Tableau 2 : Procédés de purification de l'acide phosphorique industrialisés connus [4].

Tableau 3 : Propriétés physiques du zinc. [10]

Tableau 4 : Propriétés physiques du cadmium.[10].

Tableau 5 : Propriétés physiques du chrome.[10].

Tableau 6 : Applications industrielles des composés du chrome.

Tableau 7 : Analyse d'un échantillon représentatif de phosphates algériens prélevé sur le site de Djebel El Onk-Tébessa, par analyse par activation neutronique.

Tableau 8 : Analyse d'un échantillon représentatif de phosphates algériens prélevé sur le site de Djebel El Onk-Tébessa par fluorescence aux rayons X.

Tableau 9 : Analyse de l'acide phosphorique produit par attaque sulfurique des phosphates de Djebel El Onk –Tébessa.

Tableau 10 : Analyse de l'acide phosphorique produit par attaque sulfurique d'un échantillon représentatif de phosphates algériens de Djebel El Onk –Tébessa, par analyse par activation neutronique.

Tableau 11 : Caractéristiques physiques des acides phosphoriques produit.

Tableau 12 : Variation de la densité de l'acide phosphorique en fonction de la $[H_3PO_4]$ et de la température. [38]

Tableau 13 : Identification des substances constituant les matières organiques contenus dans l'acide phosphorique brut produit à Annaba après analyse par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse.

Tableau 14 : Caractéristiques physiques des acides phosphoriques brut et de référence .

Tableau 15 : Composition chimique, distribution granulométrique et densité de la bentonite utilisée dans l'élimination des matières organiques.

Tableau 16 : Constantes de Langmuir et Freundlich à différentes températures.

Tableau 17 : Différentes étapes du processus d'extraction liquide-liquide [28].

Tableau 18 : Composition chimique du D_2EHPA .

Tableau 19 : Propriétés physico-chimiques du TBP. [87]

Tableau 20 : Analyse du Kelex 100 par chromatographie en phase gazeuse [92, 93]

Tableau 21 : Relation entre la concentration en H_3PO_4 en fonction H_2O ajoutée.

Tableau 22 : Caractéristiques physiques du kérosène non traité [95] .

Tableau 23 : Essais programmés par le plan factoriel 2^3 .

Tableau 24 : Effets principaux et d'interaction sur les rendements d'extraction du zinc.

Tableau 25: Calculs des termes A_i pour l'extraction du zinc .

Tableau 26 : Valeurs des effets principaux et d'interaction sur les rendements d'extraction du cadmium.

Tableau 27 : Calculs des termes B_i pour l'extraction du cadmium.

Tableau 28 : Valeurs des effets principaux et d'interaction sur les rendements d'extraction du chrome.

Tableau 29 : Calculs des termes C_i pour l'extraction du chrome.

Tableau 30 : Détermination des valeurs de n.

Tableau 31 : Equations des droites de régression des figures 42 et 43.

Tableau 32 : Détermination des valeurs de n.

Tableau 33 : Comparaison entre les constantes d'extraction calculées et celles de la littérature.

Tableau 34 : Extraction du zinc, cadmium et chrome par 0,2 M d'acide p-(1.1.3.3 tétraméthyle butyle) phényle phosphorique .

Tableau 35 : Influence de la température sur la composition chimique de la bentonite.

Tableau 36 : Structure de la bentonite selon Graham-Bryce [120].

Tableau 37 : Les valeurs de Q_0 à $T = 20$ °C.

Tableau 38 : Taux d'échange de l'échantillon B_1 de la bentonite chargée de zinc, de cadmium et de chrome.

Tableau 39 : Correspondance entre les valeurs réelles et les variables centrées réduites

Tableau 40 : Résultats expérimentaux des expériences programmées selon le plan factoriel.

Tableau 41 : Estimation des effets principaux des paramètres.

Tableau 42 : Estimation des effets d'interaction des paramètres.

Tableau 43 : Résultats des rendements d'adsorption expérimentaux et calculés du zinc, du cadmium et de chrome.

Tableau 44 : Comparaison des coefficients calculés par le modèle et déterminés expérimentalement.