

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
الكيمياء الصناعية :

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement

**Effet de la force ionique sur l'extraction liquide liquide du nickel
par D2EHPA**

Présenté par :

CHETTIR AHMED ELAMINE

Devant le jury composé de :

Président : M^{eme} S.ALMI

Encadreur : M^{eme} F.GHEBGHOUB

Examineur : M^{eme} A.AIDI

Promotion Juin 2015

Dédicace

Je dédise ce modeste travail à :

*Ma chère mère , ma lune dans les nuits, mon bonheur et ma joie qui
s'est sacrifié pour me l'espoir dans la vie.*

*Celui qui a sert me donner l'espoir et le courage nécessaire pendant
mon long trajet d'étude, à vous mon chère père , je vous estime fort
ainsi qui je*

Vous aime

Mes très chères frères et sœurs

ma famille

Mes amis et a toute mes connaissances

toute la promotion de Génie procédé 2014-2015

CHETTIR AHMED ELAMINE

Remerciement

Nous remercions DIEU de nous avoir donné la force et le courage pour réaliser ce modeste travail

*Au terme du travail présenté dans ce projet , je tiens à exprimer mon profond remerciement a M^{me} **Fatima Ghebghoub** qui m'a fait l'honneur d'accepter mon encadrement et pour avoir dirigé ce travail avec une grande compétence ,patience, et de ses précieuse critique.*

Mes remerciements s'adressent également à toutes et tous qui nous ont aidé de loin ou de près, particulièrement les responsables de chimie industriel :LES DAMES síhame DJEBABRI ET NAÏLI

Je remercie respectueusement tous mes enseignoants et particulièrement M^{me} A.Aïdi et S.Almi pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant la charge de juger ce travail

Sans oublier monsieur le chef de département de chimie industrielle PR :BARKAT Djamel.

Finalement j'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce travail

CHETTIR AHMED ELAMINE

SOMMAIRE

CHAPITRE(I) : Généralités sur extraction liquide liquide

I.Introduction	1
I.1.1.Extraction.....	2
I.1.2.Solvant.....	3
I.1.3.Extractant.....	3
I.1.4.Diluant.....	3
I.2. Principe de l'extraction liquide- liquide	4
I.3.Evaluation d'une Extraction liquide- liquide.....	6
I.3.1.Coefficient de distribution.....	6
I.3.2.Rendement ou efficacité d'extraction.....	6
I.3.3.Facteur de séparation	6
I.4.Classification et mécanisme des systèmes d'extraction	6
I.4.1.Extraction par solvation.....	7
I.4.2. Extraction par échange cationique.....	7
I.4.3. Extraction par échange d'anion.....	8
I.4.4.Extraction par chélation	8
I.4.5.Synergisme et antagonisme.....	8
I.5.Paramètre qui influent sur l'extractio liquide-liquide.....	9
I.5.1.miscibilité des phases.....	9
I.5.2Effet de l'agitation	9
I.5.3.Effet de la force ionique	10
I.6.Problemes avec les extractions liquides liquides.....	10

I.7.CARACTERISTIQUES ET CONTRAINTES D'UN SYSTEME INDUSTRIEL.....	11
I.7.1.Extraction du soluté.....	11
I.7.2.Lavage.....	11
I.7.3.Récupération de composés de l'extrait	11

CHAPITRE(II) : Etude de l'extraction de nickel

II. Aperçu sur les Extractant.	14
II.1.1.Les extractants organophosphorés	14
I.1.2.Généralités	14
II.2.Revue sur le D2EHPA.....	18
II.2.1Introduction	18
II.2.2. Propriétés physico-chimiques	18
II.2.3.Comportement de D2EHPA dans les solvants	19
II.4 .NICKEL.....	20
II.4.1.Historique.....	20
II.4.2. Nickel dans la nature	20
II.4.3. propriété physiques et chimiques	20
II.5 .Aspect sécurité risques et environnement	22
II.5.1. Risque d'incendie	22
II.5.2. toxicité des solvant des déchets	22
II.6.PARTIE EXPERIMENTALE	26
II.6.1.Produits et solutions	26

II.6.2. Techniques et appareillages.....	26
II.6.3. Techniques et appareillages utilisés	26
II.6.4. Procédure analytique de l'extraction	27
II.7. DISCUSSION DES RESULTATS	28
II.7.1. Effet du pH	28
II.7.2. Effet de la concentration de l'extractant	29
II.8. Etude de l'extraction liquide liquide du nickel (II) dans le chloroforme à différente force ionique	31
II.8.1. effet de force ionique sur l'extraction de nickel	31
Conclusion Générale.....	32

LISTE DU FIGURE ET TABLEAU

LISTE DES FIGURE		
N°	Titre	Page
I.1	<i>Présentation d'une extraction liquide-liquide</i>	05
I.2	<i>Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide</i>	05
I.3	<i>Diagramme d'un procédé d'extraction liquide-liquide</i>	11
II.1	<i>Composés organiques possédant des propriétés complexantes</i>	13
II.2	<i>Structure dimère du D2EHPA</i>	18
II .3	pH-mètre de type NAHITA 903	25
II.4	spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS)	26
II.5	montage de la procédure de l'extraction	27
II.6	Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique: D2EHPA dans le chloroforme	28
II.7	Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D Phase organique D2EHPA dans le chloroforme	29
II .8	représente les variations de Log D =f(pH) à différentes force ionique (I=1,I=1/2,I=1/4)	31

LISTE DES TABLEAUS		
N°	Titre	Page
II.1	<i>Principales familles de composés organophosphorés</i>	14
II.2	<i>Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus</i>	15
II.3	<i>Classification des extractants organophosphorés</i>	16
II.4	<i>Propriétés physiques du D2EHPA</i>	17
II.5	propriété physiques et chimiques du nickel	20
II.6	programme international sur la sécurité des substaces chimiques	24

Liste du figure et tableau

Introduction générale

Introduction générale

Un procédé majeur de séparation est appelé extraction liquide-liquide ou extraction par solvant. Cette technique qui a trouvé une grande évolution et une longue application ces dernières années dans le domaine de l'hydrométallurgie et de l'environnement

L'extraction liquide liquide permet des applications industrielles importantes telles que la purification des solution concentrées, la séparation ,la récupération ,et la concentration d'element métallique .Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement .L'industrie nucliare fait un usage très efficace de l'extraction liquide-liquide dans traitement de minerais d'uranium , dans la purification de l'uranium et dans séparation uranium_plutonium –produit de fission au moment du traitement des combustibles irradiés [1]

L'acide di-(-2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est un acide phosphorique commercialement utilisé. Il a été employé couramment dans l'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification des effluents liquides contenant les divers métaux .

Dans l'extraction par solvant, le diluant est alors non seulement utilisé comme porteur de l'extractant et de complexe organométamlique extrait,mais participe aussi au processus d'extraction.

L'objectif de ce travail est d'extraire le nickel par D2EHPA

Notre travail est subdivisé en deux chapitre :

Le premier chapitre évoque les Généralités sur l'extraction liquide-liquide

On une deuxième chapitre une étude de l'extraction de nickel(II)

CHAPITRE I

Généralités sur l'extraction liquide liquide

I. Introduction

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

L'extraction liquide - liquide a connu au cours de la seconde moitié du XXème un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ses applications touchent des domaines variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie, le traitement des effluents industriels,... [1]. Elle permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (jus de lixiviation, effluents industriels, ...). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non miscibles.

I.1.1.Extraction

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation qui a connu un grand développement en particulier dans les industries nucléaires, pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques.

Elle est basée sur le principe de transfert de matière d'une ou plusieurs espèces métalliques dites « soluté » entre deux phases liquides non miscibles.

Le système comprend:

- 1- Une solution aqueuse de cations métalliques qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libre, de composés chargés ou de complexes neutres.
- 2- Une phase organique constituée par un extractant ou un extractant dissous dans un diluant. Pour réaliser cette extraction liquide-liquide deux opérations distinctes doivent être effectuées :
 - Le mélange intime de deux phases par brassage (agitation).
 - La séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée

par le temps de séparation des deux phases non miscibles. A l'équilibre, la phase aqueuse est dite « raffinat » et la phase organique « extrait ».

I.1.2.Solvant

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

I.1.3.Extractant

L'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique. Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont qu'il est[2,3] :

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

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

I.1.4.Diluant

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

les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique.

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

Echange d'anions: extractant basique.

Echange de cations: extractant acide.

Solvatation: extractant neutre.

Chélation: agent chélatant.

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

I.2. Principe de l'extraction liquide- liquide

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

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

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentrations en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

les modalités de mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres: température, concentration, pH, oxydoréduction, divers solvants; ce qui explique le grand nombre d'applications de ce procédé[4]

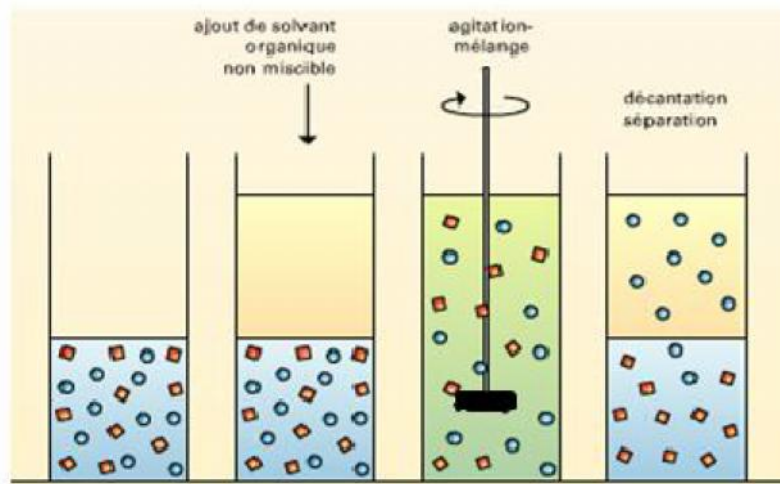


Figure.I .1: Présentation d'une extraction liquide-liquide

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées:

- 1 - Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase aqueuse (Solution d'alimentation) au solvant organique
- 2- Une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en oeuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique, etc.

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

I.3.Evaluation d'une Extraction liquide- liquide

I.3.1.Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution (D) se définit comme un paramètre expérimental. Il exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'un soluté entre les deux phases lorsque l'équilibre est réalisé à une température donnée [5]

Il est donné par la relation :

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

C_M : la concentration du métal M,

m_i et m_f : les masses initiale et finale du métal M dans la phase aqueuse

V_{aq} et V_{org} : les volumes de la phase aqueuse et organique respectivement.

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs: nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant.

I.3.2.Rendement ou efficacité d'extraction

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité ou le taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%).Le rendement d'une extraction (R%) est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume de solution aqueuse, qui est passée dans un volume de solution organique.

$$R = 100 C_{M(org)}V_{org} / [(C_{M(org)}V_{org}) + (C_{M(aq)}V_{aq})]$$

$$\text{Ou } R = 100D / [D + (V_{aq}/ V_{org})]$$

La relation entre D et R est la suivante:

$$D = R / (100 - R). V_{aq} / V_{org}$$

I.3.3.Facteur de séparation

Le facteur de séparation (α_{MN}) de deux éléments (M et N) est défini par le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions:

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N$$

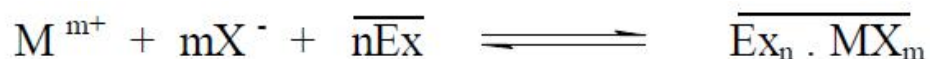
I.4.Classification et mécanisme des systèmes d'extraction

Le mode d'action d'un extractant dépend de ses propriétés chimiques et de la nature des interactions avec le métal à extraire. Il existe quatre modes d'extraction [6] :

I.4.1.Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés.

L'équilibre d'extraction s'écrit de la façon suivante :



Où

Ex : le composé organique extractant,

M^{m+} : l'ion métallique à extraire,

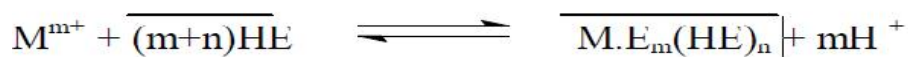
X^- : l'anion qui lui est associé,

— : phase organique.

Le coefficient stœchiométrique n de l'espèce Ex peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction en portant Log D en fonction de Log [Ex] et en gardant la concentration en métal constante.

I.4.2. Extraction par échange cationique

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



et le coefficient de distribution s'écrit:

$$\text{Log } D = \text{Log } K + (m+n) \overline{\text{Log } HE} + m \text{pH}_e$$

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

I.4.3. Extraction par échange d'anion

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce mode d'extraction intervient avec les extractants basiques, telles que les amines et les sels d'ammonium.

I.4.4.Extraction par chélation

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

L'équilibre est décrit comme suit :



I.4.5.Synergisme et antagonisme

Dans des conditions bien définies, la combinaison de deux extractants S₁ et S₂, peut conduire à une extraction de certains métaux différente de celle escomptée par simple addition arithmétique des contributions individuelles des deux extractants considérés .[7] Pour le système mixte, on obtient alors un rapport de distribution D_{M(S₁ + S₂)} tel que :

$$D_{M(S_1 + S_2)} = D_{M(S_1)} + D_{M(S_2)} + \quad D_{M(S_1 + S_2)} \text{ où}$$

D_{M(S₁)} et D_{M(S₂)} représentent respectivement les coefficients de distribution de M que produiraient les actions individuelles de S₁ et S₂ au sein du mélange S₁ + S₂, en l'absence de toute interaction spécifique due à la présence conjointe de S₁ et S₂ (formation de nouveaux complexes, réactions entre S₁ et S₂, formation d'associations ou de structures nouvelles, etc.). Si la valeur de D_{M(S₁ + S₂)} est positive, ce qui traduit une extraction plus forte, on dit qu'il y a synergisme. Par contre, si la valeur de D_{M(S₁ + S₂)} est négative, ce qui correspond à une extraction moins efficace, on dit qu'il y a antagonisme.

Le coefficient de synergisme a été défini par Taube et coll. [8]:

$$SC = \log \frac{D_{M(S_1 + S_2)}}{D_{M(S_1)} + D_{M(S_2)}}$$

SC représente l'écart à l'additivité du phénomène d'extraction.

Lorsque

- $SC > 0$ on a synergisme.

- $SC < 0$ on a antagonisme.

Tous les types de mélanges peuvent être envisagés afin d'obtenir un synergisme. Ainsi Healy [9], s'appuyant sur les trois grandes classes d'extractants (acide, neutre, anionique), a établi une liste comprenant 6 couples d'extractants susceptibles d'engendrer un synergisme. Cependant, sa classification peut être simplifiée, étant donné que la majorité des systèmes extractifs comprennent un extractant acide permettant de neutraliser l'espèce à extraire et un extractant solvant, permettant de déplacer l'eau coordonnée au complexe neutre afin de le rendre plus hydrophobe.

Choppin et coll. [10] expliquent que le facteur principal dans le phénomène de synergisme est l'augmentation du caractère hydrophobe du complexe métallique extrait par ajout d'un additif.

I.5.Paramètre qui influent sur l'extraction liquide-liquide[11] :

I.5.1.miscibilité des phases

La littérature nous fournit un certains nombre des données relative au domaine de miscibilité des mélanges binaires ,ternaires et quaternaires mais celle-ci sont souvent fragmentaires et donc insuffisante face à un problème concret.

Dans le domaine de l'hydrométallurgie , la phase d'alimentation est toujours aqueuse tandis que solvant d'extraction est toujours de nature organique. Pour des raisons économiques , il n'est pratiquement jamais permis de modifier la phase aqueuse ; par suit le travail des chimistes est essentiellement axé sur la formulation de la phase organique. Des nombreux diluant organique sont peu solubles dans l'eau et inversement l'eau y est peu solubles, et peuvent donc être utilisés comme constituants de base d'un solvant d'extraction .

I.5.2Effet de l'agitation [12]

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution dans des appareils destinés à mélanger le deux phase (ampoules ,colonnes ,mélangeur). La séparation des phase s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifuge .

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

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

La séparation ou décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes : le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre. Les émulsions stables, c'est-à-dire qui ne présentent pas de phénomène de coalescence sont à proscrire.

La décantation sera d'autant plus rapide que l'on utilisera des liquides ayant des tensions superficielles élevées. Ne donnant pas des gouttes trop petites (ordre du mm), dans une phase continue de faible viscosité. Des masses volumiques suffisamment éloignées favorisent l'opération.

I.5.3. Effet de la force ionique [12, 13]

Des études systématiques ont montré que lorsqu'on ajoute un électrolyte à un système à l'équilibre, l'effet observé est indépendant de la nature chimique de l'électrolyte mais dépend d'une propriété de la solution appelée la force ionique.

Cette quantité est définie comme suit :

$$\mu = 1/2([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + [C]Z_C^2) + \dots$$

[A], [B], [C], ... représentent les concentrations molaires des divers ions A, B, C... et Z_A, Z_B, Z_C , ... sont leurs charges.

Sole et coll. ont étudié l'effet de la force ionique par ajout de sulfate de sodium dans la phase aqueuse. Pour le Cyanex 272, une augmentation de $1.0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ déplace le pH d'extraction d'une unité de pH basiques.

De plus, l'ion sodium est connu pour être extrait dans la phase organique et y exister sous forme de paires d'ions, qui vont alors former des agrégats avec l'extractant. En effet, Bauer et coll. ont démontré l'existence en phase organique des espèces Na^+HL_2^- (ou Na^+L^- (HL)), Na^+A^- et (Na^+L^-) . De plus, ils ont montré que lorsque la concentration du sodium est supérieure à celle de l'extractant, l'espèce prédominante en phase organique est (NaL) et la concentration de dimère acide $(\text{HL})_2$ est négligeable.

I.6. Problèmes avec les extractions liquides liquides [14] :

- Dissolution d'une phase dans l'autre.

- Saturation d'un soluté dans une phase.
- Reaction d'un soluté avec une phase

Pour éviter ses problemes il nous faut donc de travailler avec faibles concentrations et de maintenir des condition ideales de pH .

I.7.CARACTERISTIQUES ET CONTRAINTES D'UN SYSTEME INDUSTRIEL

L'extraction liquide-liquide assure généralement au moins l'une des trois fonctions

Suivantes :

- ✚ Séparation en deux groupes des solutés initialement présents dans un mélange
- ✚ Concentration d'un soluté particulier.
- ✚ Purification poussée d'un composé chimique donné

Industriellement, selon l'application envisagée, l'une de ces trois fonctions est déterminante. La mise en oeuvre généralement la plus économique à l'échelle industrielle consiste à réaliser une extraction méthodique à contre-courant selon le schéma de principe de la Figure I. 3 ; chacune des étapes comprenant plusieurs étages théoriques, et chacun des flux circulant en continu [10]. Les étapes principales d'un système typique d'extraction sont les suivantes:

I.7.1.Extraction du soluté

contenu dans la phase d'alimentation à l'aide d'un solvant approprié. En hydrométallurgie, la phase d'alimentation est systématiquement une solution aqueuse tandis que le solvant d'extraction est de nature organique. Par contre, en pétrochimie, la phase d'alimentation et le solvant d'extraction sont généralement tous les deux de nature organique. Enfin, dans le domaine des biotechnologies, on met souvent en œuvre deux phases de nature essentiellement aqueuse.

I.7.2.Lavage

du solvant chargé de soluté. Cette opération permet de désextraire sélectivement certaines impuretés partiellement extractibles et donc d'améliorer la sélectivité du procédé.

I.7.3.Récupération des composés de l'extrait

(solvant et soluté purs). En hydrométallurgie, cette opération est souvent réalisée par une nouvelle extraction liquide-liquide, avec une solution aqueuse contenant un réactif chimique permettant la désextraction du soluté et le recyclage du solvant avec l'extractant. Le

soluté, de nouveau présent dans une phase aqueuse, est finalement récupéré par précipitation chimique ou électrodéposition. En chimie organique, le solvant est le plus souvent séparé par distillation ou évaporation.

Ce solvant régénéré est recyclé vers l'extraction, mais transite au préalable par une unité de reconditionnement qui le ramène aux spécifications physico-chimiques optimales avant la réutilisation.

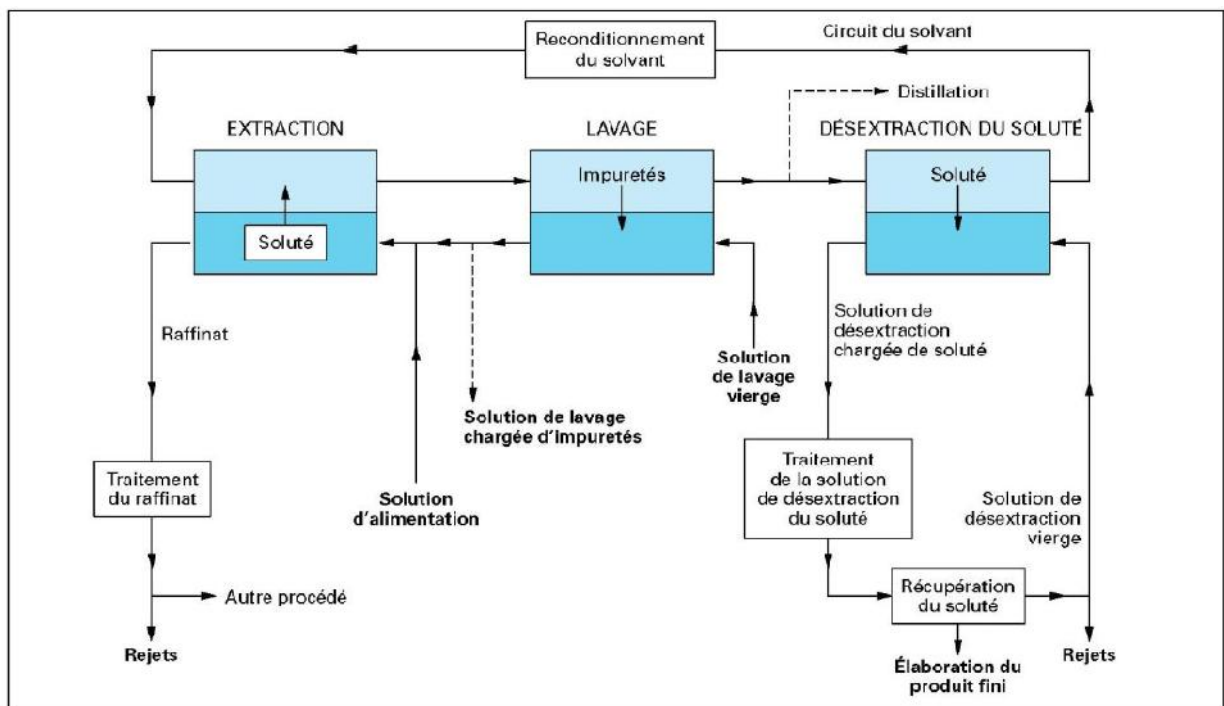


Figure 1.3: Diagramme d'un procédé d'extraction liquide-liquide

Un bon procédé industriel exige une installation économique, fiable, compacte et efficace. Pour satisfaire à ces exigences, le solvant idéal devra présenter plusieurs des propriétés suivantes (lorsque toutes ces propriétés ne peuvent pas être réunies, il faut choisir le meilleur compromis du point de vue économique) [15]:

une **forte capacité d'extraction** pour les solutés recherchés, associée à des valeurs élevées des rapports de distribution D (en hydrométallurgie, on travaille de préférence avec des valeurs de D de 5 à 50, mais des valeurs voisines de 1 restent encore exploitables si la sélectivité est grande);

une **grande sélectivité** de l'extraction du soluté A vis-à-vis d'un autre soluté B, caractérisée par le facteur de séparation

des **caractéristiques physico-chimiques** permettant une récupération facile: soit du soluté: désextraction par changement de pH, précipitation ou cristallisation d'un sel métallique .

CHAPITRE II

ETUDE SUR L'EXTRACTION DE NICKEL

II. les Extractant

Dans la technologie de l'extraction liquide-liquide, l'extractant joue un rôle caractéristique pour la séparation des ions métalliques. Le choix approprié de l'extractant décide du succès du procédé d'extraction. Plusieurs extractants ont été développés et leurs propriétés d'extraction ont été évaluées pour différents ions métalliques.

Dans ce présent travail, notre choix s'est porté sur deux type d'agent extractant, afin de tester leurs efficacités d'extraction vis-à-vis de ion métallique Ni

II.1.1. Les extractants organophosphorés

I.1.2. Généralités

Les composés organophosphorés sont utilisés dans de nombreux domaines (produits de départ à de nombreuses synthèses organiques (sels de phosphonium, réactifs de Wittig-Horner [16], insecticides [17], catalyseurs [18], antiviraux [19], additifs dans les carburants (essences), stabilisateurs, agents plastifiants, ...). Ils sont tout particulièrement utilisés dans les domaines des complexants ou extractants d'ions métalliques [20].

Dans ce dernier domaine, les fonctions qui possèdent de bonnes propriétés complexantes sont présentées dans la Figure II. 1 suivante:

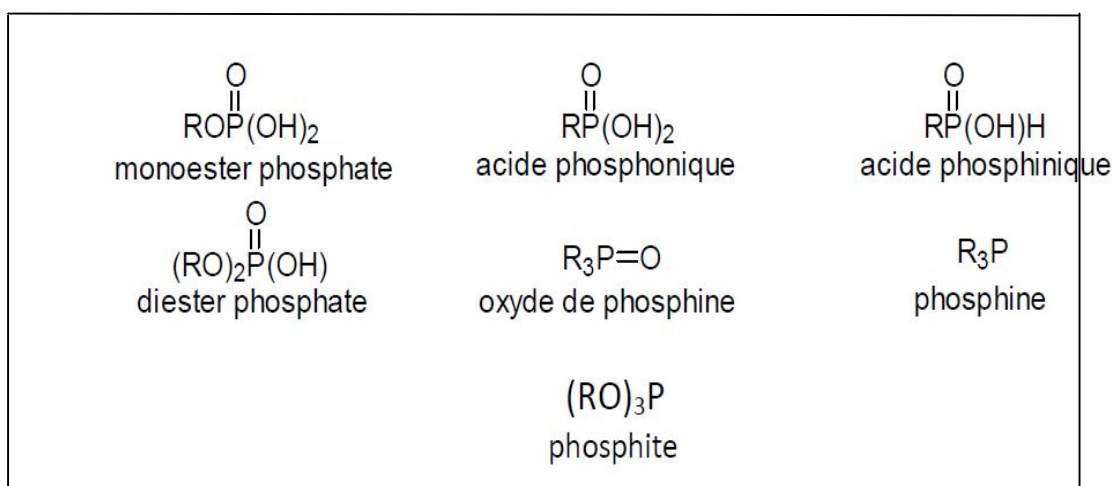


Figure II.1: Composés organiques possédant des propriétés complexantes

Parmi ces dérivés, les trois premières fonctions sont hydrophiles. Celles-ci entraînent une solubilité importante en phase aqueuse, tandis que les fonctions phosphines, oxyde de phosphine, phosphites et ester phosphoriques sont nettement moins hydrophiles.

Dans le but d'élaborer des molécules complexantes, il est important en plus des fonction sphosphorées d'introduire dans le ligand des hétéroatomes qui interviennent également au niveau de la complexation (N, O, S...) [21].

L'American Chemical Society et la Royal Chemical Society de Londres ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (Tableau II.1). Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle (Tableau II .2).

Nomenclature	Acides correspondants
Phosphine	H ₃ P
Oxyde de phosphine	H ₃ PO
Phosphorane	H ₅ P
Acide phosphoreux	P(OH) ₃
Acide phosphineux	PH ₂ (OH)
Acide phosphonique	H(OH) ₂ PO
Acide phosphinique	H ₂ (OH)PO
Acide phosphorique	(OH) ₃ PO
Pyrophosphate	(H ₂ PO) ₂ (O)

Tableau II.1: Principales familles de composés organophosphorés.

Composé	Formule générale	Exemple
Phosphines	PR_3	Tributylphosphine
Phosphites	$P(RO)_3$	Triéthylphosphite
Phosponites	$PR(OR)_2$	Ethyl-diméthyl- phosponite

Tableau II.2: Nomenclature des composés organophosphorés trivalents les plus répandus.

Les progrès énormes réalisés dans la synthèse de composés organophosphorés sont dus à l'importance de leurs applications à l'échelle industrielle, notamment dans les procédés d'extraction liquide-liquide.

Ces extractants sont caractérisés par leur centre actif, lequel est formé d'un atome de phosphore lié par une double liaison à un atome d'oxygène auquel est incorporée une partie organique ramifiée par des groupements alkyles ou aryles [22].

Les agents extractants organophosphorés les plus utilisés à l'échelle industrielle sont classés comme suit (Tableau II. 3)

Classe	Nom chimique	Abréviation	Utilisation
Extractants solvatants	Tributylphosphate	TBP	U, Zn/Hf, Fe, Terre rare, Thallium
1-Ester phosphorique	Di-butyl butyl Phosphonate	DBBP	
2-Ester phosphonique			
Extractants acides	-Acide di-(2-ethyl hexyl) phosphorique	D2EHPA	Uranium avec H3PO4
1-Acides phosphoriques	-Acide di-p-octyl phenyl phosphorique	O.P.P.A	
	-Acide mono-2-ethyl hexyl phosphorique	M2EHPA	
2-Acides phosphoniques	-Acide 2-ethyl hexylphosphonique	PC-88A	
	-mono-2-ethyl hexyl ester phosphonique	SME418(RD57)	Co/Ni,Zn,Be,Cu,In, GeTerre rare,V
	-Acide dodécylhydroxydiphosphonique	7)	
	-Acide diaminododecyltetraméthyltétra Phosphonique	DHDPA	Co/Ni, Terre rare, Zn,Ag,Ge,Mo,Nb, Ti
3-Acides phosphiniques	-Acide di-2,4 ,4-triméthyl penthyl phosphinique	DADTMTPA	Mn, Cu, Zn
	-Acide di-éthyl hexyl Phosphinique	Cyanex P-229	Co/Ni, Terre rare

Tableau II.3: Classification des extractants organophosphorés [23].

II.2.Revue sur le D2EHPA**II.2.1Introduction**

Les acides phosphoriques sont utilisés pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels que l'uranium, les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [20, 21]. En 1955, le D2EHPA a été utilisé comme premier extractant de l'uranium à partir de ses minerais [22].

II.2.2. Propriétés physico-chimiques

L'acide di(2-éthylhexyl) phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore. Le Tableau I. 4 résume quelques propriétés physiques de cet acide [20-21].

Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire (g/mole)	322,43
Masse volumique (g/ml) à 25°C	0,976-0,977
Indice de réfraction à 25°C	1,4418
pKa (Ka : constante d'acidité)	1,72
Constante de dimérisation (Kd)	$5,01 \cdot 10^4$
Viscosité dynamique (poise) à 20°C	0,56
Température d'ébullition (°C) à 0,015 torr	155
Point flash (°C) (méthode à capsule ouverte)	171
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas) à 20°C	0,01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA (% mas) à 20°C	2,4

Tableau II. 4: Propriétés physiques du D2EHPA

Le D2EHPA est connu comme produit dangereux car il cause de très graves brûlures de la peau et des muqueuses. C'est un agent très stable à des températures relativement basses ($\geq 60^\circ\text{C}$). Il peut être utilisé ainsi pendant plusieurs mois dans des opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition.

II.2.3. Comportement de D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [24, 25]. Dans les solvants non polaires le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère selon la structure suivante (Figure II.2).

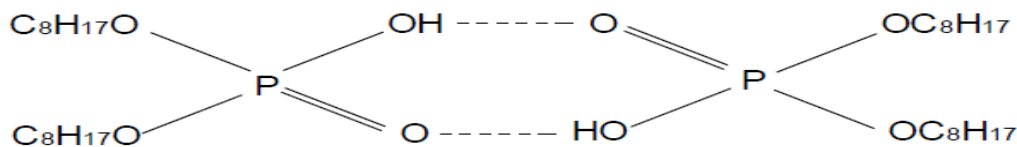


Figure II.2: Structure dimère du D2EHPA [26]

Dans les solvants polaires, tels les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du D2EHPA s'opposent à l'association des molécules de ce dernier, se trouvant alors sous forme de monomère. Par ailleurs, le D2EHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu aqueux; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [24].

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En général, la solubilité du D2EHPA diminue avec une importante augmentation de la concentration des sels et croit avec l'augmentation de la température [27].

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles-ci [16].

II.4 .NICKEL

II.4.1.Historique

Le nickel est connu de l'homme depuis des millénaires. Les hommes préhistorique se servant déjà du nickel contenu dans les météorites pour réaliser des objets usuels . Il a été ensuite utilisé pour la fabrication de pièces de monnaie au début de notre ère (sous forme de cupronickel). Longtemps confondu avec l'oxyde de cuivre ,il n'a été réellement identifié et isolé qu'en 1751 par le chimiste suédois Alex Cronstedt

Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865,date ou les français Garnier et Heurtaux découvrent les ressources minières de la nouvelle Calédonie [28]. Le territoire possédant à lui tout seul environ 30% des réserves mondiales d'autres gisements importants sont exploités en russie , dans la region de Norilsk [29]

L'utilisation du nickel dans les aciers utilisés pour les blindages lors de la Seconde Guerre mondial a pu entrainer chez les divers belligérants des restrictions dans son utilisation dans les pieces de monnaie [30]

II.4.2. Nickel dans la nature

Il se trouve dans la nature en tant que cinq isotopes stables . Nickel-58 est la forme la plus répandue ,comportant environ deux-tiers du nickel normal .les quatre autres isotapes stables et leur abondance relative sont nickel-60 (26%) nickel-61 (1.1%) nickel-62 (0.9%) [31] .

II.4.3. propriété physiques et chimiques

le nickel métallique est un métal blanc dur , brillant ,argenté qui sous sa forme en bloc , est résistant à l'attaque par l'air et l'eau aux températures ordinaires . Cependant le nickel en poudre est reactif en air et peut spontanément mettre à feu [32]

l'utilisation du nickel dans les aciers utilises pour les blindages lors de la seconde Geurre mondiale a pu entrainer chez les divers belligérants des restrictions dans son utilisation dans les pièce de monnaie [33]

le nickel a des propriétés métalliques typiques ; il peut être aisément roulé ,dessiné dans le fil , être forgé ,et poli . C'est également ferromagnétique et un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité .le nickel est placé après hydrogène de la série électrochimique et

déplace lentement des ions d'hydrogène des acides chlorhydriques et sulfuriques dilués . Il réagit plus rapidement avec l'acide nitrique . le nickel est de haut résistance pour attaquer par les alcalis forts . L'oxyde noir de nickel rapporte aisément des sels de nickel en présence des acides [34]

le nickel est un métal de transition dans la groupe VIII de la table périodique après fer et cobalt . Sa couche extrême des électrons a une configuration $4s^23d^8$. Tandis que le nickel peut exister dans des états d'oxydation -1,0,+2,+3 et +4, son seulement état d'oxydation important est nickel(+2) dans des condition environnementales normales [35] . le **tableau .II.5**

Propriétés	
Poids moléculaire	58.69 g /mole
Couleur	Argenté
Etat physique	Solide
Point de fusion	1455°C
Point d'ébullition	2730 °C
Densité	8.91g/cm ³
Solubilité dans l'eau	1.13 mg/l en 37°C
Pression de vapeur	1mmHg en 1.810°C
Odeur	Inodore

Tableau .II.5 : propriété physiques et chimiques du nickel

II.5 .Aspect sécurité risques et environnement :

II.5.1. Risque d'incendie :

On peut considérer que les risques d'incendie liés à la production de nickel sont pratiquement inexistantes . En effet , les principaux produits utilisés sont très peu inflammables

Le nickel, le nitrate de nickel ainsi que tous les composés minéraux courant du nickel sont extrêmement peu inflammables. Il faut néanmoins noter l'existence de forme pyrophorique du nickel en poudre qui ,au contact d'un matériau combusible ,il peut provoquer un feu ou un accroître l'intensité [36]

II.5.2. toxicité des solvant des déchets :**a) – L'homme au travail :**

➤ Toxicité par ingestion orale :

L'ingestion de nickel ou des ses composés en quantité importante ne peut-être qu'exceptionnelle et n'a fait l'objet que de quelques cas recensés dans l'industrie. Elle n'a jamais eu de conséquences graves . les quantités nécessaires pour atteindre la dose létale sont si mportantes que nickel et ses composes ne sont pas considérés comme très toxiques.

Les composés solubles dans l'eau (le nickel : sulfates,chlorures,nitrates) sont les formes les plus actives, les composés insolubles (carbonates ,hydroxydes, oxydes, sulfures) peuvent être considérés ,de ce point de vue.

➤ Toxicité par contact cutané-Allergie de contactet respiratoire :

L'élément nickel est un sensibilisant reconnu au regard de l'allergie de contact. Le risque d'allergie, de contact (eczéma des mains.....)peut être observé dans des ateliers ou sont manipulés sans précaution des sels solubles de nickel.

➤ Toxicité par inhalation :

Toxicité aigue : Il n'existe qu'un composé de nickel, le nickel carbonyle connu pour sa toxicité aigue .C'est un gaz pour lequel la dose létal est relativement faible ,mais dont la stabilité dans les condition ambiantes est également extrêmement faible, ce qui limite considérablement le risque. Le nickel carbonyle est formé a basse température en condition réductrices ; il est industriellement utilisé dans trois usines dans le monde comme intermédiaire de la purification de nickel(2usines INCO,1en Russie).

✓ Toxicité à long terme : voici les principales conclusion d'un rapport publie en 1990 par le <<Comité International sur la cancérogénèse du nickel chez l'homme >> :

- ✚ Les excès de cancers ne sont rencontrés que dans le cadre de certaines séquences de procédés de raffinage du nickel procédées aujourd'hui obsolètes ,
- ✚ Les excès de cancers sont liés a l'exposition aux formes solubles, pas aux formes métallique,

Les a excès de cancers ne sont observés que pour des concentration supérieures à 10mg /m³ de nickel sous forme peu soluble et à 1mg/m³ de nickel sous forme soluble

b) -le consommateur

➤ Allergie de contact :

Le seul risque que peut présenter le nickel pour les consommateurs est l'apparition d'allergie résultant d'une exposition cutanée directe et prolongée . Ces conditions peuvent se rencontrer dans la vie courante lors de l'usage de bijoux fantaisie (essentiellement des boucles d'oreille), de certains de montres ou de rivets de jeans[39]

c)- Environnement :

pour l'eau, les procédés hydro métallurgiques ont un impact environnemental non négligeable à prendre en compte . Les installations classées ;leur rejets sont donc soumis à autorisation et contrôlés régulièrement .

Ainsi ,la production de nickel faisant intervenir des solutions acides de chlorure ferrique ,la présence d'une installation traitement d'eau est obligatoire pour éliminer les métaux en solution avant le rejet dans le milieu naturel.

Une neutralisation des effluent étant nécessaire ,les rejets de sels sous forme de chlorures ou de sulfates seront importants. De nombreuses techniques de traitement des eaux ont été mises au point et des rejets <<zéro>> sont parfois atteints.

Généralement ,le volume de déchet généré est important. Du fait qu'il contiennent des métaux , ces déchets sont considérés nocifs pour l'environnement doivent être envoyés en centre d'enfouissement technique ou stockés sur le site dans des bassins ou des alvéoles étanches [37].

II.5.3. Classification[40] :

Composées	Indication de danger	Phrases de risque	Conseil de prudence
Nickel	Nocif	-Effet cancérigène suspecté preuves insuffisantes ; -Peut entraîner une sensibilisation par contact avec peau	-Conserver hors de portée des enfants ; -Ne pas respirer les poussières ; -Porter un vêtement de protection approprié ;
Nickel tétracarbonyle	-Facilement inflammable -Très toxique -Dangereux pour l'environnement	- risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant -facilement inflammable -Très toxique par inhalation -effet cancérigène suspecté : Preuves insuffisantes	-En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette) ; -éviter l'exposition ,se procurer des instructions spéciales, avant l'utilisation -éviter le rejet dans l'environnement .
Oxyde de nickel	toxique	-Peut provoquer le cancer par inhalation -Provoque des brûlures -Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique	-éviter l'exposition ,se procurer des instructions spéciales avant l'utilisations spéciales avant l'utilisation ; -éliminer le produit et son récipient comme un déchet dangereux ; -éviter le rejet dans l'environnement consulter les instructions spéciales

Tableau .II.6 : programme international sur la sécurité des substances chimiques

II.6.PARTIE EXPERIMENTALE

II.6.1.Produits et solutions

La solution de nickel a été préparée à partir de sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et perchlorate de sodium ($\text{Na}(\text{ClO}_4)$) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.

- L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par Fluka, de pureté >97%, utilisé sans purification

- Le diluant organique, chloroforme, avec solution aqueuse ne contenant pas le NICKEL.

II.6.2.Techniques et appareillages

Les titrages pH-métriques sont effectués à l'aide d'un pH-mètre de type NAHITA 903 avec une électrode de verre combinée, qui a été normalisée en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7.



Figure II.3 : pH-mètre de type NAHITA 903

II.6.3.Techniques et appareillages utilisés

Le dosage du nickel dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).

les spectres électroniques en solution ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Shimadzo, en utilisant des cuves en ver de 1cm d'épaisseur



Figure II.4 : spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).

II.6.4.Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 25 ml d'une solution aqueuse contenant le $\text{Ni}(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}(\text{ClO}_4)$ a agité avec 25 ml de solvant organique contenant 0.01 ,0.02, 0.04M de D2EHPAL'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.5 M de différentes (1 et 1/2 et 1/4) force ionique dans le système. Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du Nickel au pH considéré.

La concentration de cuivre dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de cuivre dans la phase aqueuse avant et après extraction. Le Nickel absorbe à une $\lambda_{\text{max}}=720\text{nm}$.



Figure II.5 : montage de la procédure de l'extraction

II.7.DISCUSSION DES RESULTATS

II.7.1.Effet du pH

Une étude de la variation de Log D en fonction du pH à $[HL]$ constant a été effectuée dans le chloroforme

Nous avons représenté sur le figure (II6) les courbes d'extraction $\text{Log } D = f(\text{pH})$ à 25°C du nickel(II) à partir du milieu perchlorate (force ionique $I=1$), pour diverses concentrations de D2EHPA dans chloroforme.

Dans ce cas, on constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du nickel(II) augmente.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 1, donc $n = 1$. Ceci indique qu'un proton est échangé entre le cation métallique et l'extractant.

Tableau II.1 : $[C] = 0.02 \text{ M}$

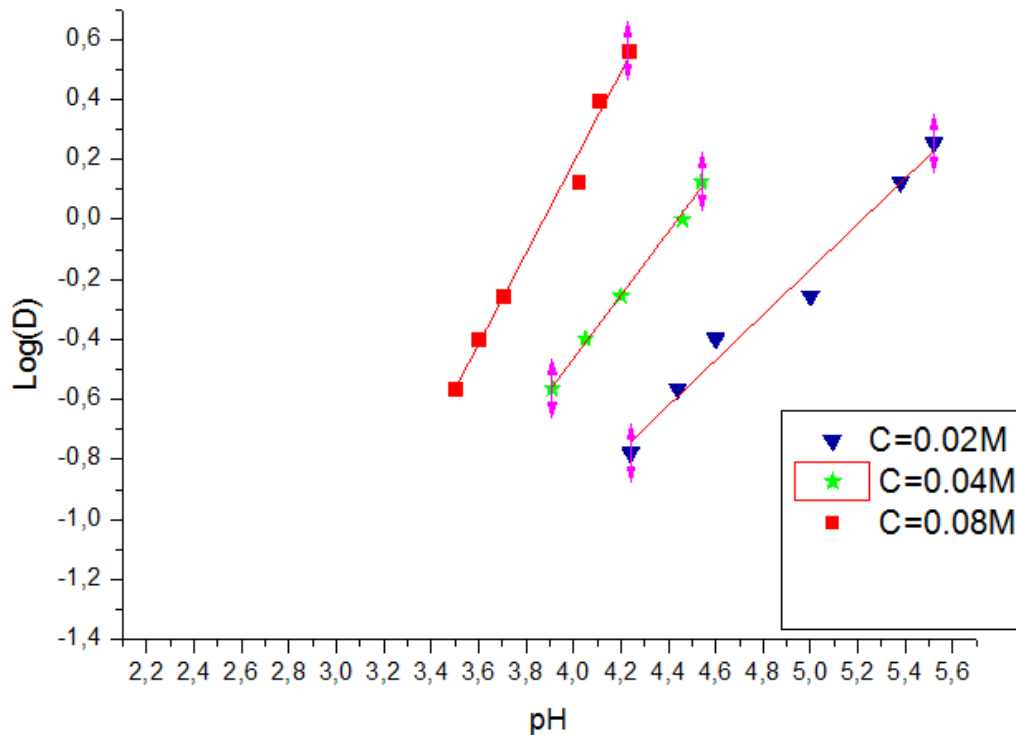
Ph	4.24	4.44	4.6	4.79	5.25	5.38
Log(D)	-0,7781	-0,5642	-0,5642	-0,2552	0,124938	0,2552

Tableau II.2 : $[C]= 0.04\text{M}$

Ph	3.91	4.05	4.2	4.46	4.54
Log(D)	-0,56427	-0,3979	-0,255	-1,44E-16	0,124938

Tableau II.3 : $[C]=0.08M$

pH	3.5	3.6	3.70	4.02	4.11	4.23
Log(D)	-0,5642	-0,397	-0,255	0,12493	0,3979	0,5642

**Figure II.6:** Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique: D2EHPA dans le chloroforme**II.7.2.Effet de la concentration de l'extractant**

L'étude de la variation de $\log D = f(\log[(HL)_2]_{org})$ a été réalisée à $pH = 4.2$, $pH = 4.8$, les résultats sont rassemblés dans les tableaux (II .4,II .5)

Tableau II.4 : pour $pH = 4.2$

$[HL]_{org}$ mol/l	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
$\text{Log}[HL]_{2\ org}$	2	-1.69897	-1.39794
Log D	-0.78	-0.25	0.28

Tableau II .5: pour pH =4.2

$[HL]_{org}$ mol/l	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
$\text{Log}[HL]_{2\ org}$	2	-1.69897	-1.39794
Log D	-0,78	-0,25	

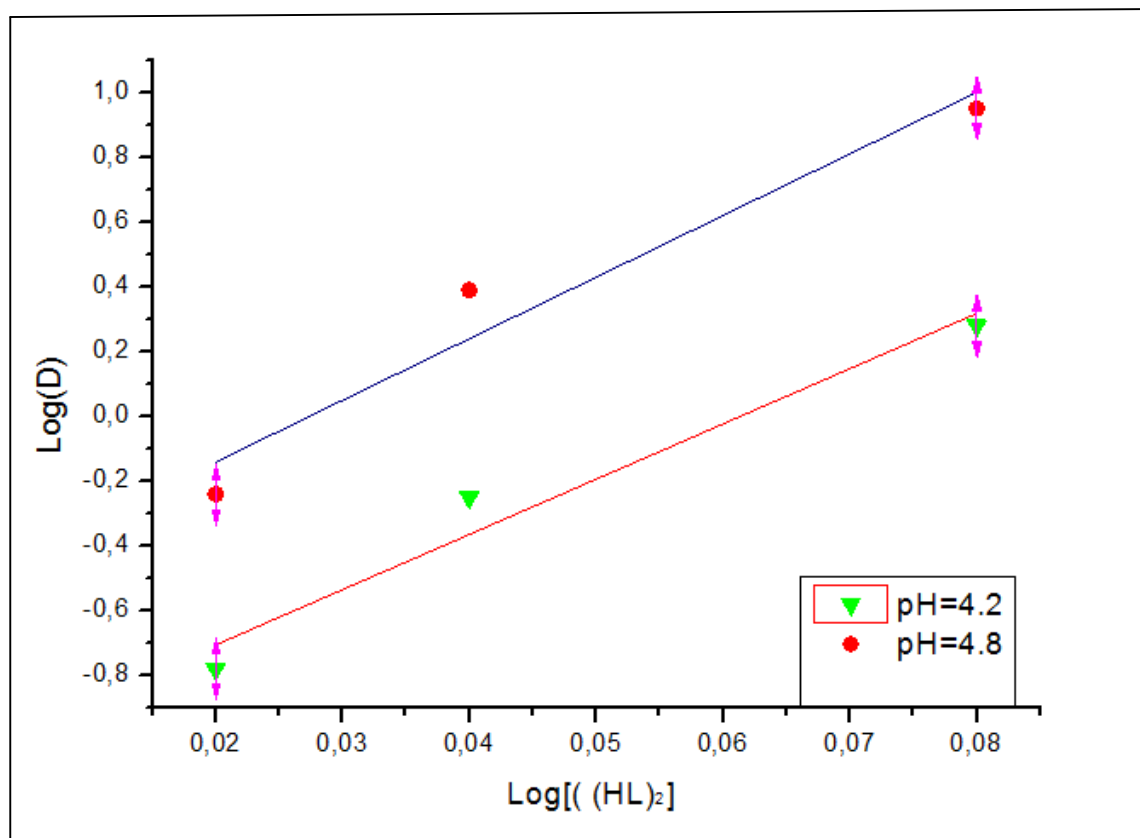


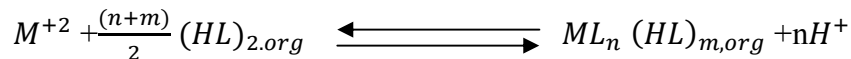
Figure II.7 : Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D Phase organique D2EHPA dans le chloroforme

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc $m=2$, ceci confirme que deux espèces dimériques de D2EHPA participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stoechiométrie $NiL_2 2HL$. Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du nickel(II) en milieu perchlorate et nitrate par le D2EHPA dans chloroforme [38 .39]

Le D2EHPA existe dans les solvants non polaires sous forme dimérique, la concentration initiale du D2EHPA est donc:

$$[(\overline{HL})]_2 = 0.5 (C_{HL} - [(\overline{HL})] - [HL] - [L^-]) \approx 0.5 C_{HL}$$

L'équilibre global de l'extraction peut être formulé comme suit:



De constante d'équilibre d'extraction $\text{Log } K_{\text{ex1}}$ calculée à partir de la relation suivant :

$$\text{Log } D = \text{Log } k_{\text{ex1}} + \frac{(n+m)}{2} \text{Log}[(\overline{HL})_2] + n \text{pH}$$

L'écriture d'un tel équilibre jointe aux résultats acquis lors de l'étude de l'influence du pH sur l'extraction du nickel(II) indique qu'il s'agit en réalité de l'extraction d'une espèce organométallique constituée par un ion nickel(II) central entouré par deux molécules d'extractant qui sont liés à quatre atomes d'oxygène des deux anions de D2EHPA.

II.8. Etude de l'extraction liquide liquide du nickel (II) dans le chloroforme à différente force ionique

II.8.1. effet de force ionique sur l'extraction de nickel

Une étude de la variation de $\text{Log } D$ en fonction du pH à $[HL]$ constant a été effectuée dans le chloroforme

Nous avons représenté sur les figure (II .8) les courbes d'extraction $\text{Log } D = f(\text{pH})$ à 25° C du nickel(II) à partir du milieu perchlorate des différentes (1 et 1/2 et 1/4) force ionique, pour diverses concentrations de D2EHPA dans chloroforme.

Dans ce cas, on constate que lorsque la force ionique augmente, l'extraction du nickel(II) augmente.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 1, donc $n = 1$. Ceci indique qu'un proton est échangé entre le cation métallique et l'extractant.

Tableau II.6 : $[C] = 0.04M$ la force ionique=1

PH	3.91	4.05	4.2	4.46	4.54
Log(D)	-0,778151	-0,56427	-0,39794	-0,255	-0,1249

Tableau II.7 : [C]= 0.04M la force ionique=1/2

PH	4.57	4.77	4.97	5.04	5.18	5.31
Log(D)	-0,56427	-0,3979	-0,124	-1,44E-16	0,124938	0,2552

Tableau II.8 : [C]= 0.04M la force ionique=1/4

PH	4.5	4.69	4.9	5.05	5.22
Log(D)	-0,7781	-0,564	-0.3979	-0.2552	-1,44E-16

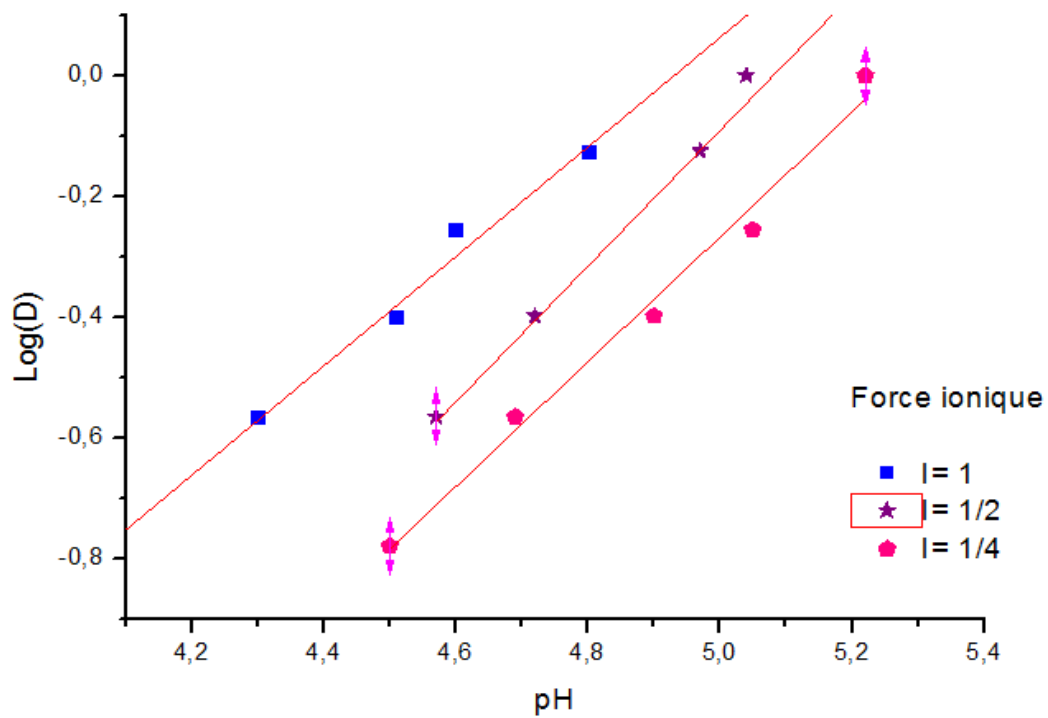


Figure II.8: représente les variations de Log D =f(pH) à différentes force ionique (I=1,I=1/2,I=1/4)

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'extraction liquide-liquide des métaux lourds qui affecte l'utilisation de l'extractant organique D2EHPA. Cette technique a un rôle très important dans le domaine de recherche et dans le domaine industriel.

Outre, puisque le nickel(II) est un métal de transition qui est à un vaste champ d'application, scientifique et technologique, surtout dans le domaine de la technologie avancée (industries électronique). On est intéressé de ce métal qui est vraiment le diable des métaux car, on a rencontré beaucoup de problèmes dans notre parcours de son extraction.

On note ici, que pendant toutes les étapes de l'extraction de nickel on a utilisé le chloroforme comme solvant, qui nous a facilité la tâche de manipulation.

Nous avons commencé notre travail en étudiant l'effet du pH et traçant $\log D = f(\text{pH})$ à 25° C du nickel(II) à partir du milieu perchlorate (force ionique $I=1$), pour diverses concentrations de D2EHPA dans le chloroforme.

Dans ce cas, on constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du nickel(II) augmente. Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 1, donc $n = 1$. Ceci indique qu'un proton est échangé entre le cation métallique et l'extractant.

Ensuite, on a étudié l'effet de la concentration en traçant les courbes $\log D = f(\log[(HL)_2]_{org})$ à pH constant. Nous avons trouvé des droites de pente voisine de 2 donc $p = 2$.

Ensuite, on a étudié l'effet de la force ionique. Nous avons représenté sur les figures les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ à 25° C du nickel(II) à partir du milieu perchlorate de différentes (1 et 1/2 et 1/4) force ionique, pour diverses concentrations de D2EHPA dans le chloroforme. Dans ce cas, on constate que lorsque la force ionique augmente, l'extraction du nickel(II) augmente.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 1, donc $n = 1$. Ceci indique qu'un proton est échangé entre le cation métallique et l'extractant.

BILIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES

- [1] : S coulsonm.J.M and Richardson j.f chemical engineering vol 2 ,3rd ,edition,585-602 pergamon press oxford-new york-toronto-sydney – paris –frankfurt,1977
- [2] :A. Hamdi, Thèse de magister. Université Houari Boumèdiene, Alger, (1985).
- [3] :D. S Flett, D .R. Spink. Hydrométallurgies, 1, 207, (1974).
- [4] :E. KOLLER, Génie chimique, Paris (**2001**), p 433, 434, 440, 435.
- [5] : R. Perry, D. Green ‘Chemical Engineers’ Handbook. 6th Ed. New York: Mc Graw-Hill,
- [6] :Y. Marcus et A.S. Kertes, Ion exchange and solvent extraction of metals complexes, Willy Inter Science, New York, (**1969**).
- [7] :J. P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib. et M. Stambouli, Traité Génie des procédés des Techniques de l’Ingénieur-Opérations compartimentées. Paris, J 1 073, (**1986**).
- [8] :M. Taube, S. Siekierski, General remarks on synergistic effects in the extraction of U and Pu compounds, *Nukleonika*, 6, (**1961**), 489-501.
- [9] :T. V. Healy, G. melin, *Handboch, Band 21 Teil D2. N° 21, Springer Verlag Berlin,* (**1975**), 360.
- [10] : G.R. Choppin, A. Morgenstern, Thermodynamics of solvent extraction, *solvent extraction and ion exchange*, 18(6), (2000), 1029-1049.
- [11] : RENE .Rhode,professeur de genie chimique ents2 chilie ,novembre 1998
- [12] :Skoog ,west holler ,D.Boeck,chimie analytique , paris ,7^{eme} édition-1997
- [13] :ARNAUD BUCH ,these de doctorat de l’université 6 étude thermodynamique et cinétique de l’extraction liquide liquide du nickel(II)par la 2-ethylhexanal oxine et un melange de 2-ethylhexanal oxine et d’acide di-2-(ethylhexyle) phosphorique-2001
- [14] :M.fujiwara ,T.matsuchita and T.shono ,plyhedron. 3,1357.1984.

- [15] :G. Cote, Extraction liquide-liquide – Présentation Générale, techniques de l'Ingénieur, Paris, J2760, (2012).
- [16] : R. Wittig, Acad. Press, March 3eme edition, (1979), 845-854.
- [17] :P. Hurst, A. Hay, N. Dudley, Pesticide Handbook. Ed. (1991).
- [18] :J. D. Morrison, R. E. Burnett, A. M. Aguiar, C. J. Morrow, C. Philipps, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, (1971), 1301-1303.
- [19] :J. Balzarini, Z. Hao, P. Herdewijin, D. G. Johns, E. De Clerq, Intracellular metabolism and mechanism, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.*, 88, (1991), 1499.
- [20] :L. Rodehuser, P.R. Rubini, K. Bokolo, N. Laakel, J. Delpuech, *Solvent Extr Ion Exc*, 10,(1992), 559-577.
- [21] :J. M. Lehn, La chimie supramoléculaire, concepts et perspectives, DeBoeck Université,(1997).
- [22] :M. A. Didi, M. Kaid, D. Villemin, Dodecylhydroxydiphosphonic Acid for Solvent Extraction, *Solvent Extraction and ion Exchange*, 26, (2008), 113-127.
- [23] :A. Faure, Thèse Doctorat es Sciences, Structure et Dynamique des Phases Organisées de di-(2-éthylhexyl)phosphate de Sodium, Université de Nancy I, France, (1987).
- [24] :E . Merck ,Méthodes d'analyses complexométriques par les Tiriplex
- [25] :Wikipedia. Org /wiki/nickel 2015 .
- [26] :SYNTHESE DE 1000 tonnes de nickel haut pureté .projet industrielle.2006
- [27] : Wikipedia NICKEL 2010
- [28] :Trémillon ,B.Electrochimie analytique et reactions en solution, Masson Ed paris ,1993,vol.1,139-185
- [29] :NICKEL CHEMISTRY <file:///C:/WWW/Courses/nickel.html>

[30] :Vincent .Blairon , Guillaume Hainault , Sylvain Humbert, Michel Moufarege-Dominique Bouy Debec. 200562006

[31] :J-M Brignon ,(I N E R I S) –données technico-économiques sur les substances chimiques en France nickel et principeaux composes 2006

[37] I. Komasaawa, T. Otake, Y. Higaki, J. Inorg. Nucl. Chem, 12, 3351-3356, 1981.

[38] I. Komasaawa, T. Otake, Y. Ogawa, J. Chem. Eng. Japan, 17, 410-417, 1984.

Résumé

Ce travail porte sur l'extraction du nickel(II) par D2EHPA.

Cependant l'étude de l'influence de pH sur l'extraction du nickel(II), par extractant dans le chloroforme en milieu perchlorate, a été réalisée par l'établissement des courbes $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C, pour diverses concentrations des extractants pour connaître le nombre de protons échangé entre deux phases.

Ultérieurement, nous avons fait varier la concentration et en fixant le pH on a pu déterminer pour chaque extractant le nombre des molécules de celui-ci qui entrent dans la formation du complexe extrait. Et enfin, on a pu déterminer la stoechiométrie de la réaction de complexation.

Mots clés : extraction liquide-liquide. ; Nickel(II) ; perchlorat ; chloroforme .

Abstract

This work deals with the extraction of nickel (II) by D2EHPA

however studying the pH influence on the extraction of nickel (II), for extracting perchlorate in chloroform medium was achieved by establishing curves $\log D = f(\text{pH})$ at 25 °C for various concentration extractants to know the number of protons exchanged between two phases.

Subsequently, we varied the concentration and setting the pH could be determined for each extracting the number of molecules of it entering training extract complex. Finally, it was determined the stoechiométrie the complexation reaction

Keywords: liquid-liquid extraction. ; Nickel (II); perchlorat; chloroform.