

1 page de garde et remerciements.docx

2 Sommaire.docx

3 Introduction-générale.docx

4 CHAPITRE I étude bibliographique.docx

5 CHAPITRE II techniques expérimentales.docx

6 Chapitre-III-résultats-et-discussions.docx

7 conclusion-générale.docx

8 Références bibliographiques.docx

Résume.docx

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

*Etude de l'extraction du fer(III) par des
extractants acide, basique et neutre*

Présenté par : **IBOUCHOUKENE Karim**

Soutenu publiquement, le 02 / 07 / 2018, devant le Jury composé de :

Mme MITICHE	Lynda	MCA	UMMTO	PRESIDENTE
Mr SAHMOUNE	Amar	Professeur	UMMTO	ENCADREUR
Mr BERRADJ	Omar	MCB	UMMTO	EXAMINATEUR
Mr MIRAOUI	Abdelkader	MCB	UMMTO	EXAMINATEUR

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherches présentés dans ce mémoire ont été réalisés au département de chimie de la faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou sous la direction de Mr SAHMOUNE AMAR.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mr SAHMOUNE AMAR, professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, ses lectures attentives, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'elle m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

Je remercie Mme MITICHE épouse KLALECHE Lynda, Maître de Conférences Classe A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance ainsi pour ses orientations judicieuses et ses conseils précieux.

Mes sincères remerciements vont également à Mr BERRADJ OMAR, Maître de conférences Classe B à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi à Mr MIRAOUI ABDELKADER, Maître de Conférences Classe B à l'Université de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer mon travail.

Je remercie également tous les membres de notre équipe de laboratoire pour leur aide et leur sympathie particulièrement MEZIANI RABEA, pour son aide, ses conseils, sa gentillesse et surtout sa disponibilité.

Enfin, je tiens à adresser mes sincères remerciements à ma famille (parents, frères et sœurs) pour leur soutien et pour leurs encouragements permanents.

Sommaire

SOMMAIRE

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

Chapitre I : Etude bibliographiques

I.1. Introduction	3
I.1.1. Généralités sur le fer.....	3
I.1.2. Propriétés physiques.....	4
I.1.3. Propriétés chimiques.....	4
I.1.4. Composés de fer (II).....	5
I.1.5. Composés de fer (III).....	5
I.2. Minerais de fer et métallurgies de fer.	6
I.2.1. Minerais de fer.	6
I.2.2. Métallurgies de fer.....	6
I.2.3. Traitement pyrométallurgique.....	6
I.2.4. Traitement hydrométallurgique.....	8
I.3. Extractions liquide-liquide.....	10
I.3.1. Principe de l'extraction liquide-liquide.....	11
I.3.2. Coefficient de distribution.	11
I.3.3. Rendement de l'extraction liquide-liquide.....	11
I.3.4. Choix de l'extractant.....	11
I.3.5. Processus d'extraction.....	11
I.3.5.1. Extraction de cations métalliques par échange de cations.....	12
I.3.5.2. Extraction de cations métalliques par solvation.....	12
I.3.5.3. Extraction de cations métalliques par échange d'anions	13
I.3.5.4. Extraction de cations métalliques par chélation.....	13
I.3.6. Synergie.....	13
I.4. Généralistes sur les membranes.....	14
I.4.1. Définition.....	14
I.4.2. Membranes liquides supportées (MLS).....	15
I.4.3. Membranes polymères plastifiées (MPP).....	15
I.5. Mécanisme de transport des ions métalliques à travers une membrane.....	15
I.5.1. Dans les membranes liquides supportées (MLS).....	15

I.5.2. Dans les membranes polymères plastifiées(MPP).....	16
I.6. Différents types de transports à travers une membrane liquide	16
I.6.1. Transport simple	17
I.6.2. Transport facilité.....	17
I.6.3. Transport couple.....	18
I.7. Rappels bibliographiques sur l'extraction du fer.....	19
I.8. Conclusion.....	22

Chapitre II : Techniques expérimentales

II. Techniques expérimentales	23
II.1. Introduction.....	23
II.2. Propriétés chimiques.....	23
II.2.1. Choix de l'extractant.....	24
II.2.2. Choix du solvant.....	27
II.2.3. Plastifiant.....	27
II.2.4. Support polymère.....	28
II.3. Les expériences d'extraction liquide-liquide	28
II.3.1. Les phases aqueuses et organiques.....	28
II.3.2. Description du montage d'extraction liquide-liquide.....	29
II.4. Elaboration des membranes	30
II.4.1. Description des expériences de transport des ions métalliques.....	31
II.5. Méthode d'analyse et de caractérisation	32
III.5.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique(SAA)	32

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	34
III.2. Mécanisme d'extraction.....	34
II.2.2. Par les extractants acides.....	34
III.2.3. Extraction synergique du fer(III) par le mélange D2EHPA/TBP.....	35
III.2.4. Par les extractants basique (Aliquat 336) et neutre (TBP).....	35
III.3. Extraction du fer(III) par les extractants acides.....	36

III.3.1.Extraction du fer(III) à partir du milieu nitrique par le HPBI et le D2EHPA.....	36
III.3.2.Extraction du fer(III) à partir du milieu chlorure.....	37
III.3.3.Extraction du fer(III) par le HPBI dans le xylène.....	38
III.4.Extraction du fer (III) par les extractants neutres et basiques.....	39
III.5.Extraction synergie du fer(III) par le mélange (D2EHPA + TBP).....	40
III.6.Conclusion d'extraction.....	41
III.7.Transport du fer (III) à partir d'un milieu chlorure par le mélange 2EHPA et TBP...	42
III.8.Effet de la nature de la phase réceptrice sur le transport du fer (III).....	43
III.9.Conclusion	43
CONCLUSION GENERALE.....	45
REFERENCES	
BIBLIOGRAPHIQUES.....	46

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux trouvent plusieurs applications dans divers secteurs industriels. Parmi eux, le fer est le métal le plus utile qui soit dans le monde. Il est également le plus important du point de vue économique car il est la principale composante de la fabrication des aciers.

Les aciers à base de fer-carbone avec une teneur en carbone inférieure à 1,8% et en présence de métaux comme Mn, Co, Ni, Si, W, Cr, V, etc. sont très utilisés dans plusieurs secteurs tels que le bâtiment, le génie mécanique, la fabrication de divers objets et instruments : véhicules, trains, chemins de fer, navires de transport, machines et ustensiles de cuisine etc.. L'industrie de l'acier est aujourd'hui l'un des moteurs les plus importants de l'économie mondiale. Les minerais de fer contiennent souvent des impuretés telles que le carbone, le phosphore et le soufre qui doivent être éliminées. L'extraction et la purification du fer constituent donc l'étape primordiale dans le traitement hydro métallurgique.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction du fer (III) à partir de solutions aqueuses acides par une série d'extractants en vue d'une application pour le traitement de minerais. Les extractants envisagés sont les deux extractants acides échangeurs de cations le di (2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) de pka voisin de 1,7, la 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone (HPBI) de pka =1.23, le tri-n-butylphosphate (TBP), l'Aliquat 336 et le mélange mixte di-2-ethylhexyl phosphorique et tri-n-butylphosphate.

Les techniques utilisées sont l'extraction liquide-liquide et l'extraction par des membranes MLS et polymères plastifiées (MPP). Les membranes MPP sont élaborées à partir du tri acétate de cellulose (TAC) comme support polymérique et de l'extractant acide D2EHPA +TBP comme ligand-transporteur et d'un plastifiant le 2-nitro phényloctyl éther (NPOE).

Le travail est présenté dans ce manuscrit comme suit :

Dans le premier chapitre, nous donnons quelques généralités sur les propriétés physiques et chimiques du fer, les minerais de fer et une présentation des techniques d'extraction liquide-liquide et par membrane polymère plastifiée exploitée dans cette étude.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les réactifs chimiques, les dispositifs expérimentaux utilisés et la technique d'absorption atomique de dosage du fer.

Dans le troisième chapitre, nous exposons les résultats des expériences d'extraction liquide-liquide et de transport du fer à travers les membranes MLS et MPP.

Nous terminons par une conclusion générale où tous les résultats sont récapitulés.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I. Etude bibliographique

I.1. Introduction

Le fer est le quatrième élément chimique le plus abondant de la terre, il constitue environ 5% en masse de la croûte terrestre. C'est également le plus important du point de vue économique car étant la principale composante de la fabrication des aciers qui ont plusieurs applications dans divers secteurs industriels tels que le bâtiment ou la fabrication de véhicules, de trains et de chemins de fer. L'utilisation intensive et à grande échelle du fer dans ces divers secteurs a fait que la demande de ce métal est en constante évolution, ce qui rend donc indispensable son extraction à partir de minerais et aussi son recyclage à partir des équipements usés pour éviter ou limiter sa pénurie.

Pour cela, il existe plusieurs procédés métallurgiques pour extraire et/ou séparer le fer d'autres métaux à partir de minerais et d'équipements en fin de vie. Parmi ces procédés nous citerons, le processus pyrométallurgique par fusion qui présente l'inconvénient d'être un grand consommateur d'énergie générant une importante pollution de l'air et le processus hydrométallurgique par voie chimique et en particulier, la lixiviation chlorhydrique qui a pris une plus grande importance dans la concentration et la récupération sélective du fer par des techniques dites "propres" telles que l'extraction par solvant et les membranes d'affinité. Pour cela, de récents travaux ont été menés sur l'extraction du fer en milieu chlorhydrique en utilisant des extractants neutres, basiques, acides et dont les résultats sont consignés dans l'étude bibliographique présentée à la fin de ce chapitre.

Dans ce chapitre, nous donnerons des généralités, quelques propriétés physiques et chimiques du fer et une description des techniques par extraction liquide-liquide et par membranes exploitées dans ce travail. Ces deux techniques conviennent aussi bien qu'au traitement de minerais de fer qu'au recyclage à partir des matériaux à base de fer.

I.1.1. Généralités sur le fer

Le fer est un élément chimique de symbole Fe, de numéro atomique $Z=26$, il appartient au huitième groupe noté 8b de la classification périodique des éléments, il fait partie des éléments du bloc d, appelés couramment les éléments de transition.

I. 1.2. Propriétés physiques

Le fer est un métal blanc argenté, ductile et malléable. Il est paramagnétique à la température supérieure à 768°C et ferromagnétique au-dessous de la température de 768°C.

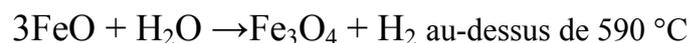
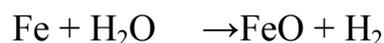
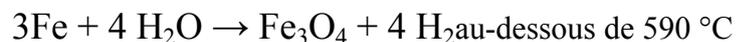
Les principales propriétés physiques du fer sont consignées dans le tableau I.1.

Paramètres physiques	Fer
Symbole chimique	Fe
Numéro atomique	Z = 26
Masse volumique	B = 7,87 g . cm ⁻³
Masse atomique	55,87
Résistivité	δ = 9,7 nΩ . cm.
Température d'ébullition	2861 C°
Température de fusion	1538 C°
Electronégativité	1,83 ev
Les isotopes	⁵⁴ Fe, ⁵⁶ Fe, ⁵⁷ Fe , ⁵⁸ Fe

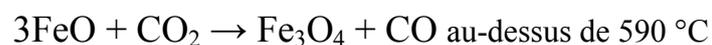
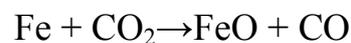
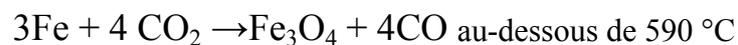
Tableau I. 1: Propriétés physiques du fer.

I.1.3. Propriétés chimiques

Tous les degrés d'oxydation du fer sont connus de (-2) à (+8) mais les plus courants sont (+2, +3) et (+6) et les plus stables sont: (+2) et (+3). Il réagit avec la plupart des non métaux, de leurs composés et des acides. Avec les composés, il se comporte comme un réducteur et on a, par exemple, toutes les réactions ayant lieu au bas et en haut du haut fourneau [1].



et avec le carbone, on a :



Avec les acides dilués, il y a dissolution du fer, par contre avec les acides concentrés, l'attaque est superficielle et il y a formation de l'oxyde de fer qui joue le rôle d'une couche protectrice.

I.1.4 Composés du fer (II)

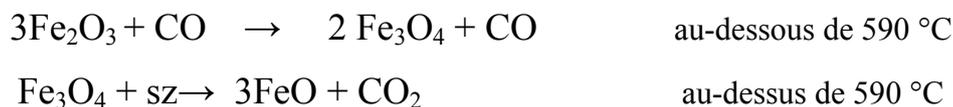
Le cation Fe^{2+} de rayon 0,076 nm, petit et surtout possédant un niveau 3d incomplet forme très facilement des complexes. En solution aqueuse les ions se trouvent sous la forme hydratée avec 6 H_2O : $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Ces ions sont verts.

On trouve ce complexe dans de nombreux sels par exemple le sel de Mohr, dont voici la formule est $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans lequel on a Fe (II).

Avec le cyanure il se forme l'anion complexe cyanoferrateII: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, complexe suffisamment stable pour que les anions CN^- et Fe^{2+} soient masqués à leurs réactifs. Ainsi cet anion, contrairement à CN^- n'est pas toxique.

I.1.5. Composés du fer (III)

Le cation fer (III) est aussi petit avec un rayon de 0,067 nm, fortement chargé, dont le niveau 3d est encore plus insaturé, il aura donc aussi tendance à former des complexes. L'ion hydraté, de même formule que celui de fer (II), mais plus chargé est violet, couleur souvent masquée par la présence d'oxyde ferrique en suspension de couleur orange. Le cyanoferrate(III) forme avec les ions Fe^{2+} un précipité bleu caractéristique. Les ions Fe^{3+} ont un caractère acide marqué : ceci vient de la précipitation massive de l'hydroxyde de fer, très insoluble. Concernant les oxydo-réductions on ne retiendra ici que les trois réactions ci-dessous :



Cette réduction est irréversible de même que celle obtenue par le dihydrogène. La dernière est connue de tous, il s'agit de l'oxydation à l'air ambiant et la formation de rouille qu'il faut considérer comme un mélange d'oxyde Fe_2O_3 et d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ferrique.

I.2. Minerais et métallurgie de fer

I.2.1. Minerais de fer

La majeure partie du fer dans la croûte est combinée avec l'oxygène, formant des minerais d'oxyde de fer, tels que :

- **La limonite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)**, un mélange d'oxydes et d'hydroxydes de fer plus ou moins hydratés dont la goethite.
- **La goethite:** $\text{FeO} \cdot \text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ orthorhombique
- **L'hématite** (Fe_2O_3)
- **L'oxyde magnétique ou magnétite** Fe_3O_4 contient 70 % de fer
- **La sidérite** : FeCO_3 un carbonate, en contient 48 %
- **La pyrite** : elle peut contenir 46 % de fer.

I.2.2. Métallurgie de fer

Il existe de nombreux procédés métallurgiques pour le traitement, deux procédés ont fait l'objet d'études approfondies :

- traitement pyrométallurgique (fusion dans le haut fourneau)
- traitement hydrométallurgique (lixiviation chlorhydrique).

I.2.3. Traitement pyrométallurgique

Le traitement se fait dans un haut fourneau (figure I.1.). Le grillage du minerai permet d'obtenir un oxyde de fer débarrassé des impuretés qu'on y trouve généralement (soufre, phosphore et eau). Voici une réaction qui se produit pendant le grillage :

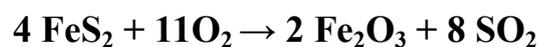
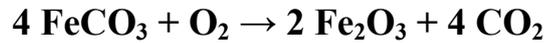
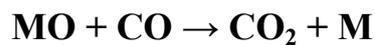


Figure I.1 : Minerai brut (goethite).

On voit très bien la modification du minerai pendant le grillage, ces deux photos (figure I.1 et I.2) étant prises sur les mêmes cailloux. À la place du grillage et pour certains minerais, on fait une calcination dont voici la réaction :

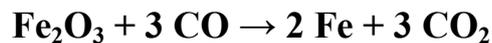
**Figure I.2 : Minerai grillé.**

Il faut ensuite réduire l'oxyde pour obtenir du fer métallique selon la réaction générale en métallurgie :



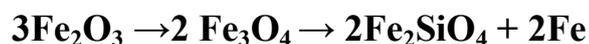
Où MO est l'oxyde métallique, CO le monoxyde de carbone qui sert de réducteur, M le métal réduit donc sous forme métallique utilisable.

Soit pour le fer :



Cette réaction se produit vers 1200 °C.

D'autre part dans la colonne de chauffe se produit une oxydation de l'hématite qui donne de la magnétite laquelle sera transformée en scorie et fer métallique selon les proportions suivantes :



Soit, stœchiométriquement une quantité de fer métallique égale à la moitié de la quantité de fer présente dans la scorie ! Il vaut donc mieux avoir un minerai riche en fer avec une teneur d'au moins 50 %.

Donc, après le grillage et concassage, on peut enrichir le minerai en le triant avec un aimant, par exemple. La transformation en fer se fait selon les étapes suivantes :

Fe_2O_3 forme α à 400 °C - hématite > Fe_2O_3 forme γ à 450 °C - magnétite (aimantée) > Fe_3O_4 à 700°C - magnétite (aimantée) > FeO à 850°C - wüstite > Fe-C métal à 1200-1300 °C.

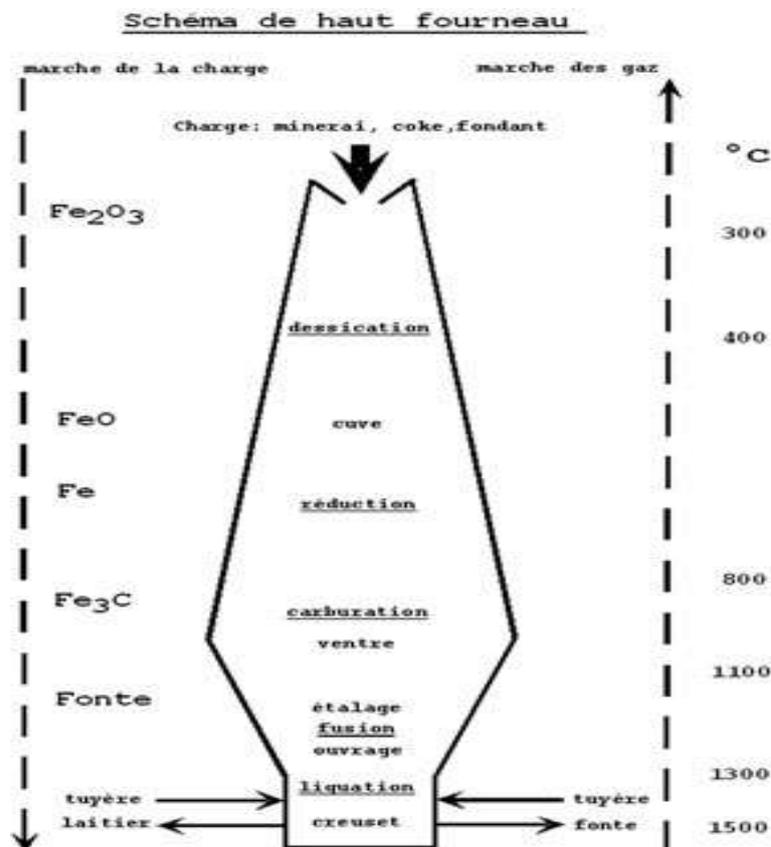


Figure I. 3 : Schéma du fonctionnement d'un haut fourneau.

I.2.4 Traitement hydrométallurgique

L'hydrométallurgie consiste en une succession d'opérations chimiques caractérisées par la mise en solution d'un métal et son élaboration à partir de cette solution ; elle comprend principalement les étapes suivantes qui sont séparées par des opérations de séparation solide/liquide :

- lixiviation : mise en solution du métal ;
- purification : extraction de la solution des impuretés autres que le métal désiré ;
- élaboration du métal désiré

Le traitement des minerais par voie humide comprend de nombreuses étapes dont nous avons représenté les principales sur la figure I. 4.

Le traitement hydrométallurgique proprement dit commence avec l'étape du lessivage des minerais ayant pour but la mise en solution des métaux à extraire. La solution du lessivage dans le cas des minerais de fer est une solution d'acide chlorhydrique. Les solutions de lessivage contiennent généralement de nombreuses impuretés et sont très diluées pour que les traitements de purification ou d'obtention du métal aient un bon rendement. Ce problème est souvent rencontré dans le traitement des effluents industriels. Il est donc nécessaire d'éliminer sélectivement ces impuretés et de concentrer le métal si on veut le valoriser. Les méthodes de valorisation sont la précipitation, l'échange d'ions, l'extraction par solvant et par membranes.

Dans cette étude, nous avons exploités les deux dernières méthodes pour étudier l'extraction du fer (III) à partir d'un milieu acide chlorhydrique.

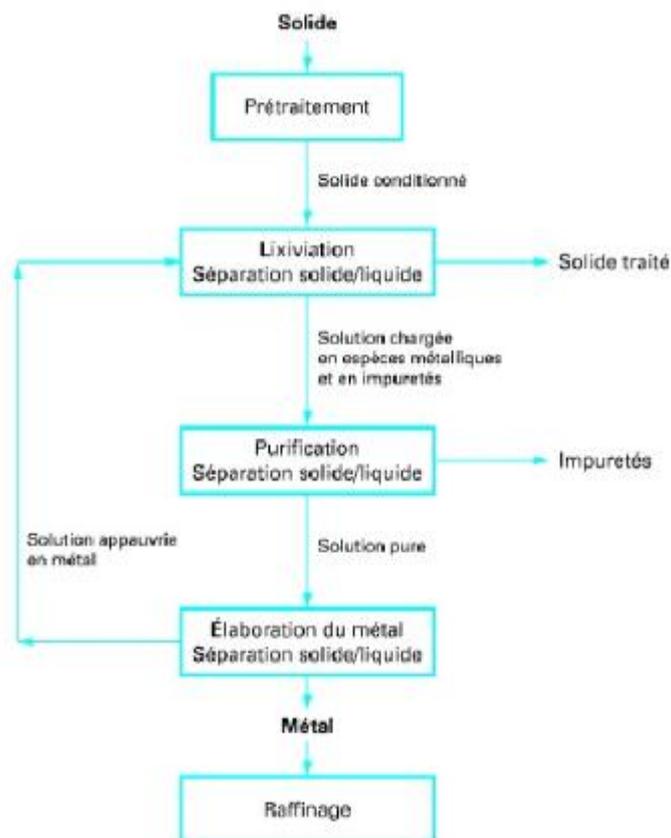


Figure I.4: Principales étapes du traitement d'un minerai par voie humide.

I.3. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est l'une des techniques séparatives les plus courantes, appliquée en chimie analytique, elle est utilisée dans divers domaines, la pétrochimie (séparation d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, raffinages des huiles de grisage), l'environnement (recyclage de métaux etc.), le nucléaire (purification de l'uranium...), et encore l'hydrométallurgie (extraction et purification à partir des jus de l'exuviation des minerais des métaux tels que le fer, le cuivre...).

I.3.1 Principe de l'extraction liquide-liquide

Elle consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles, l'une étant en générale une solution aqueuse, contient le soluté à extraire M, et l'autre est d'habitude organique, contenant un ou plusieurs extractants ou pas, dissous dans un diluant.

Le soluté M à extraire se partage entre les deux phases, un équilibre sera atteint, ce qui implique l'égalité des potentiels chimiques de soluté M entre les deux phases :

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)}$$

Comme on a:

$$\begin{aligned}\mu_{M(aq)} &= \mu_{M(aq)}^0 + RT \log a_{M(aq)} \\ \mu_{M(org)} &= \mu_{M(org)}^0 + RT \log a_{M(org)}\end{aligned}$$

a : activité thermodynamique de M dans les deux phases.

μ_M : potentiel chimique de M dans la phase aqueuse et la phase organique.

A l'équilibre :

$$\mu_{M(aq)} = \mu_{M(org)} \quad \text{On aura :} \quad a_{M(org)} / a_{M(aq)} = e^{\Delta\mu_0/RT} = P_M(1)$$

Avec :

$\Delta\mu_0$: enthalpie libre standard de transfert d'une molécule de soluté M d'une phase à une autre.

T : température.

R : constante des gaz parfaits.

P_M : constante de distribution.

La relation (1) dite loi de distribution (loi thermodynamique), implique qu'à la température et pression constante, le rapport $a_{M(org)} / a_{M(aq)}$ soit constant à l'équilibre.

I.3.2. Coefficient de distribution

La réaction (1) n'est valable que si l'espèce M se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases, comme c'est rarement le cas, un paramètre en plus peut être défini, le coefficient de distribution : D_M

$$D_M = \frac{\sum C_{M \text{ org}}}{\sum C_{M \text{ aq}}}$$

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

I.3.3. Rendement de l'extraction

Le taux ou l'efficacité de l'extraction en phase organique peut s'exprimer comme suit :

$$\begin{aligned} E_M (\%) &= 100 C_{M \text{ org}} \cdot V_{M \text{ org}} / (V_{M \text{ org}} + \sum C_{M \text{ aq}} V_{M \text{ aq}}) \\ &= 100 D_M / (D_M + 1) \quad (V_{M \text{ aq}} / V_{M \text{ org}}) \end{aligned}$$

Dans le cas où le volume de la phase aqueuse est égal au volume de la phase organique :

$$E_M (\%) = 100 D_M / (D_M + 1)$$

I.3.4. Choix de l'extractant

C'est l'un des paramètres les plus importants à étudier dans le processus de l'extraction liquide-liquide, l'extractant doit présenter un faible partage entre l'eau et le solvant organique, il doit être hydrophobe pour éviter sa dissolution dans la phase aqueuse, où il doit former un complexe stable avec un coefficient de distribution de ce dernier entre les deux phases très élevé.

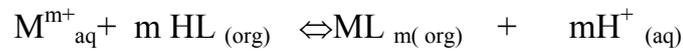
I.3.5. Processus d'extraction

Le transfert d'une espèce minérale M de la phase aqueuse à la phase organique se fait par interaction chimique forte entre l'extractant et l'espèce M. Selon le caractère chimique de l'extractant (acide, chélatant, solvant ou basique), les extractants agissent suivant les quatre différents processus d'extraction :

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

I.3.5.1. Extraction de cations métalliques par échange de cations

Les extractants acides sont caractérisés par un groupement R^-H^+ , susceptible de libérer un proton H^+ et se fixer sur le cation métallique, s'ils possèdent en plus un atome ayant un doublet d'électrons, ils peuvent se comporter comme des bases de Lewis.



de constante d'équilibre K_{ex} :

$$K_{ex} = [ML_{m(org)}] [H^+_{aq}]^m / [M^{m+}_{aq}] [HL_{org}]^m$$

et de coefficient de distribution :

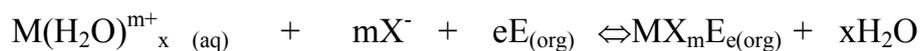
$$D_M = [ML_{m(org)}] / [M^{m+}_{aq}] = K_{ex} [HL_{org}]^m [H^+_{aq}]^m$$

$$D'où : \quad \log D_M = \text{Log } K_{ex} + m \text{ pH} + m [HL]_{org}$$

Le coefficient de distribution dépend de pH de la phase organique et de la concentration de l'extractant.

I.3.5.2. Extraction de cations métalliques par solvation

L'extractant neutre possède des groupements donneurs d'électrons (O,N,S,P) sans hydrogènes labile, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les cations métalliques, l'extractant substitue aux molécules d'eau de cation hydrate.



La constante d'équilibre K_{ex} :

$$K_{ex} = [MX_mE_e]_{org} / [M(H_2O)_x^{m+}] [X^-]_{aq}^m [E]_{org}^e$$

Et de coefficient de distribution :

$$D = [MX_m E_e]_{org} / [M^{+}] = K_{ex} [X^{-}]^m [E]_{org}^e$$

on aura la relation :

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{ex} + m \text{Log } [X^{-}]_{aq} + e \text{Log } [E]_{org}$$

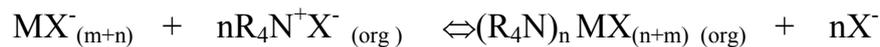
Le coefficient de distribution dépend de la concentration. et l'ajout d'un sel NX à la phase aqueuse apportent des anions X⁻, ceux qui améliore le rendement de l'extraction.

I.3.5.3.Extraction de cations métalliques par échange d'anions

L'extraction est possible que si le métal à extraire est susceptible de former un complexe anionique avec un anion minéral X⁻ dans le milieu aqueuse.



Et si l'extractant est susceptible E est susceptible d'échanger son anion X⁻ :



Anion minéral cation ammonium paire d'ion extraite en phase organique

I.3.5.4. Extraction de cations métalliques par chélation

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

Ces deux propriétés permettent à l'extractant de saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal. Les métaux extraits sont ceux qui présentent une grande aptitude à l'hydrolyse.

I.3.6. Synergie

On appelle synergie en extraction liquide-liquide, le cas où la solution organique contient un mélange d'extractants, et le coefficient de distribution de soluté D_M (E₁ + E₂) est différent de la somme des coefficients de distribution D_M (E₁) et D_M (E₂) séparément.

Et selon les cas suivants :

- Si : D_M (E₁ + E₂) > D_M (E₁) + D_M (E₂) augmentation de l'extraction donc il y a un phénomène de synergie.

- Si : $D_M (E_1 + E_2) < D_M (E_1) + D_M (E_2)$ diminution de l'extraction donc c'est le phénomène antagoniste.
- Si : $D_M (E_1 + E_2) = D_M (E_1) + D_M (E_2)$ pas de synergie.

I.4. Généralités sur les membranes

I. 4.1. Définition

Une membrane est l'interface de 100 nm à 1 mm qui sépare deux phases liquides ou gazeux, permettant d'une manière spécifique le passage des constitués entre les deux phases.

Elle peut être solide ou liquide et composée d'une matière organique ou inorganique, chargée ou neutre [2].

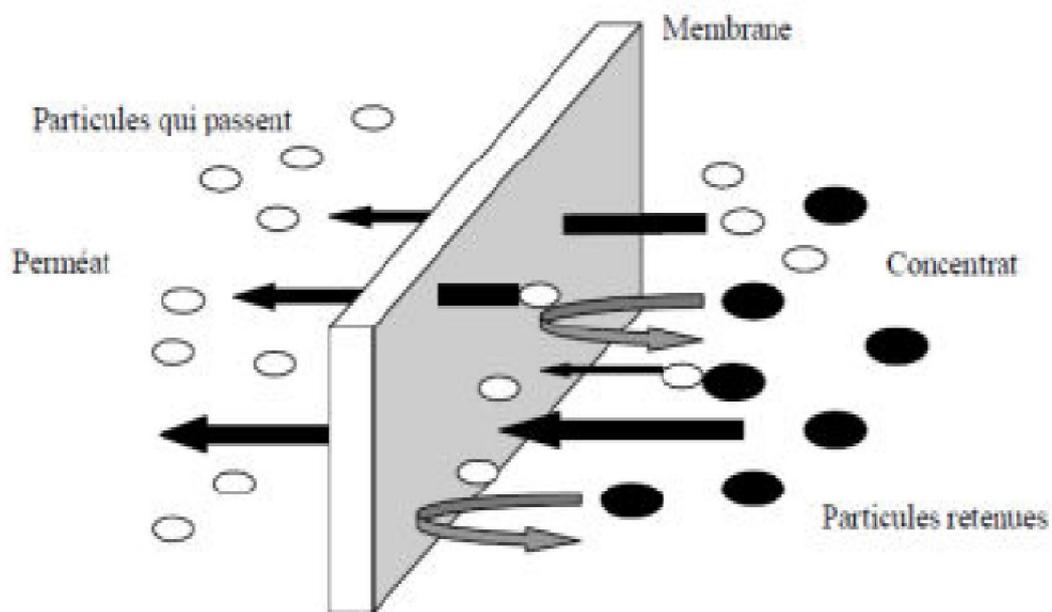


Figure I.5: Schéma d'une membrane solide sélective.

Les membranes se présentent sous différents formes :

1. Les membranes liquides :
 - a) Les membranes liquides volumiques (MLV.)
 - b) Les membranes liquides à emulsion (MLE)
 - c) Les membranes liquides supportées (MLS)
2. Les membranes polymères plastifiées (MPP).

I.4.2. Membranes liquides supportées (MLS)

C'est un support microporeux inerte d'habitude le polypropylène, imprégné dans un solvant contenant un extractant dans un temps bien défini, après séchage le support est mis en contact avec deux phases liquides (alimentation et réceptrice).

Son inconvénient majeur, est sa fragilité et sa sensibilité, la plupart des temps elle devient inutile après sa première utilisation.

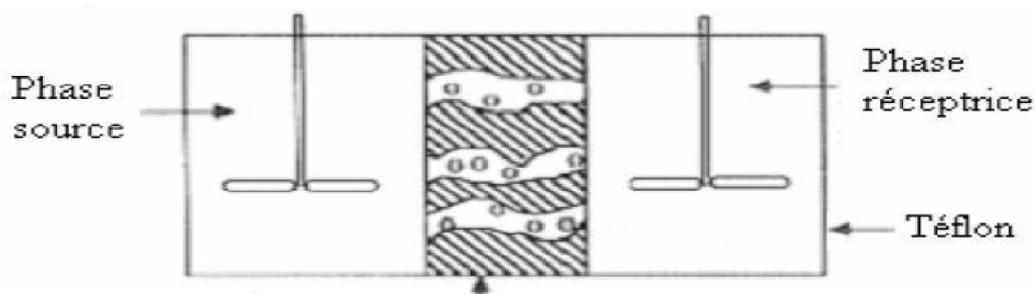


Figure I.6 : Schéma d'une membrane liquide supportée.

I.4.3. Membranes polymères plastifiées (MPP)

Elles sont constituées de trois ingrédients de base (support, extractant, agent plastifiant), l'extractant est piégé dans la matrice de polymère à l'aide d'un agent plastifiant, qui attire le polymère en augmentant les distances entre ses molécules de base, et en réduisant les interactions de ces chaînes de polymère, en facilitant l'imprégnation de l'extractant.

I.5. Mécanisme de transport des ions métalliques à travers une membrane

I.5.1. Dans les membranes liquides supportées (MLS)

Le transport dans les MLS implique un système triphasique délimité par exemple par un gradient de H^+ dans le cas d'un complexant (transporteur) acide HL et peut être décrit par les étapes de la diffusion des espèces à travers la membrane :

- complexations du métal M à la première interface.
- diffusion du complexe à travers la membrane.

- décomplexations de l'ion métallique et reprotonation du transporteur à la deuxième interface.
- rediffusion du transporteur vers la phase source.

Mécanisme du transport

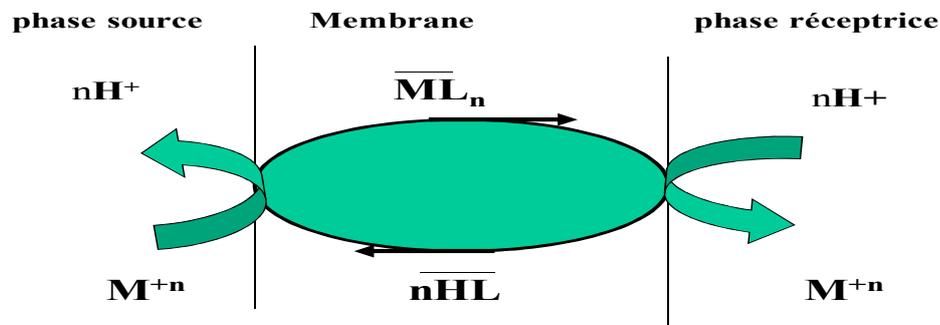


Figure I.7 : Mécanisme de transport des ions métalliques à travers une MLS contenant un transporteur HL acide.

I.5.2. Dans les membranes polymères plastifiées (MPP)

Le transport se fait par sauts de ses ions métalliques d'un site moléculaire à un autre (fixed-site jumping), où l'extractant est lié chimiquement au cœur du polymère de la membrane. Le transport est assuré par sauts de sites mobiles (mobile-site jumping).

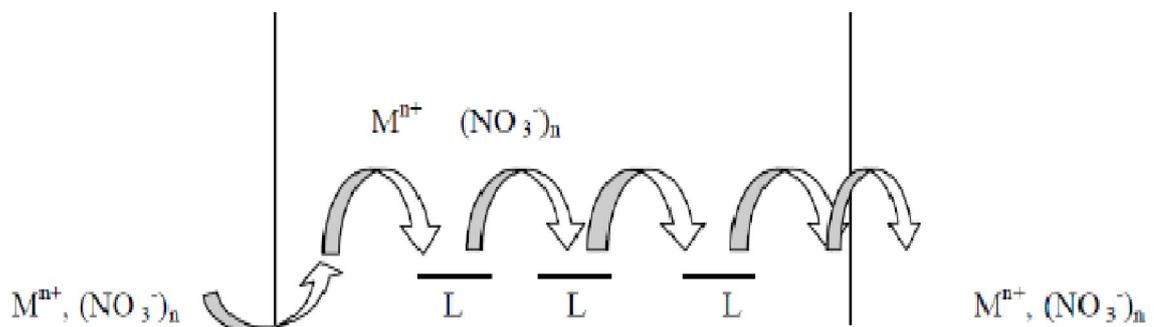


Figure I.8: Mécanisme de transport des ions métalliques à travers une MPP.

I.6. Différents types de transport à travers une membrane liquide

L'expression générale du flux de transfert sous l'effet de concentration de soluté est donnée par la loi de Fick :

$$J_M = \Delta n_M / S \cdot 1 / \Delta t = D \Delta C / L = P \cdot \Delta C$$

Avec :

J_M : flux moléculaire mol . cm⁻² . S⁻¹

$\Delta n_M / S \cdot 1 / \Delta t$: nombre de mole de soluté M qui traverse la surface S par unité de temps.

S : surface de la membrane en cm²

ΔC : gradient de concentration de soluté M sur l'épaisseur de la membrane.

L : l'épaisseur de la membrane.

P : coefficient perméabilité de l'espèce M dans la membrane (cm.L⁻¹).

I.6.1. Transport simple

Ce type de transfert est naturel, le soluté M diffuse de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice à travers la membrane qui contient un diluant et sans extractant, dans le sens de gradient de concentration, autrement dit, du milieu le plus concentré vers le moins concentré (figure I.9).

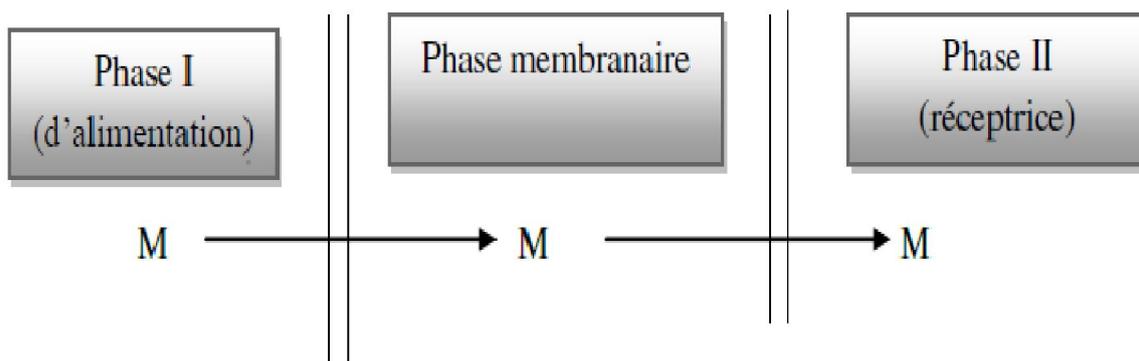


Figure I.9: Schéma de transport simple.

I.6.2. Transport facilité

Dans ce type de transport, le passage du soluté de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice est possible en présence d'un transporteur (extractant), ce dernier qui se

complexe avec le soluté à la première interface formant ainsi un couple (soluté-transporteur), ce dernier diffuse à travers la membrane dans le sens du gradient de concentration jusqu'à la deuxième interface où le soluté sera libéré dans la phase réceptrice

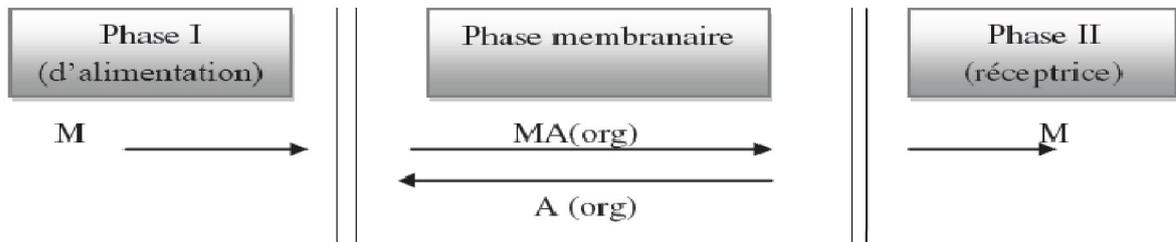


Figure I.10:Schéma de transport facilité.

I.6.3. Transport couplé

Ce dernier est caractérisé par la présence de deux solutés ou espèces dans la phase d'alimentation, on distingue deux types :

a) Co-transport

Les deux espèces peuvent être transportées au même temps. Soit N et M deux métaux à extraire avec un extractant L :

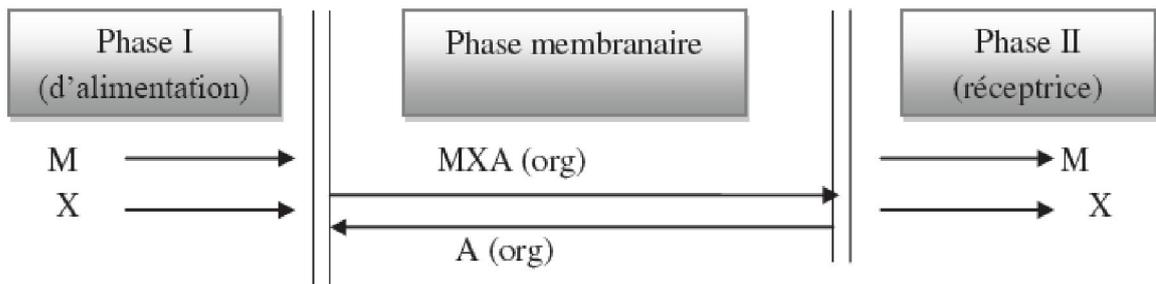
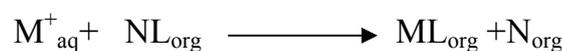


Figure I.11: Schéma de Co-transport.

b) Contre transport

La présence de deux espèces de charge de même signe et de flux suivant des directions opposés selon l'équilibre :



L'exemple le plus fréquent de ce type est : l'extractant acide échangeur de cations (pompe à pH).

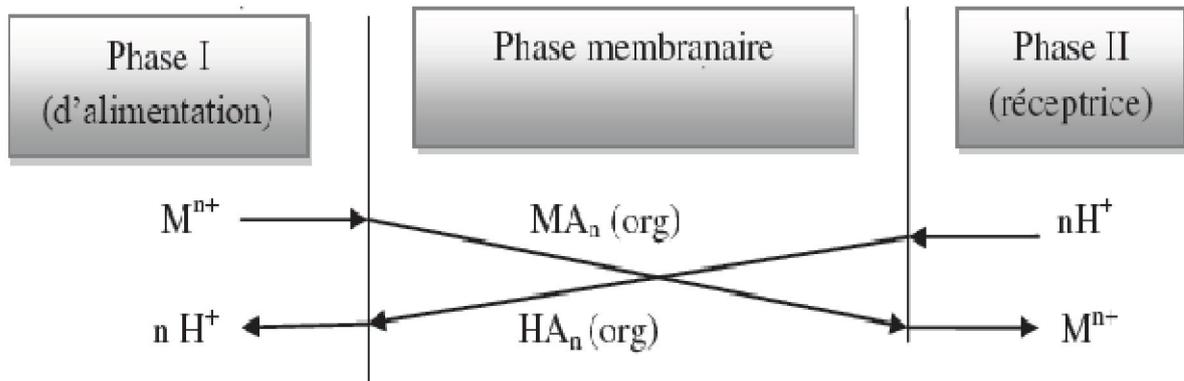
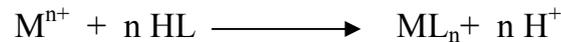


Figure I.12 : Schéma de contre transport (pompe à pH).

I.7. Rappels bibliographiques sur l'extraction du fer

Dans le procédé de récupération hydrométallurgique du fer à partir de minerais et/ou de déchets métalliques, l'acide chlorhydrique est souvent utilisé comme agent de lixiviation pour faire passer le fer et les autres métaux dans la solution aqueuse. Par la suite, des techniques comme l'extraction par solvant ou par membranes sont utilisées pour concentrer et extraire sélectivement le fer et les autres métaux de la solution riche en chlorure. A cet effet, plusieurs travaux décrivent l'extraction du fer (III) par différents types d'extractants.

Parmi eux, nous citerons les travaux où les liquides ioniques (IL) ont été utilisés ces derniers temps dans l'extraction par solvant en raison de leurs caractéristiques uniques. Les travaux de Pius Dore Ola [3] sur la récupération du Fe et du Mn par l'extraction par solvant avec les liquides ioniques, Aliquat 336 et Cyphos IL 101 et qui ont montré que ces deux métaux sont extraits sélectivement d'un milieu aqueux chlorure acide à une solution organique contenant IL. Le mécanisme de la réaction est basé sur l'échange d'anions entre l'anion de $R_4N^+Cl^-$ du liquide ionique et les chlorocomplexes anioniques tels que $FeCl_4^-$ et $MnCl_3^-$ de la solution aqueuse. Le thiosulfate de sodium était le seul agent d'extraction qui donnait la récupération quantitative de Fe(III) à partir de la solution Aliquat 336. Le Mn (II) a été extrait efficacement par l'Aliquat 336. Les pourcentages du métal-Cyphos IL 101

ré-extraits de la phase organique vers une phase aqueuse appelée "phase aqueuse de dés extraction" étaient inférieurs à ceux du système métal-Aliquat 336.

L'extraction du fer (III) à partir du milieu acide chlorhydrique à différentes concentrations par le Bis(2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphonic acid (cyanex 301) a été également étudié dans le kérosène[4]. Le fer est extrait après un temps d'équilibre de 1h. A faible concentration (0,3M), le fer est extrait en phase organique sous forme FeA_3 et à des concentrations en $HCl > 3M$ l'espèce extraite est de forme $FeCl_3 \cdot 3HA$. La capacité de charge est de 5,5 g de Fe (III) / 100 g de Cyanex 301. La dés extraction du fer de la phase organique est réalisée par un mélange de H_2SO_4 6 M et de $Na_2C_2O_4$ 1 M.

TaichiSato[5] a étudié l'extraction du fer (III) par le tri-n-butylphosphate (TBP) dans le benzène à partir du milieu acide chlorhydrique. Le taux d'extraction du fer (III) varie en fonction de la concentration en HCl variant de 2M à 3M, l'espèce extraite en phase organique est $HFeCl_4 \cdot 3TBP$.

L'extraction par solvant du fer (III) à partir d'une solution de lixiviation à l'acide chlorhydrique du minerai de fer de la mine de l'Ouenza (Algérie) avec du tri-n-butylphosphate (TBP) dans le chloroforme a été étudiée par A. Nouioua et D. Barkat[6]. Un taux de 98,57% de fer (III) est extrait dans le chloroforme par le TBP à 3M à partir de la phase aqueuse constituée de HCl 5 M et de KCl 2 M et l'espèce extraite est $HFeCl_4 \cdot (TBP)_2$.

L'extraction par solvant de Fe (III) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique en utilisant un mélange (D2EHPA+TBP) de D2EHPA (Di-(2-éthylhexyl)-acide phosphorique) TBP (tri-nbutylphosphate) a été étudiée. L'extraction quantitative de Fe (III) de la solution (concentration de Fe = 90 g / L) a été accomplie en deux étapes d'extraction à courant croisé en utilisant le mélange de D2EHPA et de TBP. Afin de faciliter la réextraction du fer de la phase organique vers une phase aqueuse, une méthode réductrice a été employée en utilisant H_2SO_3 ou Na_2SO_3 comme agents réducteurs [7]. L'ajout de H_2SO_4 aux agents réducteurs a conduit à une amélioration de l'efficacité de réextraction tandis que, l'acide à haute concentration l'inhibe. Les auteurs ont montré que les deux mélanges de réextraction testés $H_2SO_4 + H_2SO_3$ et $H_2SO_4 + Na_2SO_3$ permettent une réextraction quantitative de Fe (III) et que du point de vue économique et expérimentale le mélange $H_2SO_4 + Na_2SO_3$ est plus intéressant.

L'extraction simple et synergique du zinc (II), du fer (III) et du fer (II) par le TBP et par des mélanges binaires de D2EHPA et CYANEX 302 à partir de solutions d'acide chlorhydrique a été étudié [8]. Il a été constaté que l'extraction des chlorocomplexes de zinc (II) à partir des solutions d'acide chlorhydrique se fait dans l'ordre : TBP>TBP: HL = 3: 1 vol / vol> TBP: HL = 1: 1 vol / vol. Le fer (III) a été fortement extrait par le TBP et par le mélange binaire avec le DEHPA-TBP et le CYANEX 302-TBP. La séquence d'extraction est : mélanges binaires DEHPA-TBP ou CYANEX 302-TBP > TBP> DEHPA >> CYANEX 302. Le fer (II) n'a pas été extrait par les extractants considérés et le zinc (II) n'a pas pu être extrait sélectivement en présence de fer (III). En revanche, le fer (III) pourrait être extrait sélectivement, en particulier avec les mélanges binaires 1: 1 vol / vol DEHPA-TBP ou CYANEX 302-TBP. Le fer (III) est désextrait en trois étapes avec H₂SO₄ à 0,1 M.

B. Ghafarizadehet F.Rashchi [9] ont effectué une étude sur la séparation et la récupération sélective du manganèse et du fer à partir des solutions de lixiviation des unités de production de ferromanganèse et sur la poussière de four à arc électrique (EAFD) contenant les métaux manganèse, zinc, fer, calcium, aluminium et d'autres éléments par la technique d'extraction par solvant en utilisant le D2EHPA, le Cyanex 272, le Cyanex 302 et leurs mélanges dans des proportions variées. La lixiviation de l'EAFD a entraîné une alimentation aqueuse contenant 4 g / L de manganèse et 0,87 g / L de fer. Par la suite, L'effet synergique des extractants sur la séparation du fer et du manganèse avec un mélange de D2EHPA et de Cyanex 272 ou Cyanex 302 a été étudié. L'augmentation des rapports Cyanex 272/D2EHPA et Cyanex302/ D2EHPA en phase organique améliore l'extraction et la séparation du manganèse du fer. La valeur du facteur séparation Fe/Mn a été obtenue avec le rapport 15/ 5 (%) du mélange Cyanex 302/D2EHPA. L'effet de divers diluants aromatiques et aliphatiques, tels que l'hexane, le kérosène et le tétrachlorure d'extraction ont également été étudiés.

L'extraction par membrane liquide supportée (MLS) et par membrane d'inclusion (PIM) du fer est également étudiée. Ainsi, Monika BaczyNskaei al. [10] ont montré que trois liquides ioniques : le chlorure de trihexyl (tétradecyl) phosphonium (Cyphos IL101), le bis (2,4,4-triméthypentyl) phosphinate de trihexyl (tétradecyl) phosphonium (Cyphos IL 104) et le chlorure tributyl(tétradécyl) phosphonium (Cyphos IL 167) comme extractants transportent de façon efficace les ions du fer(III).

B.Pośpiech et al. [11] ont étudié la séparation du fer (III) à partir des solutions aqueuses de chlorure contenant Mn (II), Ni (II), Co (II) et Cu (II) par extraction par solvant et par le transport à travers des procédés à membranes polymères d'inclusion (PIM) en utilisant le TBP comme agent d'extraction. Ils ont montré que le Fe(III) est extrait et séparé sélectivement des autres ions métalliques.

L'élimination du fer (III) des solutions aqueuses acides chlorure par l'extraction par solvant et le transport à travers des membranes d'inclusion de polymères (PIM) a été rapportée par B. Pospiech et al.[12]. Le D2EHPA a été utilisé comme extractant / transporteur d'ions dans ces processus. Les pourcentages d'extraction du Fe (III), Mn (II), Ni (II), Cu (II) et Co (II) avec 0,5 M de D2EHPA étaient de 73,4%, 11,2%, 15,3%, 7,8% et 23,9%, respectivement. Les facteurs de séparation (S) pour les ions métalliques ont été calculés et rapportés. Dans les expériences de transport à travers une membrane d'inclusion (PIM) contenant du triacétate de cellulose (CTA) comme support et de l'2-nitrophényl octyl éther (2-NPOE) comme plastifiant s'est révélé être plus efficace et sélectif que l'extraction par solvant pour éliminer les ions Fe (III) des solutions aqueuses de chlorure contenant Mn (II), Ions Ni (II), Cu (II) et Co (II). L'étude de la stabilité des PIM a également montré que la PIM présente une grande stabilité à long terme.

L'extraction synergique du fer(III) par le mélange (70% TBP + 30% MIBK) à partir de milieu HCl très concentré (4-7M) a été étudiée. Les auteurs ont montré que 89% du fer(III) est dans ce cas récupéré sous forme de Fe_2O_3 [13].

I.8. Conclusion

Il semble à la suite de cette revue bibliographique que l'extraction du fer (III) en milieu acide par le procédé d'extraction par solvant et par membranes est possible et dépend de plusieurs paramètres, la nature de l'extractant considéré, le pH et la nature ou composition de la phase d'extraction et aussi de la phase réceptrice dans le cas de l'extraction du fer(III) par les techniques membranaires. Les différents travaux montrent que l'extraction du fer est possible qu'à des concentrations très élevées en réactifs.

Dans le cadre de ce travail, nous avons envisagé une étude de l'extraction par solvant et par membranes d'affinité du fer (III) à partir de milieux acides chlorure et nitrique avec

quatre extractants, le D2EHPA, le HPBI, l'Aliquat 336 et le TBP à des concentrations les plus faibles possibles.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

II. Techniques expérimentales

II.1. Introduction

Dans cette partie, nous présentons les produits chimiques, les montages expérimentaux ainsi que la technique de dosage du fer.

II.2. Produits chimiques

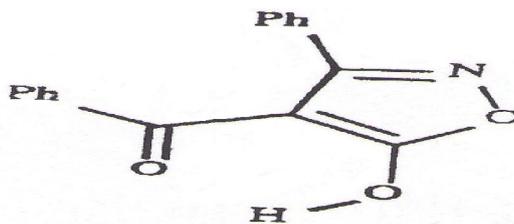
Les produits chimiques et les réactifs utilisés dans l'extraction et le transport des ions métalliques à travers les membranes d'affinité sont consignés dans le tableau II. 1. La membrane polymère plastifiée (MPP) a été élaborée à partir du tiracétate de cellulose (TAC), du plastifiant 2- nitrophényloctyl éther (NPOE) et de l'extractant-transporteur l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA). Dans le tableau II.1 ci-dessus sont consignées quelques caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Composés	Masse molaire (g/mole)	Fournisseur	Pureté (%)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	404	Fluka	99
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270,3	Fluka	99
HNO_3	63,01(d=1,4)	Prolabo	65
H_3PO_4	97,97	Prolabo	98
HCl	36,01(d=1,19)	Prolabo	36
NPOE	251,33	Fluka	251,33
CHCl_3	119,38	CARLO ERBA	64
D2EHPA	322,42	SIGMA ALDRICH	322,43
HPBI	265,27	Synthétisé dans notre laboratoire	

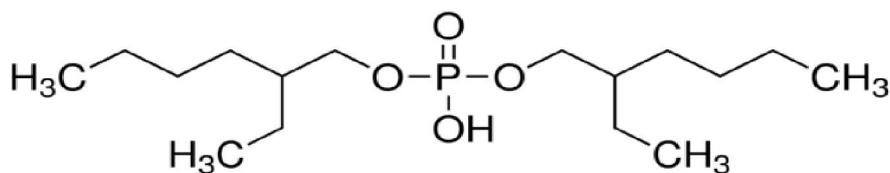
Tableau II. 1 : Liste des composés minéraux utilisés.

II.2.1. Choix de l'extractant

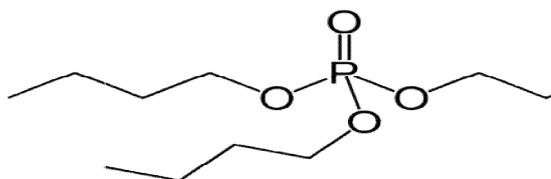
Le choix de l'extractant est dicté par son pouvoir à complexer et à extraire sélectivement et quantitativement les métaux à partir d'un milieu aqueux très acide. Pour cela, l'extractant doit présenter des groupements fonctionnels complexants et une très faible solubilité dans l'eau (lipophile). Les extractants utilisés sont : L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA), la 3-phenyl-4-acyl-5- isoxazolones(HPBI), le tri butyle phosphate (TBP) et le N-méthyl-N, N-dioctyloctan-1-chlorure d'ammonium (Aliquat 336).



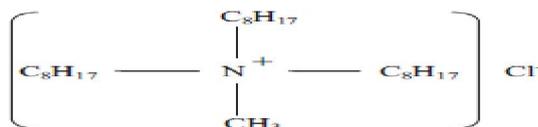
La 3-phényl-4-benzoyl-5-isoxazolone(HPBI)



L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)



Le tri butyl phosphate TBP



Le N-méthyl-N, N-dioctyloctan-1-chlorure d'ammonium (Aliquat 336)

Figure II.1: Formules développées des extractants utilisés.

a) Propriétés physiques des extractants

Les propriétés physiques sont présentées dans le tableau suivant:

Caracteristiques	D2EHPA	HPBI	TBP	Aliquat 336
Etat physique	Liquide	Solide jaune	Liquide	Liquide
Masse molaire (g/mole)	322,49	265,27	266,314	404,16
Masse volumique g/ml à 25°C	0,97-0,97	265.27	0,98	0,0884
Constante d'acidité pKa	1.72	1,3	-	-

Tableau II.2: Propriétés physiques et chimiques des extractants.

b) Propriétés chimiques du D2EHPA

Le D2EHPA est un extractant d'ions métalliques très stable qui peut être utilisé à la température de 60 °C pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant et sans risque de décomposition. La décomposition commence à partir de la température de 70°C et devient plus rapide au fur et à mesure que la température augmente.

Le D2EHPA est insoluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. C'est une substance très soluble dans les solvants organiques polaire (le chloroforme par exemple). Il est généralement présent sous forme d'un dimère dans les solvants non polaires (Figure II.2.).



Figure II.2: Structure dimère du D2EHPA.

Dans les solvants polaires (les alcools, les acides organiques), il se trouve sous forme de monomère. 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.

c) Propriétés chimiques du HPBI

Le HPBI est un extractant acide qui se présente sous une forme solide de couleur jaune. Dans un solvant apolaire HPBI, il se présente sous la seule forme complexantécéto-énolique à liaison hydrogène intramoléculaire qui donne à la molécule une structure chélate conjuguée figure II.3.

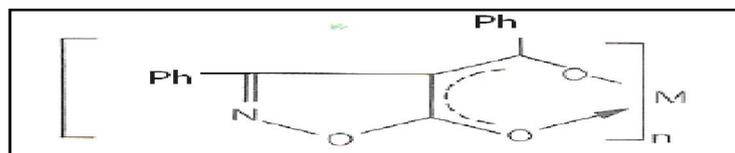


Figure II.3. Structure chélate conjuguée du HPBI.

d) Propriétés chimiques du TBP

Le tri-n-butyl phosphate ou le phosphate de tri-n-butyl appelé TBP, est un composé organophosphoré de formule semi-développée $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$. C'est un liquide incolore et inodore, visqueux, inflammable et très peu soluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques. Il est très utilisé en tant qu'extractant dans la production de l'uranium dans la séparation de polonium, dans l'extraction et la purification de terres rares, l'élimination du fer des solutions du nickel cuivre et cobalt ainsi que dans les membranes polymériques où il joue le rôle d'extractant et de plastifiant en même temps.

e) Propriétés chimiques de l'Aliquat 336

L'Aliquat 336 est un produit commercial. Il s'agit d'un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et de réactif d'extraction de métaux. C'est un liquide visqueux incolore, c'est une amine quaternaire insoluble dans l'eau, on l'obtient de la méthylation mixte de l'octylamine/tridécyle, qui est capable de former des sels solubles dans l'huile d'espèces anionique à pH neutre ou légèrement alcalin.

L'Aliquat 336 a été utilisé dans la récupération et la purification des complexes ioniques

suivants : cadmium, cobalt, fer, molybdène, les terres rares, le tungstène, l'uranium, le vanadium et le zinc. Aussi dans le traitement de déchets. Il a été aussi utilisé dans la purification de divers acides. L'Aliquat 336 est composé d'un gros cation organique associé à un ion chlorure

II.2.2. Choix du solvant

Le choix des solvants chloroforme, toluène et xylène est fait sur la base de leurs propriétés physico chimiques favorables à la dissolution de l'extractant à savoir : une faible constante diélectrique $\epsilon=8,05$ ou polarité $\mu=3,1$ debyes qui favoriseraient les interactions en phase organique et une viscosité et une tension inter faciale facilitant les opérations de mélange et de séparation entre la phase organique et aqueuse. Leurs propriétés physiques sont les suivantes :

Solvant	Masse molaire (g/mol)	constante diélectrique ϵ	Moment dipolaire μ	Viscosité (m Pa .s)	Température d'ébullition (°C)	Masse volumique (g/ml)	Solubilité dans l'eau g/l à 20°C.
Chloroforme	119,378	4,81	1,54	0,58	61	1,4798	0,8
Xylène	106,16	2,57	0,62	0,81	144,43	0,87	0,0156

Tableau II.3: Propriétés physiques de différents solvants.

II.2.3. Plastifiant

Le plastifiant utilisé pour élaborer les MPP est le nitrophényloctyl éther qui est un liquide jaunâtre fournit par Flucka, de formule chimique ($C_{14}H_{21}NO_3$) représentée sur la figure suivante, il est non volatil, insoluble dans l'eau et présente une faible viscosité, il est utilisé comme plastifiant dans les MPP et un diluant dans les MLS. Ce solvant présente les meilleures caractéristiques pour assurer la stabilité du complexe (soluté-transporteur).

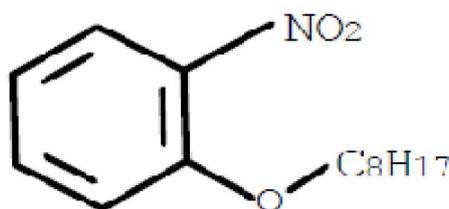


Figure II.4: Structure chimique de nitrophényloctyl éther (NPOE).

Ses propriétés physiques sont les suivantes :

- ✓ masse molaire de 251,33 g. mol⁻¹
- ✓ sa densité est de 1,041 (25 °C).
- ✓ une viscosité de 12,8 mPa. s
- ✓ température d'ébullition de l'ordre de 197-198 °C.
- ✓ son constant diélectrique élevé ($\epsilon=24$).

II.2.4. Support polymère

Le support polymérique utilisé dans notre travail est le triacétate de cellulose (TAC) et cela grâce à la facilité de sa mise en œuvre et les bonnes propriétés mécaniques et chimiques qu'il confère aux membranes MPP, c'est un polymère artificiel qui présente une très grande solubilité dans les solvants organiques et surtout dans le chloroforme.

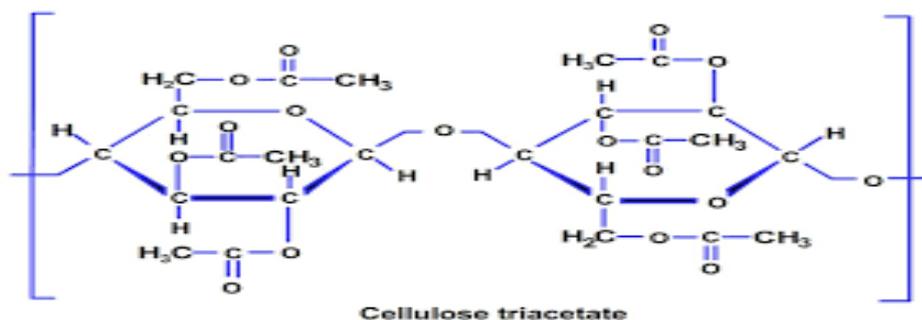


Figure II.5: Structure chimique de TAC.

II.3. Les expériences d'extraction liquide-liquide

II.3.1. Les phases aqueuses et organiques

Les phases aqueuses sont des solutions de concentrations initiales entre 10⁻⁴ M et 10⁻³ M en fer et en cadmium qui ont été préparées à partir de nitrates de fer (produits Fluka). L'acide utilisé est HNO₃ (produit prolabo). La force ionique du milieu aqueux est de 1 M (NaNO₃ comme sel de fond).

Les phases organiques sont constituées soit d'un extractant acide le di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA), soit d'un extractant neutre le tri-n-butyl phosphate (TBP) de concentrations variant de 10% à 20% dissous dans le chloroforme.

Le dosage du fer dans les phases aqueuses est effectué directement par spectroscopie d'absorption atomique à flamme air-acétylène. Dans les phases organiques une réextraction avant le dosage, par contact avec une solution d'acide contenant le même anion minéral (HNO_3) que celle de la phase aqueuse utilisée pour l'extraction du métal. La concentration est également déterminée par balance de masse.

II.3.2. Description du montage d'extraction liquide-liquide

Les extractions sont réalisées dans une cellule thermo régulée ($25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1$) munie d'un thermomètre de contrôle, d'une électrode combinée de verre et d'un agitateur magnétique comme le montre la figure II.6



Figure II.6 : Schéma de la cellule d'extraction liquide-liquide.

Dans toutes les expériences, 20 ml de phase organique chargée en extractant et 20 ml de phase aqueuse contenant l'espèce métallique à extraire sont mises en contact par

agitation. La durée de l'agitation est de 30 minutes, temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre. La phase organique est préalablement équilibrée avec une phase aqueuse de force ionique 1 M, pH = 1, exempte de métal.

Lorsque l'équilibre est atteint, on note le pH mesuré, puis l'agitation est arrêtée et la séparation des deux phases est obtenue par simple gravité. Des prélèvements de chaque phase ($V = 0,5$ ml) sont ensuite réalisés. La concentration du métal en phase aqueuse est déterminée directement après une dilution adéquate ; celle de la phase organique est déterminée après une réextraction du métal par une solution d'acide nitrique 0,1 M.

Plusieurs expériences d'extraction sont effectuées à différentes valeurs de pH de la phase aqueuse. Elles sont réalisées en utilisant la même solution aqueuse, pour laquelle on fait varier à chaque nouvelle expérience la valeur du pH par ajout d'un volume V_b d'une base ayant la même concentration en anion minéral que la phase aqueuse de départ.

Pour garder les volumes des deux phases égaux, un même volume V_b de phase organique est ajouté à cette dernière phase ; cela permet aussi de garder la concentration de l'agent extractant HL, quasiment constante après chaque opération d'extraction. Les résultats obtenus par le biais de ces expériences d'extraction vont permettre de déterminer les constantes d'extraction des différents métaux et les stœchiométries des complexes formés.

II.4. Elaboration des membranes

❖ Membranes liquides supportées (MLS)

Les membranes liquides supportées sont constituées d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés par un solvant organique non miscible à l'eau et contenant le transporteur.

❖ Membranes polymères plastifiées (MPP)

Les membranes polymères plastifiées MPP sont généralement composées d'un polymère le tri acétate de cellulose (TAC) ou les dérivées de la cellulose, d'un plastifiant (NPOE, DNPE) et d'un complexant pour assurer le transport facilité d'espèces chimiques à séparer.

II.4.1. Description des expériences de transport des ions métalliques

Les expériences de transport sont réalisées dans une cellule en téflon représentée sur la figure II.7. Ce dispositif est constitué de deux compartiments (la phase d'alimentation et la phase réceptrice) de volumes respectifs de 100 ml et d'une ouverture circulaire de 1cm de rayon entre les deux compartiments.

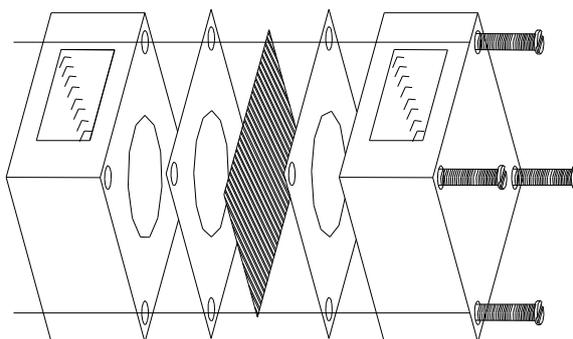


Figure II.7: Schéma de la cellule de transport utilisée dans le transport à travers les membranes MLS et MPP.

Les membranes liquides supportées MLS étudiées sont constituées de fines feuilles de polypropylène poreuses Celgard 2500.

Les caractéristiques de ces membranes sont :

Membrane	Porosité	taille des pores	Densité des pores	Epaisseur
Celgard 2500	45 %	0.04 μ m	7.10 ⁹ pores/ cm ²	2.510 ⁻² mm

Tableau II.4: Caractéristiques de d'une membrane MLS .

La membrane polymère plastifiée MPP étudiée est composée de triacétate de cellulose TAC, d'un plastifiant le nitro-phenyl-octyl-ether (NPOE). et d'un extractant le D2EHPA.

La membrane Celgard2500 a d'abord été imprégnée par l'extractant dissous dans le chloroforme. Celle-ci est ensuite placée en position d'utilisation par des joints en téflon dans l'ouverture de la cellule de transport. Nous versons dans le compartiment II la phase aqueuse réceptrice (100 ml) et dans le compartiment I la phase aqueuse contenant le métal à extraire (100 ml). L'agitation est assurée par des agitateurs entraînés par deux moteurs à une vitesse constante. Des prélèvements sont effectués dans les deux phases à des intervalles de temps déterminés et le dosage des métaux est effectué par spectrométrie d'absorption atomique après une dilution adéquate dans de l'eau distillée.

II.5. Méthode d'analyse et de caractérisation

III.5.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

Le fer a été analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme air-acétylène à l'aide d'un appareil SHIMADZU AA-6800 (figure 8).

- **Principe**

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

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

L'énergie d'un faisceau électromagnétique traversant la flamme est en partie absorbée par les atomes libres. Cette absorption entraîne une diminution de l'intensité du faisceau électromagnétique transmis. L'absorbance mesurée dépend de la concentration de l'élément dans la solution, donnée par une relation de la forme :

$$\log (I_0/I) = K l C$$

I_0 : intensité de la radiation incidente ;

- I : intensité de la radiation transmise ;
 l : longueur du chemin optique ;
 C : concentration de l'élément considéré.

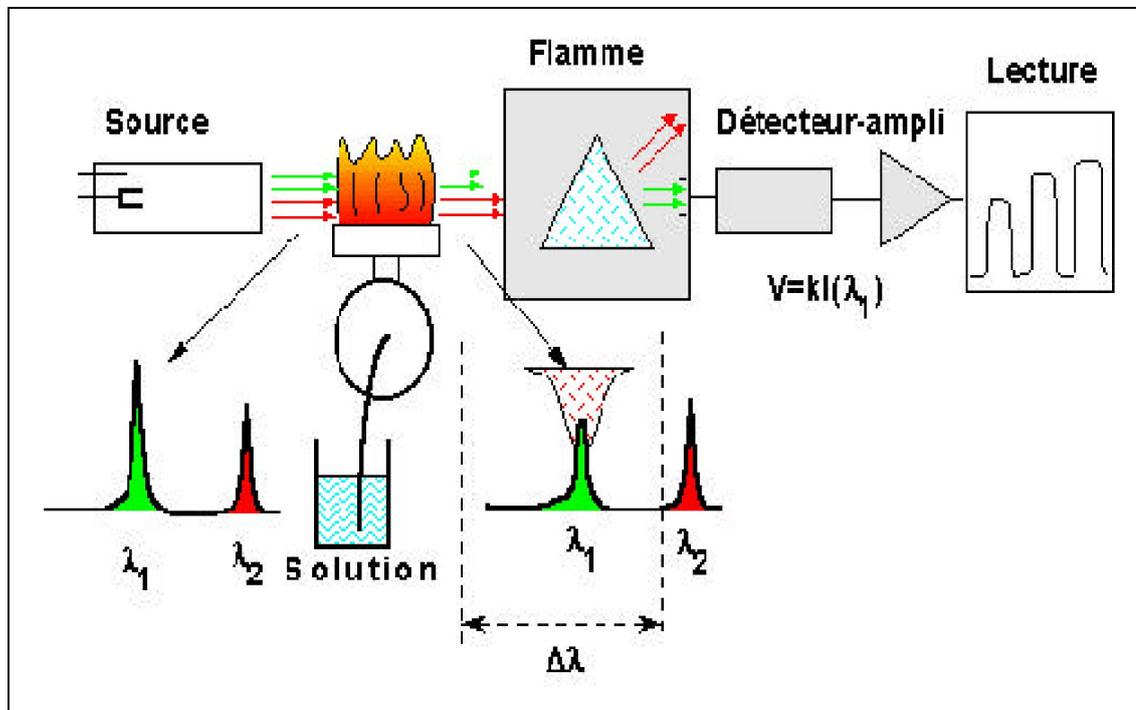


Figure II.8: Représentation schématique du spectrophotomètre d'absorption atomique.

Toutes les analyses du fer ont été effectuées avec une cathode creuse constituée de fer à une longueur d'onde de dosage du fer égale à $\lambda = 248,33 \text{ nm}$.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III. Résultats et discussions

III.1. Introduction

La bibliographie donne très peu d'informations sur la complexation et l'extraction du fer en milieu chlorure, nitrique et sulfate.

Comme nous l'avons présenté dans le premier chapitre concernant la partie généralités sur le fer, la plupart des travaux réalisés par différents auteurs montrent que l'extraction liquide du fer dépend d'un très grand nombre de paramètres physiques et chimiques et qu'une extraction quantitative n'est obtenue qu'avec une consommation importante de réactifs (agents de lixiviation, extractants, sels de fond) souvent onéreux, toxiques et très polluants pour l'environnement. Il est donc indispensable de définir des conditions optimales d'extraction du fer en vue d'applications au traitement de minerais de fer ou de valorisation de métaux stratégiques à partir de minerais ou d'équipements en fin de vie où le fer se trouve en tant que sous-produit majoritaire.

Parmi toutes les molécules rapportées dans la bibliographie, notre étude est préférentiellement axée sur quatre extractants qui ont montré d'intéressantes propriétés physico-chimiques et extractantes dont deux sont acides et échangeurs de cations, le -2-éthyl-hexyl phosphorique (D2HPA) de pka voisin de 1,7, la 3-phényl-4-benzol-5-isoxazolone (HPBI) de pka =1,23, les deux autres, un est basique, l'Aliquat 336 et l'autre est neutre, le tributyl phosphate (TBP). Ces extractants sont stables, très solubles dans les diluants aromatiques (kérosène, toluène etc.) tout comme dans les diluants aliphatiques (chloroforme, dichlorométhane, xylène, etc.). Afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs, les extractions, simple et mixte par le mélange mixte di(2-éthylhexyl) phosphorique-tri-n-butylphosphate, du fer sont réalisées dans le chloroforme où le complexe métal-ligand formé est soluble sans donner lieu à la formation d'une troisième phase entre la phase aqueuse et organique.

III.2. Mécanisme d'extraction

III.2.2. Par les extractants acides

a) Extraction du fer (III) par le HPBI

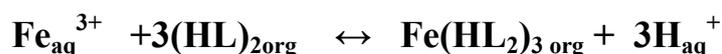
Le mécanisme d'extraction du fer (III) par le HPBI est donné par la réaction suivante [14]:



b) Extraction du fer(III) par le D2EHPA

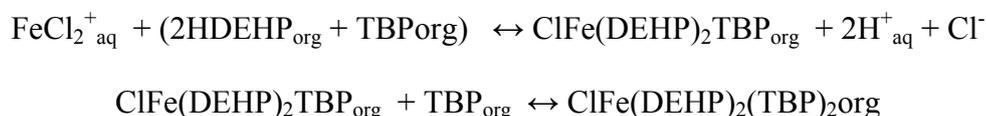
Les acides organophosphorés tel que le D2EHPA comportent dans leur structure des chaînes hydrophobes, un site donneur d'électrons (le groupement P=O) et un site donneur d'hydrogène (le groupement P-OH). Ces fonctionnalités confèrent à cette famille de molécules des propriétés d'auto-agrégation. Le dimère (HDEHP)₂ ou (HL)₂ formé par liaison hydrogène est l'agrégat considéré comme majoritaire dans la plupart des études. Le ligand HDEHP peut extraire un grand nombre de métaux par un mécanisme d'échange d'ions. Selon l'espèce métallique, deux ou trois dimères d'HDEHP sont nécessaires à l'extraction

Le mécanisme d'extraction du fer (III) par le D2EHPA dépend des paramètres de la phase aqueuse d'extraction (pH, composition, nature des cations et anions présents, concentration) et de la phase organique (nature du diluant). Dans les diluants apolaires tels que le chloroforme ou le xylène l'extraction et à partir de phases aqueuses de pH < 3, le mécanisme d'extraction est donné par l'équilibre suivant [15,16] :



III.2.3.Extraction synergique du fer(III) par le mélange D2EHPA/TBP

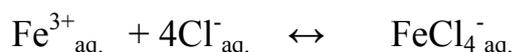
L'extraction synergique du fer (III) dépend, en plus des paramètres chimiques de l'extraction du fer(III) par le D2EHPA seul, du rapport de la concentration D2EHPA/TBP et de la nature et de la concentration de l'acide de la phase aqueuse d'extraction [17]. L'équilibre d'extraction est donné par :



III.2.4. Par les extractants basique (Aliquat 336) et neutre (TBP)

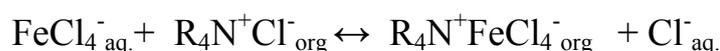
Le mécanisme d'extraction du fer (III) par les extractants basiques échangeurs d'anions et neutres se fait selon les équilibres suivants [11]:

1. Complexation de Fe(III) en phase aqueuse par Cl



2. Extraction de l'espèce anionique FeCl_4^{-} en phase organique sous forme d'une paire d'ions

a) Par l'extractant basique Aliquat 336 ($\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$) sous forme de la paire d'ions $[\text{R}_4\text{N}^+\text{FeCl}_4^{-}_{\text{org.}}]$.



b) Par l'extractant neutre TBP sous forme de la paire d'ions $[\text{FeCl}_4^{-}\text{TBPH}^+_{\text{org.}}]$



III.3. Extraction du fer(III) par les extractants acides

III.3.1. Extraction du fer(III) à partir du milieu nitrique par le HPBI et le D2EHPA

Les extractions du fer(III) par les deux extractants acides échangeurs de cations, le HPBI et le D2EHPA ont été réalisées dans les conditions suivantes :

-Phase organique: - HPBI 10^{-3}M , dans le chloroforme

- D2EHPA à 20% en poids dans le chloroforme

-Phase aqueuse: - $\text{Fe}^{3+} 10^{-3}\text{M}$ ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$) , $\text{HNO}_3 10^{-2}\text{M}$ pH = 2

La figure III. 1. représente les histogrammes du pourcentage d'extraction du fer(III) obtenus par les deux extractants dans le chloroforme.

Les extractions du fer sont faibles, le HPBI possède un pouvoir extractant nettement supérieur à celui du D2EHPA. Les pourcentages d'extraction par le HPBI est de 58% et celui par le D2EHPA est de 8% après trois heures d'expérience.

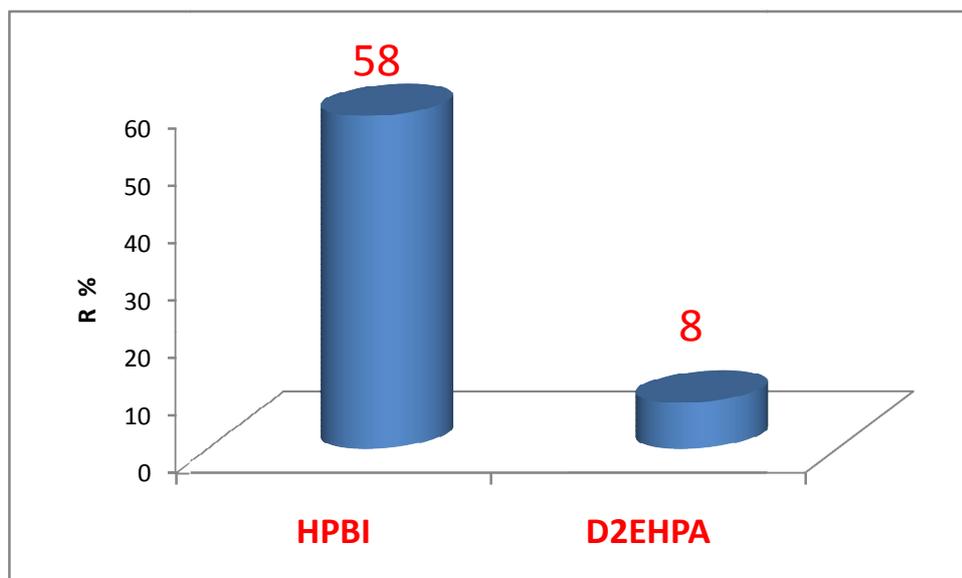


Figure III. 1. : Extraction du fer(III) par HPBI à 10^{-3} M, D2EHPA à 20 % dans le chloroforme à partir du milieu aqueux, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}$ M (HNO_3 à pH =2).

III.3.2. Extraction du fer(III) à partir du milieu chlorure

Le milieu chlorure est le milieu industriel le plus utilisé dans l'extraction du fer. Nous avons réalisé une étude sur l'extraction du fer (III) par les deux extractants HPBI et D2EHPA en milieu chlorure. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles utilisées pour le milieu nitrique.

Les résultats sont représentés sous forme d'histogrammes sur la figure III.2. Ils montrent que le fer est faiblement extrait par le HPBI, il est au contraire fortement extrait par le D2EHPA. Les pourcentages d'extraction sont :

D2EHPA (90 %) >> HPBI (47%)

Si nous comparons notre résultat à celui obtenu dans l'étude de l'extraction du fer (III) par le même extractant D2EHPA à 0,5M dans le kérosène à partir du milieu aqueux Fe^{3+} à 10^{-1} M, HCl 1M et NaCl 2M réalisée par B. Pospiech et al. [12], nous constatons que le taux d'extraction de 90 % que nous avons obtenu est supérieur à celui obtenu par ces auteurs (73,43 %). La diminution de la concentration d'acide chlorhydrique dans la phase aqueuse d'extraction est favorable à l'extraction du fer. Ceci s'explique par le fait que la

réaction entre le fer et D2EHPA implique un échange d'ions et donc une déprotonation de D2EHPA. La diminution de la concentration de protons est donc favorable à l'extraction du fer. De plus, l'acide chlorhydrique a un fort pouvoir complexant par Cl^- vis-à-vis du fer en solution aqueuse, la diminution de la concentration en HCl défavorise la formation de chloro complexes de fer en phase aqueuse et au contraire favorise la présence des ions Fe^{3+} extractibles en phase organique par le D2EHPA sous forme du complexe neutre $\text{Fe}(\text{HL}_2)_3$ org.

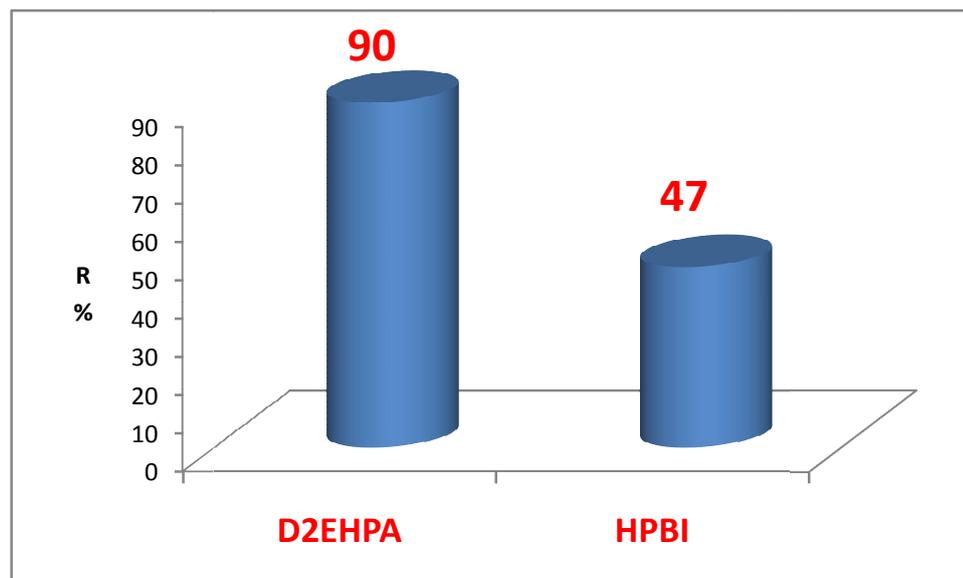


Figure III. 2: Extraction du fer(III) par les extractants acides HPBI à 10^{-3}M et le D2EHPA à 20 % dans le chloroforme à partir du milieu aqueux $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}\text{M}$ et $[\text{HCl}] = 10^{-2}\text{M}$.

III.3.3. Extraction du fer(III) par le HPBI dans le xylène

En extraction liquide-liquide de cations métalliques, le diluant joue un rôle prédominant sur l'extraction. Afin d'améliorer l'extraction du fer(III) par le HPBI, nous avons étudié l'extraction du fer(III) dans le xylène. Sur la figure III. 3. les histogrammes représentant les pourcentages d'extraction du fer (III) par le HPBI dans le chloroforme et le xylène montrent que l'extraction est plus élevée dans le xylène. Ceci peut être expliqué par le fait que la solubilité du xylène 0,0156 g/L dans l'eau contre 0,8 g/L pour le chloroforme fait que la formation du complexe $\text{Fe}(\text{PBI})_3$ est plus soluble dans le xylène, donc mieux extrait.

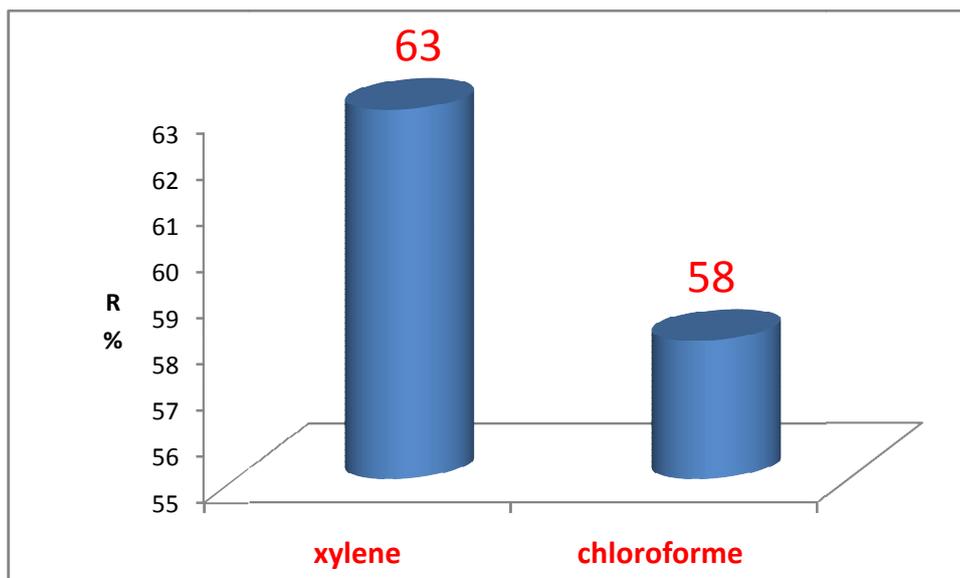


Figure III. 3: Comparaison de l'extraction du fer(III) par le HPBI à 10^{-3} M dans le xylène et le chloroforme à partir du milieu nitrique $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}$ M et $[\text{HNO}_3] = 10^{-2}$ M.

III.4. Extraction du fer (III) par les extractants neutres et basiques

Nous avons étudié les propriétés extractantes de l'Aliquat 336 et du tri-n-butylphosphate (TBP) vis à vis du fer (III) dans les conditions expérimentales suivantes :

- Phase aqueuse : - $\text{Fe}^{3+} 10^{-3}$ M, $\text{HCl} 10^{-2}$ M
- Phase organique : - Aliquat 336 à 10% en poids dans le chloroforme
 - Tri-n-butylphosphate TBP à 10% en poids dans le chloroforme

Sur la figure III. 4, nous avons présenté les résultats sous forme d'histogrammes. Nous remarquons que, sous les conditions expérimentales définies dans cette étude, les deux extractants extraient faiblement le fer(III) en comparaison aux résultats d'A. Nouioua et al. [6] où le fer est extrait à 98,5 % par TBP mais à la concentration 3M en TBP dans le chloroforme à partir d'une phase aqueuse contenant le chlorure de fer(III) à 0,01329 M, HCl à 5M et 2 M KCl à 2M.

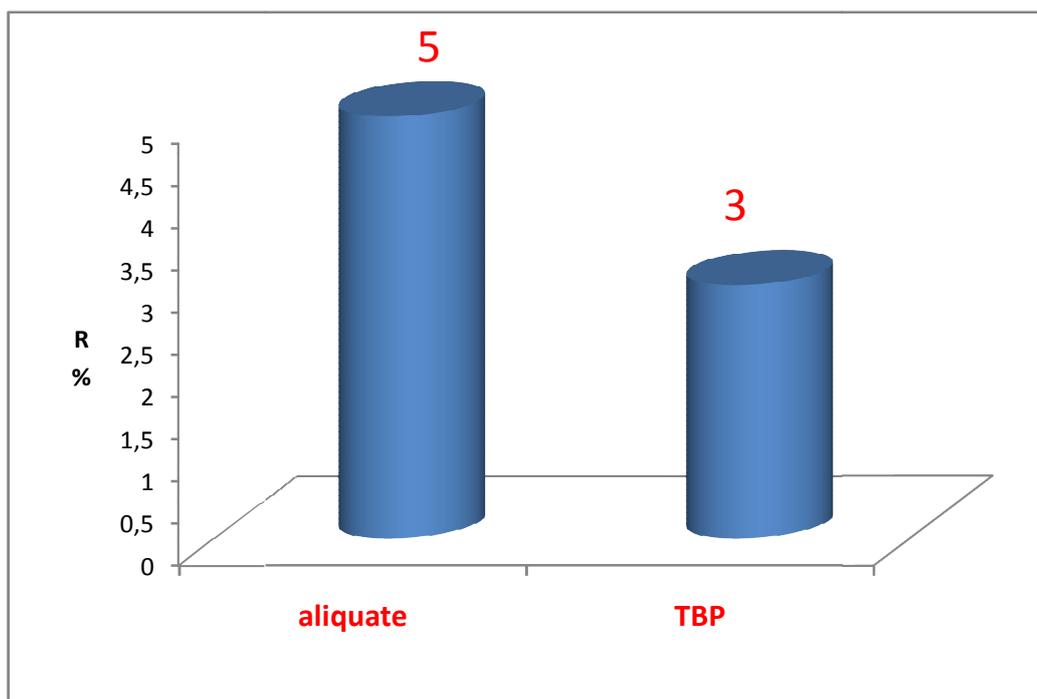


Figure III.4: Extraction du fer(III) par l'extractant basique l'Aliquat 336 à 10% et l'extractant neutre TBP à 10% dans le chloroforme à partir du milieu chlorure, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}\text{M}$ et $[\text{HCl}] = 10^{-2}\text{M}$.

III.5. Extraction synergie du fer(III) par le mélange (D2EHPA + TBP)

Dans les mêmes conditions expérimentales que celles qui ont été déjà définies précédemment, nous avons réalisé des extractions synergiques du fer (III) à partir du milieu chlorure par le système D2EHPA à 20% + TBP à 10% dans le chloroforme.

Nous avons ainsi représenté le rendement d'extraction sous forme d'un histogramme sur la figure III. 5.

Nous constatons que l'ajout du TBP au D2EHPA joue un rôle principal dans l'extraction du fer. Le pourcentage d'extraction du fer par le mélange D2EHPA + TBP est nettement supérieur à celui obtenu par le D2EHPA seul, ce qui montre l'effet synergique du TBP sur l'extraction du fer. Le taux d'extraction est tel que :

$$\text{D2EHPA} + \text{TBP} (100\%) > \text{D2EHPA} (90\%)$$

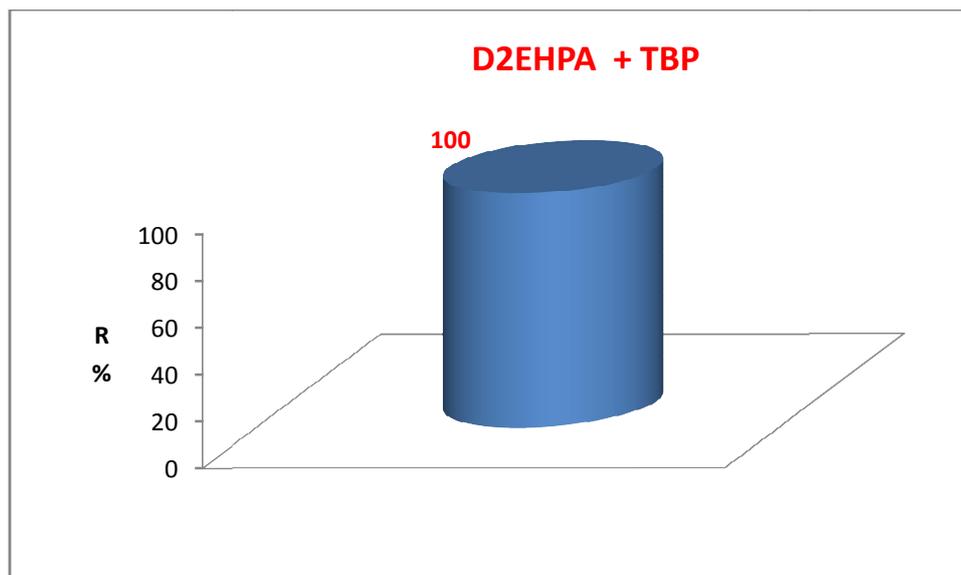


Figure III. 5 : Extraction synergique du fer(III) par le mélange (D2EHPA 20%+TBP 20 %) dans le chloroforme à partir du milieu chlorure, $[Fe^{3+}] = 10^{-3}M$ et $[HCl] = 10^{-2}M$

III.6. Conclusion d'extraction

Les résultats des expériences d'extraction du fer (III) sous les conditions expérimentales définies dans cette étude par les quatre extractants montrent que :

- L'extraction du fer(III) est favorisée à partir du milieu chlorure.
- Le D2EHPA possède un pouvoir extractant dans le chloroforme supérieur à celui des trois autres extractants.

D2EHPA (90%) > HPBI (47 %) > Aliquat 336 (5%) > TBP (3%)

En comparaison aux travaux rapportés dans la bibliographie, ce résultat montre que l'extraction du fer à partir de HCl 0,01M est quantitative et nécessite pas la présence d'acide et d'un sel de fond dans la phase aqueuse d'extraction et de l'extractant en phase organique à des concentrations élevées en acide (>4M), en sel de fond (>1M) et en extractant (>30% en poids).

L'extraction du fer(III) par le mélange D2EHPA +TBP à partir du milieu aqueux chlorure montre que le fer est extrait synergiquement avec un taux d'extraction de 100%. Vu les faibles concentrations en réactifs utilisés dans ce travail et le pourcentage d'extraction supérieur à ceux obtenus par d'autres auteurs, ce résultat présente un intérêt particulier dans l'extraction du fer.

III.7. Transport du fer (III) à partir d'un milieu chlorure par le mélange D2EHPA et TBP

Des essais de transport du fer (III) par une membrane liquide supportée MLS imprégnée par le mélange D2EHPA 20% /TBP à 10% dans le chloroforme et une membrane polymère plastifiée MPP ont été réalisés (figure III.6). Nous reportons dans ce paragraphe les conditions expérimentales du transport du fer(III).

- Phase aqueuse I d'alimentation contenant le fer (III) à $10^{-3}M$, HCl à $10^{-2}M$

-Phase aqueuse II réceptrice constituée de H_2SO_4 à 0,5M ou de H_3PO_4 à 0,5M ou de HCl à 0,5M.

Les membranes :

-MLS Celgard 2500 imprégnée par le mélange (D2EHPA 20% /TBP 10%) / $CHCl_3$

-MPP préparée à partir : de 0,05 g TAC, du mélange (D2EHPA20% + TBP 10%)/ $CHCl_3$).

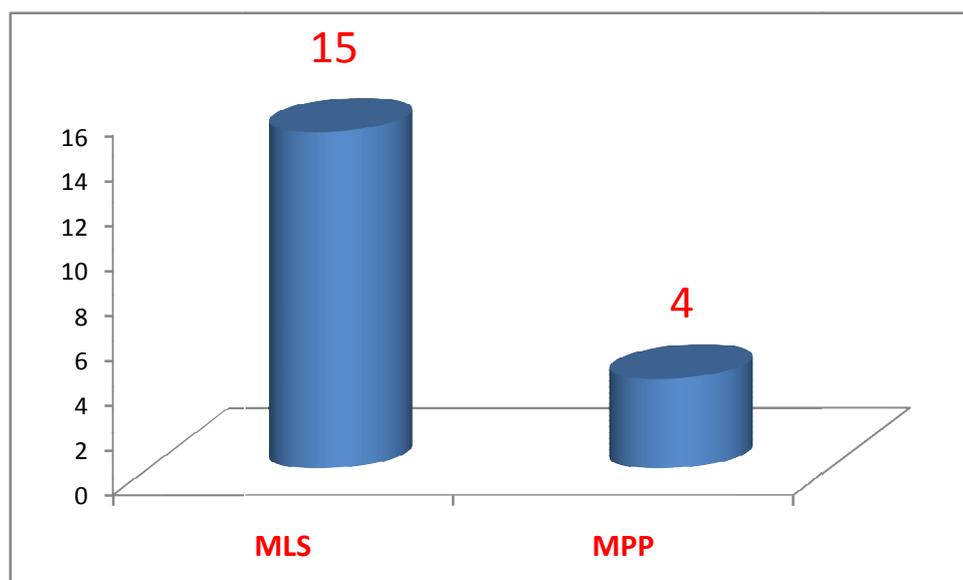


Figure III.6 : Transport du fer $10^{-3}M$ ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) dans H_2SO_4 à $pH=2$ Par (D2EHPA20% +TBP 10%) à travers les MLS et les MPP.

Les histogrammes représentant les rendements d'extraction du fer dans la MLS et la MPP sont portés sur la figure III 6. Le taux de transport obtenu dans les deux types de membranes est faible.

III.8. Effet de la nature de la phase réceptrice sur le transport du fer (III) à travers la MLS

La vitesse et le pourcentage de métal transporté de la phase aqueuse d'alimentation vers la phase aqueuse réceptrice à travers la membrane dépend considérablement de la nature de l'acide ou de l'agent de réextraction dans la phase réceptrice.

Les histogrammes de la figure III.7 montrent que quel que soit la nature de l'acide étudié, le pourcentage de fer transporté de la phase aqueuse I vers phase aqueuse II reste faible et varie dans l'ordre :

$$\text{H}_2\text{SO}_4 (15\%) > \text{H}_3\text{PO}_4 (8\%) > \text{HCl} (6\%)$$

Le pourcentage d'extraction du fer (III) de la phase aqueuse I vers la membrane est de 95% après un temps de transport de 4h. Tout le fer (III) reste accumulé dans la membrane

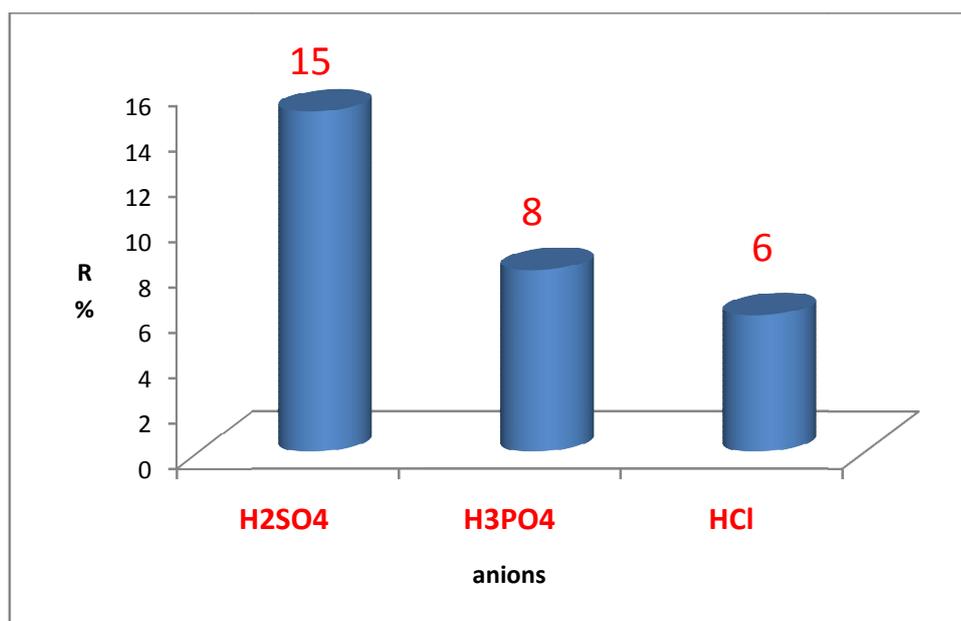


Figure III. 7 : Effet de la nature de la phase réceptrice sur le transport du fer ($\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$) par le (D2EHPA 20% + TBP 10%) dans (HCl à pH=2) par MLS.

III.9. Conclusion

Il découle de ces expériences de transport du fer (III) à travers les deux types de membranes MLS imprégnée le mélange D2EHPA + TBP et la MPP constituée de TAC + D2EHPA + TBP + NPOE que :

- le fer(III) est extrait quantitativement de la phase I vers la membrane et le résultat est comparable à celui obtenu dans les expériences d'extraction liquide liquide.
- la dés extraction du fer (III) de la membrane vers la phase réceptrice est très limitée après quatre jours de transport.

Les paramètres chimiques favorisant l'extraction du fer (III) de part et d'autre de la membrane sont : la concentration en extractant-transporteur, le diluant, la quantité de support, la nature du plastifiant dans les deux membranes et les paramètres liés aux deux phases aqueuses I et II tels que le pH, la présence d'un sel de fond dans la phase I et d'un agent ou d'acides sulfurique, phosphorique et chlorhydrique dans la phase II.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés extractantes de quelques ligands acide, neutre et basique vis à vis du fer (III) et la mise au point de conditions optimales d'extraction en vue d'applications au traitement de minerais et/ou d'élimination de traces de fer de solutions contenant des métaux rares.

L'étude bibliographique sur l'extraction et le transport par membranes du fer(III) a montré que l'extraction de ce dernier par les extractants acide, basique et neutre à partir de milieu aqueux chlorure et nitrate n'est possible qu'à des concentrations élevées en extractant et en présence d'acide concentré et une force ionique élevée et les rendements des extractions du fer sont plus élevés à partir du milieu chlorure.

Les résultats des expériences d'extraction du fer (III) sous les conditions expérimentales définies dans cette étude (en réduisant les quantités de réactifs utilisés) par les quatre extractants considérés montrent que:

- L'extraction du fer(III) est favorisée à partir du milieu chlorure.

- Le D2EHPA possède un pouvoir extractant dans le chloroforme supérieur à celui des trois autres extractants et que l'extraction du fer (III) à partir du milieu chlorhydrique 0,01M est quantitative. La séquence d'extraction suit l'ordre:

D2EHPA (90%) > HPBI (47%) > Aliquat 336 (5%) > TBP (3%)

- L'extraction du fer(III) par le mélange D2EHPA (20%) + TBP (10%) à partir du milieu aqueux chlorure montre que le fer est extrait synergiquement avec un taux d'extraction de 100%.

- Les expériences ponctuelles du transport du fer à travers la membrane liquide supportée MLS et la membrane polymère plastifiée MPP par le mélange D2EHPA+TBP donnent des rendements de transport négligeables. Des études complémentaires sont nécessaires pour rendre ce système d'extraction applicable dans les membranes.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: M. Bernard. Cours de chimie minérale édition. dunad 2^{ème} édition juillet 2005.
- [2]: J. P. Brun <procèdes des séparations par membrane >, Ed, Masson, paris (1989).
- [3]: Pius doreola , yusukekurobe , michiakimatsumoto, solvent extraction and stripping of Fe and Mn from aqueous solution using ionic liquids as extractants, chemical engineering transactions (2017) vol. 57,1135-1140.
- [4]: R. k. Biswas, M. R. Ali, Md. A Habib, S. M. A. Salam, A.K. Karmakar, Solvent Extraction of Fe(III) from Aqueous Chloride Solution by Cyanex 301 Dissolved in Kerosene. Journal of Scientific Research (2010) 3(1):97-109.)
- [5]: T. Sato, liquid liquid extraction of iron (III) from hydrochloric acid solution by tributylphosphate, Shiguen-to-Sosai, (2002) (18) 612-616,
- [6]: A. Nouioua*, D. Barkat, liquid-liquid extraction of iron (III) from ouenza iron ore leach liquor by tributylphosphate, j FundamAppl Sci. 2017, 9(3), 1473-1484
- [7]: Y. Liu, Sang-Ho Nam, and M Lee*, Stripping of Fe (III) from the Loaded Mixture of D2EHPA and TBP with Sulfuric Acid Containing Reducing Agents
- [8]:M.BARTKOWSKA, Magdalena REGEL-ROSOCKA, J. SZYMANOWSKI, extraction of zinc(II), iron(III) and iron(II) with binary mixtures containing tributyl phosphate and di(2-ethylhexyl)phosphoric acid or cyanex 302.
- [9]: B.Ghafarizadeh 1 and F.Rashchi. Separation of Manganese and Iron from Reductive Leaching Liquor of Electric Arc Furnace Dust of Ferromanganese Production Units by Solvent Extraction. Journal of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tehran, Vol. 45, No.2, December 2011, PP. 97-107.
- [10]:M. Baczyńska, M. Regel-Rosocka, M.T. Coll, Agustin Fortuny, Ana Maria Sastre & MaciejWiśniewskiSep. Sci. and Technol. (2016) Volume 51, Issue 15-16, 2639-2648.
- [11]: B. POŚPIECH*, W. WALKOWIAK**, M.J. WOŹNIAK, application of tpb in selective removal of iron (III) in solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes processes. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 39 (2005), 89-98.

- [12]: B. Pospiech, W. Walkowiak, studies on iron (III) removal from chloride aqueous solutions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA, *J. Physicochem. Probl. Miner. Process*, 2010, 44, 195-204.
- [13]: Zhanga G, Chena D, Weia G, Zhaoa H, Wanga L, Qia T, Menga F and L. Menga, Extraction of iron (III) from chloride leaching liquor with high acidity using tri-n-butylphosphate and synergistic extraction combined with methyl isobutyl ketone, *J. Separation and Purification Technology*, 2015, 150, 132–138.
- [14]: extraction et transport des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cd^{2+} par membrane liquide supportée et par membrane polymère plastifiée contenant la 3-phenyl-4- benzoyl-5- isoxazolone. Thèse doctorat, Mme L. Mitiche épouse Klaleche, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Mai 2010.
- [15]: Y. Liu, sang-Ho Nam, and M. lee, Stripping of Fe (III) from loaded mixture of D2EHPA and TBP with sulfuric acid containing reducing agents. (2014), 35, 2109-2113.
- [16]: C. Baes et H. Baker, « The Extraction of Iron(III) from Acid Perchlorate Solutions by Di -(2-Ethylhexyl)- Phosphoric Acid in Normal-Octane », *J. Phys. Chem.*, (1960), 64, 1, 89-94.
- [17]: K. K. Sahu et R. P. Das, « Synergistic extraction of iron (III) at higher concentrations in D2EHPA-TBP mixed solvent systems », *Metall. Mater. Trans. B*, (1997), 28, 2, 181-189.

Résume :

Ce travail de master porte sur l'extraction du Fer III par les extractants acides le 2-éthyl hexyl phosphorique (D2EHPA) , la 3-phenyl-4-benzoyl.5- isoxazolone (HPBI), basique l'aliquat 336 , neutre (TBP) et par le mélange (D2EHPA + TBP) , il a comme objectif , la recherche d'extractants performants et des conditions optimales susceptibles d'extraire le Fer (III) en milieu acide.

Les résultats des extractions ont montré que l'extraction du Fer (III) est favorisée à partir du milieu chlorure. Le D2EHPA a partir 20% en poids dans le chloroforme extrait fortement le Fer (III).

La séquence d'extraction suit l'ordre :

D2EHPA (90%) > HPBI (47%) > Aliquat 336 (5%) > TBP (3%)

Le Fer est extrait synergiquement par le mélange D2EHPA 20% + TBP à 10%.

L'extraction est :

D2EHPA 20% + TBP à 10% = (100%) > D2EHPA 20% = (90%) > TBP à 10% = (3%)