

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



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat en sciences en : Chimie Industrielle

Option : Génie Chimique

Lixiviation du Minerai du Zinc de Chaabet El Hamra et Extraction Sélective des Métaux par la Salicylidèneaniline.

Présentée par :

DJENETTE EL BAR / E.P. BOUCHERITTE

Soutenue publiquement le //2016

Devant le jury composé de :

Dibi	Amar	Professeur	Président	Université de Batna
Barkat	Djamel	Professeur	Directeur de thèse	Université de Biskra
Lanez	Touhami	Professeur	Examineur	Université d'El-oued
Lahrach	Mokhtar	Professeur	Examineur	Université de Djelfa
Omari	Mahmoud	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Nedjar	Zohir	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Biskra

Remerciements

Je tiens tout d'abord à présenter mes remerciements à mon DIEU qui m'a aidé et m'a donné la force afin de réaliser ce modeste travail.

J'exprime ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur *Barkat Djamel*, chef d'équipe du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra, pour avoir accepté de diriger cette étude, pour ses qualités humaines et pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail; malgré ses lourdes tâches pédagogiques et administratives.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur *Dibi Amar*, Professeur à l'université de Batna. Je le remercie d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

Je remercie profondément Monsieur *Touhami Lanez*, Professeur à l'université d'El-oued, pour avoir accepté de juger ce travail et participer à ce jury de thèse.

Mes sincères remerciements à Monsieur *Lahrach Mokhtar*, Professeur à l'université de Djelfa, pour avoir accepté notre invitation à participer à ce jury.

Mes plus vifs remerciements à Monsieur *Omari Mahmoud*, Professeur et directeur du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie profondément Monsieur *Nedjar Zohir*, Maître de Conférences 'A' à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il m'a fait de participer à ce jury.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et particulièrement ma famille, tous les personnels responsables des départements chimie industrielle, hydraulique et agriculture.

DÉDICACE

Je dédie ce travail

A

Mes très chers parents qui ont toujours veillé sur moi

Mon mari de son aide & mes enfants : Abed Elrahmen et Abed Elraouffe

Mes frères et mes sœurs & la grande sœur de mon mari.

Toute ma famille & la famille de mon mari.

Tous mes collègues de l'université & de CRSTRA & mes amis.

Toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Les métaux lourds, ou éléments en traces (Cd, Pb, Zn, Cr, Fe, Cu ...), sont des éléments naturels présents dans les divers milieux de notre environnement: l'air, l'eau, et les sols. Aujourd'hui, un grand nombre de techniques de récupération de métaux, domestiques ou industrielles, sont utilisées. Elles diffèrent les unes des autres et incluent, par exemple, l'extraction liquide-liquide, la flottation, la précipitation, l'adsorption... etc. Parmi ces techniques, la lixiviation et l'extraction liquide-liquide sur les quelles repose notre étude, ont montré de grandes performances pour la récupération des métaux divalents comme le fer, cuivre et le zinc.

La lixiviation est l'art d'extraire les métaux de leurs minerais. Les minerais contiennent généralement les éléments métalliques à l'état oxydé. La majorité parmi eux sont des sulfures, des oxydes, des chlorures ou des carbonates. Cette technique est souvent utilisée pour des métaux lourds et précieux comme le cuivre, le zinc et l'uranium; elle est basée sur des réactions chimiques visant à absorber spécifiquement la substance à extraire.

La lixiviation directe de la sphalérite a reçu une attention considérable au cours des dernières décennies en raison de l'application facile de cette technique et la protection de l'environnement. L'avantage important de cette méthode est que le sulfure dans le concentré de minerai est habituellement converti en soufre élémentaire, ce qui évite la production de SO_2 [1].

Deux principales méthodes ont été proposées pour la lixiviation des sulfures du zinc. La lixiviation directe sous pression et la lixiviation directe sous pression atmosphérique qui sont effectuées dans des milieux à l'aide de l'oxygène sous pression et l'ion ferrique sulfate comme oxydants respectivement [2].

L'extraction par solvant ou extraction liquide-liquide est la récupération d'un métal d'une phase liquide à une autre phase organique. Cette méthode est largement appliquée par le recouvrement de quantités appréciables d'éléments métalliques pour la protection de l'environnement.

Par conséquent, l'extraction liquide-liquide comprend la séparation d'une grande variété de solutés entre deux phases liquides non miscibles où la phase aqueuse contenant le métal sous forme d'ions libre ou neutre et une phase organique contenant l'extractant dans diluant organique. la sélectivité et l'efficacité de la séparation est contrôlée par le choix des deux phases.

Un grand nombre de bases de Schiff ont été utilisés comme extractants dans les procédés d'extraction liquide-liquide à l'égard de leurs importances propriétés physico-chimiques [43]. La salicylidèneaniline est extractant chélatant qui à été employer dans les opérations d'extraction de divers métaux divalents.

Dans le cadre global d'une nouvelle thématique de recherche sur lixiviation des métaux à partir des roches de mine et leurs extractions sélectives, nous avons scindée notre thèse en cinq chapitres principaux :

Le premier chapitre concerne les généralités sur la lixiviation des métaux à partir de gisement; ainsi que les rappels bibliographiques concernant la lixiviation en générale.

Le deuxième chapitre, concerne aussi les généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux en générale ainsi que les rappels bibliographiques sur l'extraction sélective des métaux par les différents extractants utilisés en générale et les bases de Schiff en particulier.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de la lixiviation chimique du minerai de Chaabet El Hamra par l'acide sulfurique du zinc (II), fer (II) et cuivre(II) avec leurs études cinétiques.

Le quatrième chapitre est réservé à la présentation des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction zinc (II), fer (II) et cuivre(II) en milieu sulfate par la salicylidèneaniline en fonction des paramètres telle que le pH et la concentration de l'extractant ; puis le dernier chapitre concerne l'extraction sélectives des métaux à partir de solution lixiviée du minerai de Chaabet El Hamra.

Finalement, une conclusion générale clora et résume les principaux résultats obtenus dans ce travail de thèse et mettra en relatif à la fois les point favorable et les perspectives à venir.

I.1. Généralités sur la lixiviation

I.1. Généralités sur la lixiviation

Les mines existent depuis la préhistoire. À partir du XIX^e siècle surtout, les évolutions techniques et de la géologie ont permis d'exploiter plus rapidement des gisements de plus en plus profonds. Le gisement extrait de la mine subit un traitement qui permet de récupérer les minéraux de valeur.

Généralement, le gisement a des petites quantités de minéraux nécessaires mélangés à des quantités beaucoup plus grandes de résidus minéraux sans valeur économique (gangue).

La préparation du gisement consiste à séparer (ou libérer) les minéraux nécessaires de la gangue. Parmi les principales étapes du traitement du gisement, mentionnons : le concassage et le broyage, la séparation chimique ou physique.

Le concassage et le broyage du gisement visent à libérer physiquement les minéraux nécessaires avant de les séparer des résidus par des procédés physiques et chimiques. Le concassage, effectué à sec, sert à simplifier le gisement en particules primitives. Le broyage, effectué pour obtenir des particules plus minces, se fait en milieu humide, parfois avec l'ajout de substances chimiques comme le carbonate de sodium, le cyanure de sodium et le dioxyde de soufre dans le circuit de broyage, en vue de la séparation du minerai.

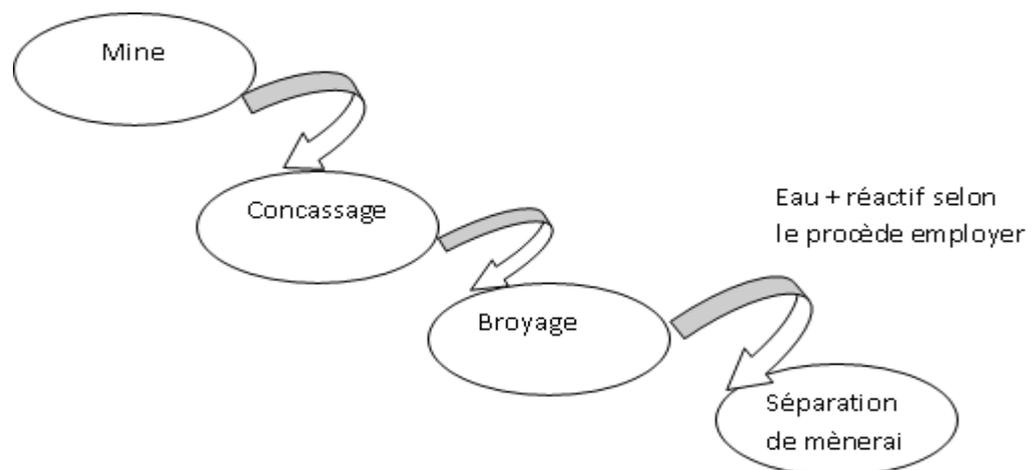


Schéma 1 : les activités habituelles dans les mines.

I. 1.2. Séparation du minerai

La séparation du gisement fait intervenir des procédés physiques ou chimiques. Le produit final de la séparation est un concentré de minerai. Après la séparation, certains concentrés subissent d'autres traitements, comme la fusion, qui produisent des métaux purs prêts à la vente.

I.1.2.1. Procédé de séparation physique

Les procédés de séparation physique exploitent les différences entre les propriétés physiques ou le comportement des diverses particules de minéraux, par exemple la taille, la densité et l'énergie superficielle. L'ensemble du minerai ne subit aucune transformation chimique, mais on utilise parfois des réactifs chimiques pour faciliter le procédé de séparation.

Quelques procédés de séparation physique courants

i. *La séparation par gravité*

On peut séparer les minéraux en exploitant leurs différentes densités. On le fait surtout pour le minerai de fer et l'or, mais aussi pour le tungstène, le tantale et le niobium. La séparation par gravité peut en outre servir à pré concentrer les minéraux métallifères avant leur traitement ultérieur.

ii. *La séparation magnétique*

On peut séparer les minéraux en exploitant leurs différentes susceptibilités magnétiques. Tout comme la séparation par gravité, la séparation magnétique requiert en général une quantité de réactifs moindre que certaines autres méthodes de séparation.

iii. *La séparation par flottation*

La flottation est utilisée pour séparer une grande variété de minéraux en fonction des différentes propriétés superficielles des minéraux en contact avec l'air et l'eau. Il s'agit du procédé le plus souvent employé pour récupérer les minerais de métaux communs bien qu'il soit aussi utilisé dans les opérations de procédés pour l'uranium et l'or.

I.1.2.2. Procédés de séparation chimique

La séparation chimique se fait par lixiviation d'un ou de plusieurs minéraux, en particulier pour récupérer les métaux, on utilise divers procédés chimiques. L'hydrométallurgie (lixiviation) est considérée comme une méthode intéressante et plus respectueuse de l'environnement pour le traitement des matériaux ayant une faible teneur en métal.

Pour séparer les minéraux, on utilise divers procédés chimiques, dont les suivants :

i. *La lixiviation au cyanure :*

La lixiviation au cyanure constitue la principale méthode employée pour récupérer l'or et l'argent. Pour dissoudre le métal, on emploie une solution diluée cyanure de calcium ou de cyanure de sodium. Après la lixiviation, on récupère les métaux dans la solution par absorption directe à partir de la pulpe de lixiviation, au moyen de granules de charbon activé ou par l'ajout de poussière de zinc à la solution, ce qui entraîne la précipitation des métaux précieux dans la solution.

ii. *La lixiviation à l'acide sulfurique :*

Le traitement du minerai d'uranium se fait à l'aide d'acide sulfurique qui est utilisé pour dissoudre l'uranium. L'uranium est ensuite extrait de la solution par échange d'ions ou par solvants, ce qui entraîne l'adsorption de l'uranium par une résine ou un solvant organique. Enfin, l'uranium est retiré de la résine ou du solvant. Dans certains cas, l'acide sulfurique peut aussi servir à la lixiviation du minerai de cuivre.

I. 1.3. Définitions de lixiviation chimique

La lixiviation permet de extraire des éléments constitutifs de minéraux en faisant passer une solution aqueuse à travers le sol permettant la dissolution des matières solides qui y sont contenues. Cette technique est couramment utilisée dans le secteur minier pour récupérer des métaux de valeur (argent, or, cuivre, uranium, zinc...) à partir de matériaux géologiques.

La lixiviation est une réaction de formation de complexes entre les éléments des lixiviants de la solution et le métal contenu dans la roche. C'est une réaction lente limitée par la distribution des réactifs dans le solide et des produits de la réaction dans la solution.

I.1.4. Les différents paramètres de lixiviation chimique

Pour extraire des minéraux, on est obligé d'utiliser des techniques exigeantes d'affecter les conditions dans lesquelles ces minéraux sont soumises. Les expériences présentent chacun un choix plus ou moins artificielle des paramètres de lixiviation (temps de lixiviation, type de lixiviant, rapport solide/liquide, agitation, tailles des grains, etc.).

La mise en œuvre d'un test de lixiviation est constituée des étapes suivantes :

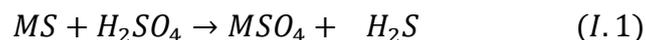
- L'état physique de l'échantillon testé : granulaire ou massif. Selon les besoins, un matériau massif peut être broyé à une granulométrie maximum donnée pour subir un essai de lixiviation donné.
- La nature de l'agent lixiviant : il peut s'agir d'eau pure (eau désionisée et saturée en air à 20 °C) ou de solutions aqueuses contenant des espèces chimiques (acides, bases, sels, complexant,) à des concentrations fixées.
- Le rapport Liquide / Solide peut être soit fixé au départ du test (exemple L/S = 10 l/kg) soit varier de façon continue tout au long du test de lixiviation (le rapport peut ainsi varier de 0 à plus de 100 très facilement).
- La variation de la durée de temps t de chaque opération de lixiviation pour établir une cinétique de mise en solution effectivement d'observer un état d'équilibre.

I.1.5. Types de la lixiviation chimique des sulfures

I.1.5.1. Lixiviation en milieu sulfate

Lixiviation par l'acide sulfurique est la plus développée et la plus utilisée que d'autres agents lixiviants comme des chlorures, des nitrates, des amines ; parce qu'elle est économique, et moins corrosive.

La dissolution des sulfures MS est effectuée par une réaction [3,4] comme suivant:



Qu'on la réaction se déroule à l'air libre, l'oxygène dissous participe à la réaction et l'on obtient une lixiviation lente semblable à la lixiviation sous pression d'oxygène.

I.1.5.2. Lixiviation oxydante

Au cours de la lixiviation en milieu sulfate; il y'a une formation des produits qui engendrent un écran à la surface des minéraux qui terminent rarement à passiver la lixiviation des minéraux. Cette passivation est due principalement aux polysulfures et au soufre élémentaire constitués par la réaction décrite par différent auteurs [5]. Pour cette raison on la lixiviation oxydante est réalisée à des températures et pressions faibles lorsqu'on utilise l'ion Fe^{3+} comme oxydant et à des températures et pressions élevées dans le cas de l' O_2 . Le tableau 1 résume les déférentes réactions chimiques de la lixiviation oxydante des sulfures. Il est à noter que le soufre est oxydé dans le cas ou la lixiviation se fait sous pression d'oxygène et à des hautes températures [6-8].

Tableau 1: Réactions chimiques de la lixiviation chimique oxydante des sulfures [8].

Méthode de Lixiviation	zone de Température °C	Réaction chimique
		$MS + Fe^{3+} \rightarrow M^{2+} + Fe^{2+} + S^0$ (I.2)
		$CuFeS_2 + 2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 5FeSO_4 + 2S$ (I.3)
Lixiviation ferrique	20-100	$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + CuS + 2FeSO_4$ (I.4)
		$CuS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 2FeSO_4 + S$ (I.5)
		$ZnS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S$ (I.6)
		$PbS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow PbSO_4 + 2FeSO_4 + S$ (I.7)
		$2CuFeS_2 + 2.5O_2 + 5H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + 5S + 5H_2O$ (I.8)
Lixiviation Sous pression d' O_2	100-170	$2FeS + 0.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2FeSO_4 + 2S + H_2O$ (I.9)
		$ZnS + 0.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + S + H_2O$ (I.10)
		$CuS + 0.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + S + H_2O$ (I.11)
		$S + 1.5O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ (I.12)
Lixiviation Sous pression d' O_2	180-230	$CuFeS_2 + 8.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4 + 2S + 5H_2O$ (I.13)
		$CuS + 2O_2 \rightarrow CuSO_4$ (I.14)
		$2FeS + 7.5O_2 + H_2O \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$ (I.15)
		$2FeSO_4 + 0.5O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$ (I.16)

I.1.5.3. Lixiviation bactérienne des sulfures

La biolixiviation (appelée aussi lixiviation biologique ou lixiviation bactérienne) est une technique d'extraction de métaux à grands intérêts économiques d'une roche, mettant en jeu des micro-organismes capables de convertir ces métaux de la forme solide à la forme soluble, qui pourront ensuite être extraits.

Ces processus peuvent être dissociés dans les eaux des sites à déshydratation minière acide (bactéries mésophiles) ou des sources hydrothermales (bactéries thermophiles). Lorsque les microorganismes utilisent les minéraux comme source d'énergie en saisissant des électrons pour leur enrichissement. Cette technique s'effectue sans rejet de SO₂ dans l'atmosphère [9].

Cette technique est naturelle, économique et importante sur le plan environnemental. Elle s'effectue à des températures et pressions faibles avec une vitesse de réaction lente, mais leur inconvénient est l'obtention des solutions diluées.

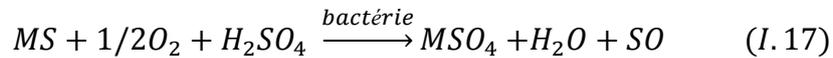
On a trois catégories de bactéries suivant qu'elles procèdent à température faible, moyenne ou exagérée [8,10] sont :

- Les bactéries mésophiles largement connus par leur activité métabolique à température faible et moyenne (30°C à 35°C) sont Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus thiooxidans, Leptospirillum ferrooxydans (thermotolerant up to 50°C) et Thiobacillus caldus ;
- Les bactéries thermophiles moyenne (biolixiviation de 50°C à 55°C) : Thiobacillus caldus, Sulfolobus (tolérant jusqu'à 63°C), Sulfolobus thermosulfidooxydans, Sulfolobus acidophilus et Acidimicrobium ;
- Les bactéries thermophiles exagérées (60°C à 85°C) : Sulfolobus (sulfolobus metallicus, sulfolobus acidocaldarius), Acidianus brierleyi.

On a deux mécanismes pour cette lixiviation :

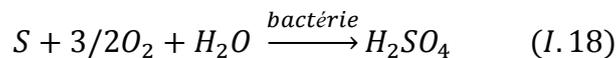
a. mécanisme direct

Par des moyens oxydants biologiques directs, la phase sulfurée de sulfate est en contact direct avec les bactéries en absence d'ions ferriques ou ferreux.



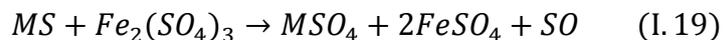
Généralement les sulfures sont insolubles dans les milieux lixivants acides, ainsi que leurs sulfates sont presque tous solubles. La réaction se réalise avec un contact de la bactérie et le minéral sulfuré solide, de manière que la cinétique dépend de la surface spécifique du minéral et des produits qui s'établissent en surface, qui tendent souvent à engorger ce contact.

Le soufre qui ne figure pas dans l'équation chimique (I.17) a tendance à passiver les particules solides et arrêter la dissolution des sulfures. Il est éliminé en surface par oxydation catalysée par les bactéries selon la réaction (I. 18) :



b. mécanisme indirect

Les ions ferreux sont oxydés par des bactéries en ions ferriques et les ions ferriques oxydent subséquemment le minéral sulfuré. La réaction de dissolution des sulfures métalliques est fondamentalement entre le fer ferrique et les sulfures (I. 19) :



le soufre formé par la réaction comme dans le premier mécanisme est oxydé par la bactérie en acide sulfurique.

I.1.6. Etude de la cinétique de la lixiviation

La lixiviation est un processus d'interaction entre les réactifs dissous et la phase solide. La température, la concentration de réactifs, le rapport du mélange, le temps de contact, la surface de la phase solide et d'autres paramètres influencent le taux de lixiviation [9].

Dans le modèle de base interviennent plusieurs hypothèses. Dans les deux premières hypothèses, on considère que les particules solides ont une forme sphérique et gardent leur forme lors de la réaction. La troisième hypothèse suppose que la réaction chimique est effectuée dans une interface nette entre les particules solides primaires et le produit de la réaction [10]. A cela s'ajout d'autres hypothèses concernant l'étape de contrôle de la vitesse de dissolution.

Les modèles de lixiviation sont prévus pour mettre une relation entre la vitesse de dissolution et toute distinct variable d'une part (fraction de dissolution), et les données essentiels du minerai (le rayon initial de particule) et les paramètres opératoires d'autre part (temps de lixiviation). Pour découvrir l'influence de différents paramètres sur lixiviation ; on justifiée sur l'hypothèse du mécanisme réactionnel qui étudier des équations décrit les points expérimentaux.

Par conséquent, la conception du mécanisme d'un système de lixiviation est une forme important de cette étude, tandis que la connaissance de la cinétique du processus de contrôle de la vitesse et de la réaction solide produits sont essentiels pour une compréhension complète du système en tant que confirme par Aydogan et al. [11].

La modèle cinétique de lixiviation est valorisée par la vitesse de réaction dans les systèmes de fluide-solide, qui peut être déterminée par un modèle non catalytique hétérogène qui a un certain nombre d'applications dans des procédés chimiques et hydrométallurgiques. Le modèle de base de réduction est la plus fréquemment utilisé. Le modèle de base agissant en tant que diminution de la lixiviation est contrôlé soit par la diffusion du réactif à travers la couche limite de solution, ou par l'intermédiaire d'une couche de produit solide, ou par le taux de la réaction chimique de surface [14].

I.1.6.1 Modèle de dissolution exponentielle

La vitesse de dissolution des sulfures est proportionnelle à la quantité lixiviée:

$$\text{vitesse de dissolution} = \frac{dX}{dt} = kX \quad (\text{I.20})$$

Avec X la fraction lixiviée ;

t : l'instant de temps ;

k : la constante de vitesse.

Après intégration de l'équation (I.20), on évalue la fraction dissoute à l'instant t . où X_0 est considéré comme une fraction initiale est dissout au départ de réaction, la fraction dissoute ultérieurement un temps t est donnée par la relation (I.21):

$$X = X_0 e^{-kt} \quad (\text{I.21})$$

Avec X_0 : la fraction oxydée dissoute au début.

I.1.6.2. Modèle de cœur rétrécissant (Shrinking core)

Le modèle classique utilisé pour la description de mécanisme de la lixiviation des sulfures minéraux est Shrinking corê modèle [10,11]. Nombreux auteurs analysés le modèle cinétique shrinking core [12-16].

Les particules de minerai ce dissous à partir de la surface, puis une distribution a travers la couche pénétrable, comme indiquer le schéma 2. Cette surface réduit en fonction du temps à une vitesse qui dépend de la distribution du réactif à travers la couche des produits de la réaction. Le rayon initial r_i pour des particules fines, le rayon (r_t) à une instants t est en fonction linéaire au temps de lixiviation.

Hackl et al ont très utilise ce modèle pour développer la cinétique de lixiviation chimique oxydante de la chalcoppyrite [2]. Dans la biolixiviation, Gomez et al. ont exploité pour la dissolution des sulfures complexes [13-15], et pour la dissolution de la sphalérite [16-20].

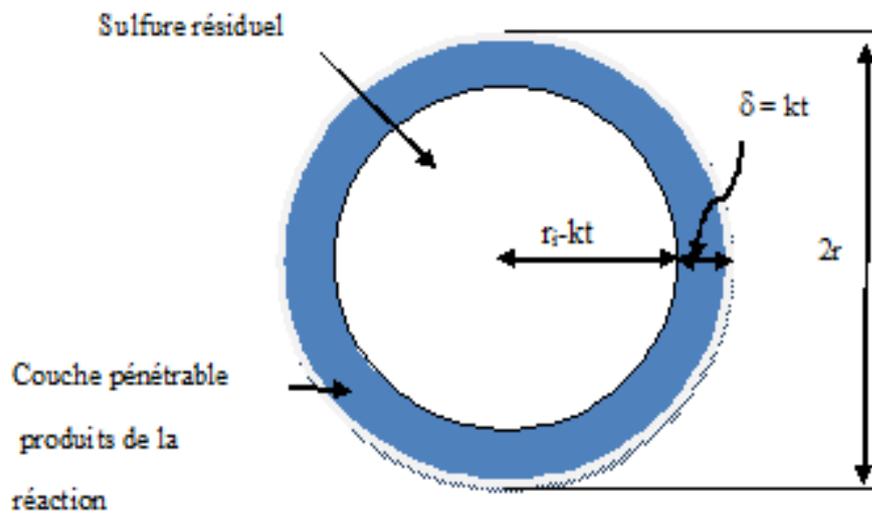


Schéma 2: Représentation schématique d'une particule minérale en dissolution.

Avec :

r_i : le rayon initial du particule,

$r_t = r_i - kt$: le rayon après un temps t ,

$\delta = kt$: la profondeur de pénétration dans la particule,

k : la constante de vitesse linéaire.

À l'instant t on considère X comme la fraction lixiviée, la fraction non lixiviée est justifié comme :

$$1 - X = \left(\frac{r_t}{r_i}\right)^3 = \left(1 - \frac{kt}{r_i}\right)^3 \quad (\text{I. 22})$$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{kt}{r_i} \quad (\text{I. 23})$$

On soustrait de ce modèle que le terme $1 - (1 - X)^{1/3}$ linéaire en fonction du temps t .

I.2. Rappels bibliographique sur la lixiviation

Les éléments extraits par hydrométallurgie sont à l'origine inclus dans un minerai qui peut être défini comme une roche naturelle contenant un ou plusieurs des éléments susceptibles d'en être extraits dans des conditions économiques satisfaisantes afin d'alimenter les activités humaines. En générale, la lixiviation est industriellement utilisée pour récupérer des métaux ou des minéraux de valeur sans avoir recours aux techniques minières traditionnelles.

La littérature, notamment prolixe dans ce domaine, admette un nombre considérable de publication, de mises au point et d'ouvrages. Pour cette raison nous ne mentionnerons dans cette partie préalable que les ouvrages les plus récents et ceux ayant trait directement à nos travaux.

A.D. Souza et coll. ont traité la lixiviation d'un concentré de silicate de zinc dans l'acide sulfurique avec taille des particules (0,038 - 0,075 mm), température (30 - 50°C) et concentration initiale de l'acide (0,2 - 1,0 mol.L⁻¹). Les résultats ont montré que la diminution de la taille des particules, l'augmentation de la concentration de l'acide et la température accroît le taux de la lixiviation. Le modèle cinétique des solides poreux testé est en utilisant le modèle de grain avec contrôle de diffusion poreuse. Ce modèle a décrit avec succès la cinétique de lixiviation de zinc où l'énergie d'activation de $51,9 \pm 2,8$ kJ.mol⁻¹ et d'un ordre de réaction de $0,64 \pm 0,12$ par rapport à l'acide sulfurique [21].

L. Ahonen et coll. ont étudié plusieurs paramètres dans la biolixiviation d'un minerai de sulfure qui contient les minéraux sulfurés comme chalcopyrite, pentlandite, pyrite, pyrrhotite et la sphalérite. Les expériences étaient réalisées en utilisant des réacteurs de lixiviation qui ont été fait avec Fer et bactéries, et l'eau de la mine de la source oxydant. Le taux de lixiviation dans les témoins stériles était négligeable. La consommation d'acide est le plus élevé sous faible pH et de faibles conditions de potentiel redox. La solubilité du fer ferrique était contrôlée par la jarosite et un hydroxyde Fe (III). Les taux de lixiviation Co, Cu, Ni et Zn a montré une augmentation avec la concentration de fer ferrique dissous [22].

En 2000, M.K. Jha a et coll. ont montré que le traitement hydrométallurgique est efficace et souples pour le traitement de zinc contenant les boues, les résidus, etc. Sont généré dans diverses industries chimiques et métallurgiques. En utilisant l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, solution ammoniacale et l'hydroxyde de sodium comme lixivants pour la récupération de zinc. La solution de lixiviation ainsi obtenu a été purifiée par la méthode d'extraction du solvant ou échange d'ions. Le métal est produite à partir de la solution de purifié par électrolyse ou la cristallisation [23].

S.M. Javad Koleini et coll. ont découvert qu'au cours de la lixiviation de chalcopirite en une formation de la couche de passivation sur la surface ce qui donne une cinétique lente de lixiviation à la pression atmosphérique en milieu sulfate. Et pour ce raison la pyrite additionnée comme catalyseur pour améliorer le taux de lixiviation du cuivre. Pyrite et le sulfure de cuivre minéraux forment une cellule galvanique qui augmente à la fois le taux de lixiviation du cuivre et le rendement. Une récupération du cuivre supérieure à 80% en 24 heures a été réalisée à un potentiel redox de 410 mV par rapport à Ag, AgCl, une température de 85°C, concentration initiale en acide de 15g.L⁻¹, une concentration totale en fer initiale 5 g.L⁻¹ et de la pyrite de minerais de sulfure de cuivre rapport massique de 2: 1 [24].

A. A. Baba et coll. ont étudié les caractéristiques physico-chimiques de la dissolution cinétique d'une sphalérite Nigérian dans l'acide chlorhydrique (HCl). A température 80 ° C et une concentration 4 M d'HCl, environ 91,8% de sphalérite a été dissous dans 120 min du temps avec un diamètre de la particule (+ 63- 112 μm) et un rapport solide / liquide de 10 g / l. Le calcul de l'énergie d'activation est données 39,09 kJ / mol, tandis que l'ordre de réaction, la constante Arrhenius et la constante de réaction est 0,24, 13,46 s⁻¹ et 2,21 ± 0,4 x 10³ [25].

En 2007, Z. Chenglong et coll. ont fait un procédé hydrométallurgique pour récupérer le zinc à partir de sphalérite dans une solution alcaline par conversion chimique de PbCO₃. Le S initialement présentes dans ZnS peut être converti en PbS, tandis que le Zn peut être convertie en Na₂Zn(OH)₄ dans la solution alcaline en présence de PbCO₃. Et ensuite, le Pb peut être converti en nouveau PbCO₃ dans la solution Na₂CO. Ils ont trouvés que plus de 90% de Zn peut être extraite de ZnS lorsque le procédé de lixiviation est exploité dans une solution de NaOH de 6 M à 90°C avec PbCO₃ comme additif, et plus de 95% de PbS dans les résidus de lixiviation peut être convertie en PbCO₃ en agitant les résidus de lixiviation en solution Na₂CO avec bulle d'air à une température de 80°C. La solution de lixiviation peut être utilisée

pour produire une poudre de zinc métallique par voie électrolytique, après séparation des impuretés chimiques [26].

R. Dehghan et coll. ont étudié la cinétique de la lixiviation d'une faible teneur calcaire sphalérite concentré contiennent 38% ankérite et l'analyse 32% de Zn, Pb 7% et 2,2% de Fe a été étudiée dans HCl et une solution de FeCl₃ par un standard tableau orthogonal L₁₆ (cinq facteurs à quatre niveaux). Cette techniques statistiques est estimer que la densité de la pulpe et la concentration du Fe (III) sont des facteurs signifié les plus affectant sur la lixiviation. L'énergie d'activation pour la dissolution a été trouvée de 4 à 9,2 kJ.mol⁻¹. Le comportement cinétique similaire a été observé pendant la dissolution de sphalérite en acide sulfate ferrique et des solutions de chlorure ferrique, mais les constantes de vitesse de réaction obtenues par lixiviation en solutions chlorure étaient environ dix fois plus élevés que ceux des solutions de sulfate [27].

En 2012; A. A. Baba et coll. ont étudié la lixiviation d'un minerai de galène Nigérian dans une solution d'acide chlorhydrique à un taux fixe de 450 tours par minute. Ils tiennent 94,8% de galène a été dissous par HCl 8,06M à 80°C en 120 min avec un rapport S/L initial de 10 g / l. L'énergie d'activation correspondant a été calculée à 38,74 kJ.mol⁻¹. Le mécanisme de la dissolution de la galène a été établi par le modèle de shrinking core diffusion contrôlée avec une réaction chimique :

$$1 - (2/3) X - (1-X)^{2/3} = k t.$$

Enfin, l'analyse de diffraction (rayons X) du résidu de lixiviation a montré la présence de soufre élémentaire, du chlorure de plomb et un quartz [28].

A. A. Baba et coll. ont fait lixiviation chimique et microbienne d'un Nigérian minerai de fer dans l'acide sulfurique. Environ 76,80% de minerai de fer a été dissous à temps de 120min, avec concentration de H₂SO₄ 12M, une température de 80°C, une vitesse d'agitation de 360rpm et la taille des particules 0.04-0.05mm. La vitesse de la réaction en fonction des processus de réaction contrôlée a été jugé conforme avec le modèle de base rétrécissement:

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = Kt.$$

La réaction est du premier ordre par rapport à concentration d'ions H^+ . Une expérience de dissoudre le minerai par action microbienne de *thiobacillus ferrooxidans* n'a pas été sacrifiée de succès. Ceci a été attribué probablement à très faible teneur en soufre de la matière minérale [29].

T. Yoshida [30] a montré que le mécanisme de lixiviation d'oxyde de zinc est important non seulement de comprendre le processus de fusion du zinc mais aussi de développer des nouveaux processus de recyclage du zinc. Les résultats obtenus sont comme suit :

- L'énergie d'activation de la réaction de lixiviation par l'acide sulfurique était de 17,5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 11,6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par des solutions d'acide chlorhydrique.
- Les augmentations des taux de lixiviation en proportion de la racine carré de la vitesse de l'éprouvette en rotation.

Ces résultats indiquent que le facteur de contrôle de la vitesse réactionnelle de l'oxyde de zinc dans la solution de lixiviation acide est le transport de masse.

F.W. Ntengwe a étudié la lixiviation du minerai de dolomite et de cuivre avec l'acide sulfurique dans des conditions contrôlées pour évaluer l'intérêt économique. La lixiviation a été réalisée dans la durée de 0-6 heures. La lixiviation a été favorisée à un pH faible ($1,8 < \text{pH} < 3$) que ceux à hautes (de $\text{pH} > 3$) pour être efficace dans la récupération du cuivre à partir de la chalcopirite avec des rendements de 72 à 93% par la taille des particules 75 μm [31].

Z.GUO et coll. ont été utilisé un réseau orthogonal L_{16} (45) pour examiner les effets de quatre paramètres, la concentration de NaCl, H_2SO_4 , la température et la densité de la pulpe, pour la récupération de Cu, In, Pb et Zn à partir d'un résidu hydro-métallurgique. Les résultats montrent que la température de la solution de lixiviation a un effet significatif sur la récupération de Cu, In et Zn, tandis que la concentration de H_2SO_4 a une influence évidente sur ces extractions des métaux. La densité des particules et la concentration de NaCl de façon significative affecter extraction Pb. Sur la base des expériences de l'ensemble orthogonal, les conditions optimales sont: la concentration de NaCl de 250 g / L, concentration de H_2SO_4 1M, température de 85 °C, et de densité des particules 100 g / l [32].

Y. GU et coll. ont étudié la lixiviation du concentré de sulfure de zinc du différent paramètres telle que la taille des particules, la température, le rapport solide-liquide et la quantité d'additif de procédé de la lixiviation acide sous pression. Les résultats indiquent que l'additif peut améliorer la cinétique de la réaction et le taux de conversion. Soufre peut être séparé avec succès à partir du concentré de sulfure du zinc en tant qu'élémentaire soufre. Les paramètres expérimentaux raisonnables sont obtenus comme suit: la température de lixiviation 150°C, la pression partielle d'oxygène 1 MPa, une quantité d'additif %, le rapport solide-liquide 1: 4, le temps de la lixiviation 2 h, la concentration initiale d'acide sulfurique à 15%, et la taille de particules inférieure de 44 µm. A ces conditions optimales, le taux de la lixiviation du zinc est 95% et le taux de réduction de soufre peut atteindre 90% [33].

S.M.C. Santos propose un procédé hydrométallurgique pour récupérer le zinc et autres métaux précieux à partir d'un concentré de sulfure de zinc. Les résultats ont montré que l'utilisation d'un rapport solide-liquide de 5%, il était possible de récupérer 95% de zinc au bout de 2 heures, avec une solution 0,5 M de H₂SO₄ et 0,5 M de Fe₂ (SO₄)₃ à 80 ° C. La lixiviation du cuivre a été favorisée par l'utilisation d'un milieu de chlorure, où environ 60% de l'extraction a été observée après 2 heures de lixiviation à 80 ° C, avec un rapport solide-liquide de 10% et une solution de HCl 0,5 M, FeCl₃ 1,0 M et NaCl de 1,0 M. Tests de lixiviation avec l'addition d'air, O₂ et H₂O₂ ont également été effectués pour augmenter la quantité de Fe (III) par rapport à Fe (II) en solution. Une amélioration de 20% sur l'extraction de zinc a été observée lorsqu'a été ajouté oxygène pour le système [34].

M.K. Jhaa et coll. ont fait le traitement hydrométallurgique efficace et souple pour traiter les cendres de zinc, poussières carneau, des boues, et des résidus, etc..., qui sont générés dans diverses industries chimiques et métallurgiques. Les procédés hydrométallurgiques ont été décrits pour la récupération de zinc à partir de l'utilisation des lixiviants: l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'hydroxyde de sodium et solution ammoniacale etc. La solution de lixiviation ainsi obtenue a été purifiée par rapport aux impuretés à l'aide de la précipitation, par la méthode échange d'ions ou extraction de solvant [35].

En 2010, R. Alizadeh et coll. ont fait la récupération du zinc à partir d'un résidu de lixiviation contenant 9,87% de Zn et 4,93% de Fe avec acide sulfurique, Fe a été dissous ainsi que Zn qui peut réduire l'efficacité d'extraction de Zn. Tel que ils ont étudié les effets de la température, le pH, le rapport S/L, et le temps de réaction, et la concentration de peroxyde d'hydrogène ou le dioxyde de manganèse sur la récupération du zinc et du fer dans des conditions de lixiviation non oxydantes et oxydantes. En utilisant des conditions optimales de lixiviation pour la récupération de fer avec 70% en lixiviation non oxydant et réduit à 0,4 et 5% dans la présence des MnO_2 and H_2O_2 , respectivement, avec récupération de zinc acceptable [36].

Ž. Vračar Rajko et coll. ont fait lixiviation d'échantillons finement grainés de sulfure cuivre par H_2SO_4 avec l'ajout de $NaNO_3$. L'effet de la température, les concentrations de $NaNO_3$ et H_2SO_4 , la vitesse d'agitation, le rapport des phases et le temps, le degré de lixiviation de cuivre a été étudié. Augmentation de la quantité de cuivre dissoute avec l'accroissement des valeurs de tous ces paramètres. Une analyse cinétique montre que le mécanisme de lixiviation est très complexe. En utilisant des modèles mathématiques appropriés cinétiques, on constate que le taux de lixiviation est contrôlé chimiquement. Il a été conclu que la réaction de lixiviation est du premier ordre par rapport à la concentration de $NaNO_3$ et du second ordre par rapport à la concentration de H_2SO_4 [37].

D. Moradkhani et coll. [38] ont fait le traitement de la séparation de zinc et de récupération de cadmium par une lixiviation alcaline. Les résultats ont montré que, dans deux étapes alcalines de la lixiviation, le taux de la lixiviation de zinc était de 98%, tandis que nickel et cadmium sont restés intacts en résidu pendant 1 h à température $75^\circ C$ en présence de 8 M d'hydroxyde de sodium et rapport L/S de 10: 1. Ainsi, le zinc a été séparé de nickel et cadmium sélectivement. Dans l'étape suivante, la lixiviation par l'acide sulfurique de résidus alcalins de lixiviation, avec 1 M d' H_2SO_4 à $70^\circ C$ et rapport L/S de 10: 1, fourni une solution de sulfate de réserve contenant 49,92 g / l Cd, 2,77 g / l Zn, 12,76 g / l de Ni et 1,18 g / l Cu.

II.1. Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux

II.1.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation très utilisée à l'échelle industrielle, dans les domaines identiquement modifiés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire.

L'extraction par solvant est un procédé de séparation d'une espèce chimique; absolument basée sur le transport du soluté entre deux phases l'un organique et l'autre inorganique. Plus précisément, l'extraction par solvant utilise le concept de taux de distribution de soluté unique entre deux solvants non miscibles.

Cette technique est le transport des ions de métaux lourds, à partir d'une phase inorganique (ou aqueux) à une phase organique. Les solvants utilisés comprennent d'une combinaison d'extraction et diluant [39-41].

Les rôles de chacun sont les suivants:

- l'agent d'extraction, comme un agent d'extraction spécifique de l'ion métallique;
- le diluant, comme un dispositif de commande de condition solvant, à savoir le caractère hydrophobe, ce qui peut affecter les molécules extractibilité.

Cette technique, ordinaire dans l'industrie chimique, permet de séparer des produits ayant des températures d'ébullition très voisines (donc une distillation trop délicate) mais ayant des propriétés physico-chimiques différentes.

L'extraction par solvant est largement appliquée à des procédés de récupération des ions métallique à partir des solutions aqueuses de traitement hydrométallurgique à des applications environnementales. Il est également considéré comme une technique utile pour augmenter la concentration initiale du soluté, couramment utilisé dans les procédés de séparation d'applications analytiques [42].

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives:

- La mise en contact intime des deux phases liquides pour un temps satisfait à l'acquisition de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- Après leur contact, une séparation subséquente des deux liquide sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champs électrique.

II.1.2. Principe de l'extraction liquide-liquide

Le principe de l'extraction liquide –liquide est basé sur la distribution de soluté métallique M entre la phase aqueuse et la phase organique. En ce transfert, le potentiel chimique du soluté en phase organique augmente alors que celui de la phase aqueuse diminue.

A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté M sont égaux dans les deux phases; on peut donc écrire [43, 44]:

$$\mu_{aqu} = \mu_{org}$$

μ : Potentiel chimique.

org: Indique les espèces chimiques dans la phase organique.

aqu: Indique les espèces chimiques dans la phase aqueuse.

$$\mu_{aqu} = \mu_{aqu}^{\circ} + RT \ln a_{aqu}$$

$$\mu_{org} = \mu_{org}^{\circ} + RT \ln a_{org}$$

$$\frac{a_{org}}{a_{aqu}} = \exp \left[\frac{\Delta \mu^{\circ}}{RT} \right] = P$$

a : Activité chimique de M.

$\Delta\mu^\circ$: Enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

T : Température en °C.

R : Constante des gaz parfaits.

P : Constante de partition.

II.1.3. Paramètres de l'extraction

II.1.3.1. Coefficient de partage

L'opération d'extraction liquide-liquide exploite la différence d'affinité d'un soluté vis-à-vis dans les des deux phases en présence. À l'équilibre, le coefficient de partage K est égal au rapport de l'activité chimique du soluté dans les deux phases :



$$K = \frac{a_{\bar{M}}}{a_M} \quad (1')$$

Avec:

a_M : Activité de M dans la phase aqueuse

$a_{\bar{M}}$: Activité de M dans la phase organique.

L'activité chimique " a " est liée à la concentration $[M]$ par la loi Nernst (dans l'échelle des molarités):

L'expression de l'activité de M devient alors:

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_o}$$

Avec

γ_M : Coefficient d'activité de l'espèce M.

[M] : Concentration molaire de l'espèce M.

C_o : Concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L⁻¹.

L'expression (1') devient alors:

$$K = \frac{[\bar{M}] \gamma_{\bar{M}}}{[M] \gamma_M} \quad (2')$$

En fonction de la concentration du milieu aqueux, trois cas peuvent se présenter:

- 1) Les solutions sont très diluées; concentrations très inférieures à 1 mol.L⁻¹, on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1.

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{a_{org}}{a_{aqu}} = \frac{C_{org}}{C_{aqu}}$$

L'expression de la constante d'équilibre devient alors:

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants. L'expression de la constante d'équilibre devient:

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]}.cte$$

On définit dans ce cas une constante apparente K' (sans unité) qui s'écrit:

$$K' = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

- 2) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'expression (2').

II.1.3.2. Coefficient de distribution

Dans le cas où les solvants ne sont pas parfaitement non miscibles, le coefficient de partage ne peut pas être directement utilisé. Le taux de distribution (ou de répartition) « D » est le rapport entre les concentrations totales de l'espèce métallique M dans les deux phases, son expression est la suivante:

$$D = \frac{[\overline{M}]}{[M]}$$

$[\overline{M}]$: Concentration totale de l'espèce dans la phase organique.

$[M]$: Concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse.

II.1.3.3. Efficacité d'une extraction

L'efficacité dans l'extraction liquide-liquide peut être exprimée par l'expression suivante:

$$E\% = 100 \times \frac{C_{org} V_{org}}{C_{org} V_{org} + C_{aqu} V_{aqu}} = 100 \times \frac{D}{D + (V_{aqu} / V_{org})}$$

L'efficacité E enfonce en certitude le rapport des phases organique et aqueuse.

Quand les volumes des deux phases sont égaux $V_{aqu} = V_{org}$.

$$E\% = 100 \frac{D}{D + 1}$$

II.1.3.4. Coefficient de sélectivité

Dans le cas où l'on cherche à séparer deux éléments M et N, on doit prendre également en compte la sélectivité du solvant pour l'élément M par rapport à celle de l'élément N. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation α_{MN} :

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

D_M : Coefficient de distribution de l'espèce M.

D_N : Coefficient de distribution de l'espèce N.

Qui indique que la sélectivité de séparation augmente avec le pH et la molarité de l'extractant si M diffère de N. par contre, pour deux métaux de même valence (M=N), le facteur de séparation ne dépend essentiellement que de la différence des valeurs des constantes K d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait [43].

II.1.3.5. Synergisme et Antagonisme

La combinaison de deux extractants S1 et S2, pour l'extraction de certains métaux différente est engagée par simple addition approximative des contributions spécifiques des deux extractants considérés ; à des conditions bien déterminées [45]. Pour le système mixte, on obtient alors un rapport de distribution $DM(S1 + S2)$ tel que :

$$DM(S1 + S2) = DM(S1) + DM(S2) + \Delta DM(S1 + S2)$$

Où $DM(S1)$ et $DM(S2)$ 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 : $\Delta DM(S1 + S2) > 0$. On a une extraction plus forte, donc il y a synergisme.

$\Delta DM(S1 + S2) < 0$. On a une extraction moins efficace, donc il y a antagonisme.

Taube et coll. a défini le coefficient de synergisme [46]:

$$SC = \log \frac{D_{M(S1+S2)}}{D_{MS1} + D_{MS2}}$$

SC représente l'écart à l'additivité du phénomène d'extraction où :

- SC positive ; on a synergisme.
- SC négative ; on a antagonisme.

II.1.4. Les différents systèmes d'extraction

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

1. Extraction de chélation ;
2. Extraction de solvatation ;
3. Extraction par échange de cations ;
4. Extraction par échange d'anions.

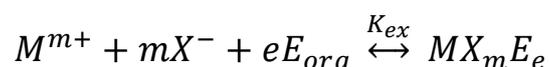
II.1.4.1. Extraction par chélation

L'extractant réagit pareillement échangeur de cations et comme solvant. Il se procède d'un composé acceptant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublet électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges, le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination.

II.1.4.2. Extraction par solvatation

Le solvant est un composé organique a un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote exigeante d'engager un doublet électroniques dans une liaison. L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des immixtions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse.

Si on note E le composé organique extractant, M^{m+} cation métallique à extraire et X^- l'anion qui lui est adjoint en phase aqueuse, l'équilibre de la réaction s'écrit comme suivant:



Dont la constante d'extraction est:

$$K_{ex} = \frac{[MX_m E_e]_{org}}{[M^{+m}][X^-]^m [E_{org}]^e}$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit:

$$D_M = \frac{[MX_m E_e]_{org}}{M^{+m}} = K_{ex} [X^-]^m [E_{org}]^e$$

Donc :

$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log [X^-] + e \log [E_{org}]$$

L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre. L'extraction sera plus forte si la concentration en extractant E sera élevée.

II.1.4.3. Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont particulièrement des acides riches d'une acidité satisfaisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques. Les molécules extractantes procèdent en neutralisant la charge du cation métallique présent en phase aqueuse par échange d'un ou plusieurs protons selon simple réaction:



De constante d'équilibre d'extraction:

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{org} [H^+]^m}{[M^{m+}][HL]_{org}^m}$$

Et de coefficient de distribution:

$$D = \frac{[ML_m]_{org}}{[M^{m+}]}$$

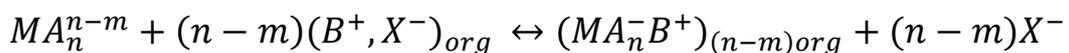
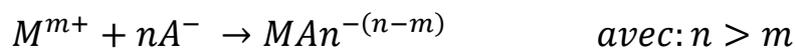
D'où la relation:

$$\log D_M = \log K_{ex} + mpH + m \log [HL]_{org}$$

L'étude des courbes $\log D = f(\text{pH})$ et $\log D = f(\log [HL]_{org})$ nous renseigne sur le nombre de protons échangés, et par conséquent sur la nature du complexe extrait.

II.1.4.4. Extraction par échange d'anions

Certains sels organiques (sels d'ammonium, ...), soluble dans une phase non miscible avec l'eau, convertissent leur contre ion (chlorure, sulfate, ...) contre des anions à extraire de la phase aqueuse ; suivant ce équilibre :



II. 2. Rappels bibliographie sur l'extraction des métaux

II. 2.1. Les différents paramètres pour la sélectivité d'extraction

Pour la récupération et la purification des métaux présents dans les solutions de lixiviation aqueux on effectue un solvant d'extraction de façon satisfaisante, qu'il doit répondre à un certain nombre de critères [47] comme suit :

- ✓ Extraction du métal prescrit de manière sélective à partir de la solution aqueuse contenant le métal dissous. Cette solution est généralement préparée spécialement à partir de solution lixivié, mais peut aussi être une solution de déshydratation minière acide ou d'un flux de déchets issus de certains processus métallurgique ou industriel.
- ✓ Le métal souhaité peut-il récupéré sous une forme acceptable sous formes des sels cristallisés ou des sels précipités.
- ✓ Être chimiquement et physiquement stables dans l'extraction par solvant afin qu'il puisse lui recyclé par extraction sans subir la perte physique excessif ou décomposition chimique.
- ✓ La cinétique d'extraction doit être suffisamment rapide pour permettre ce processus se déroule dans un délai industriellement acceptable.
- ✓ L'extractant doit être soluble, dans un diluant relativement peu coûteux qui répond identiquement aux réglementations environnementales et de travail. En variante, l'extractant peut-il susceptible d'être utilisé à une concentration en volume de 100%, auquel cas le réactif forme son propre diluant.
- ✓ L'extractant doit avoir un coût raisonnable, ce qui lui permettra de fournir un itinéraire de récupération économiquement intéressante pour le métal à traiter.

L'application de l'extraction par solvant à des procédés métallurgiques n'est cependant pas uniquement déterminée par les propriétés d'extractant. Il y a autre facteurs qui régissent la sélectivité de ces réactifs, il est intéressant d'examiner les propriétés des métaux qui sont récupérés par extraction liquide-liquide.

Ces métaux partagent certaines caractéristiques communes :

II. 2.1.1. Les lixiviants utilisés pour la solubilité

Les lixiviants utilisés largement sont l'acide sulfurique, chlorures d'acides, l'ammoniaque et le cyanure. Parmi ceux-ci l'acide sulfurique est l'être le plus largement utilisé de loin le principal agent de lixiviation du cuivre et de zinc. D'autres acides minéraux tels que l'acide nitrique et chlorhydrique ont trouvé une application limitée pour la récupération de métaux tels que des éléments du groupe du platine et des combustibles nucléaires.

II. 2.1.2. La sélectivité

La sélectivité d'extraction par solvant pour un métal donné est importante car elle détermine la pureté du produit de métal donné ce qui est le facteur agrafe dans la détermination de sa valeur. La sélectivité thermodynamique de l'extractant pour un métal sur d'autres métaux en compétition est le facteur le plus important qui affecte la sélectivité d'extraction par solvant.

Les facteurs qui ont une influence sur la sélectivité d'extraction par solvant sont :

- Le pH dans l'extraction.
- La structure de molécule d'extractant détermine la sélectivité thermodynamique.
- L'influence du diluant sur la sélectivité d'extraction.
- les concentrations relatives des métaux présents en compétition, la spéciation des complexes métalliques et les types d'anions présents.
- La différence de cinétique dans l'extraction des métaux concurrents.

i. L'influence de pH sur la sélectivité d'extraction

La propriété est utilisée pour obtenir la sélectivité désirée pour un métal à un autre. Il existe également des systèmes dans lesquels le pH dans l'extraction est utilisé pour contrôler la composition chimique du métal pour qu'il extraie tels que des espèces métalliques extractibles sont présents à un certain pH, mais pas à un autre [48].

ii. L'influence du diluant sur la sélectivité

Les diluants sont généralement soit des hydrocarbures contenant moins de 0,5 % aromatiques ou diluants contenant entre 17 et 23 % aromatique de- aromatisés. Le choix du diluant est généralement effectué sur la base du point d'éclair, la viscosité et les paramètres environnementaux. Cependant le diluant peut influencer sur la sélectivité de la phase organique [49].

Le diluant peut avoir trois effets principaux sur l'extraction par solvant.

- Pour augmenter la solubilité dans la phase organique du métal - complexe d'extraction.
- Pour agir comme un modificateur d'équilibre.
- Pour influencer la sélectivité de l'agent d'extraction.

En fin ; La sélectivité d'extraction par solvant dépend d'un certain nombre de facteurs et l'importance de tout facteur particulier dépendra de l'opération particulière. Comme le transfert de contaminants dans le produit final est à la fois physique et chimique signifie qu'il n'est pas surprenant que les aspects mécaniques et chimiques du l'extraction peuvent influencer sur la sélectivité.

Notamment le pH est le facteur dominant qui contrôle la sélectivité. Dans de nombreux circuits de la sélectivité inhérente conférée par la structure chimique de l'extractant est le facteur le plus important influençant la sélectivité.

On utilise dans l'extraction liquide- liquide des métaux différents ligands organiques tel- que les acides mono carboxyliques (aliphatique, aromatique et α - bromo décanoïque), di- carboxylique (oxalique) et hydroxycarboxyliques (citrique, tartrique,...), des acides organophosphoré, des bases de schiff et des études impliquant des β -dicétones (TTA, acétylacétone,...) et autres composés comme les oximes et hydroxyoxime, ... sont également disponibles.

II.2.2. Extraction liquide-liquide par les différents extractants

II.2.2.1. Extraction liquide-liquide par les extractants organophosphorés

Les organophosphorés sont des extractants très utilisés à l'échelle industrielle. Ils sont précisés par un centre actif forme d'un atome de phosphore enclos soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent à la fois comme échangeur cationique (cas des extractants acides), et comme extractants neutres ou solvatant [50].

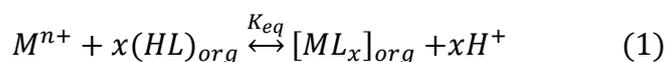
Les réactifs existant à cette classe sont [51,52]:

- Les acides organophosphoriques tels que l'acide di (2-éthylhexyle) phosphorique (D2EHPA) et l'acide dibutylphosphorique (DBP),
- Les acides organophosphiniques tels que le di (2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique N(CYANEX 272),
- Les acides thiophosphiniques tels que l'acide di (2,4,4-triméthylpentyle) monothiophosphinique (CYANEX 302) et l'acide di (2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique (CYANEX 301),
- Les acides thiophosphoriques tels que l'acides di(2-éthylhexyle) dithiophosphoriques (DTPA).

G.P. Giganov et coll. [53] ont étudié l'extraction du Ni(II), Co(II), Cu(II) et Zn(II) par l'acide dioctylphenylphosphonique (DOPPH) et l'acide dialkylphosphonique (DAPH) dans le kérosène. Ces auteurs ont découvert que l'ordre de l'extraction est le suivant:

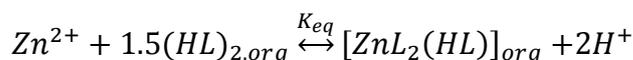
Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II), et que l'extractant le plus efficace c'est le DOPPH, puis le DAPH.

A 2011; Baba et Adekola ont proposé l'équation de la réaction générale, Eq. (1), pour les métaux Zn, Cd, Co, Fe, Pb, Ca, Mg et l'utilisation de D2EHPA.



Ils ont montré que le procédé d'extraction dépend de la composition de la solution, l'équilibre, le pH, et le type de diluant, tandis que l'augmentation des concentrations de plus de protons devrait favoriser cette réaction [54].

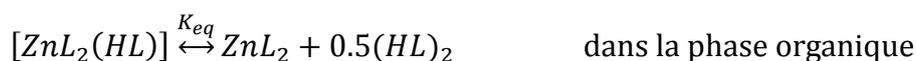
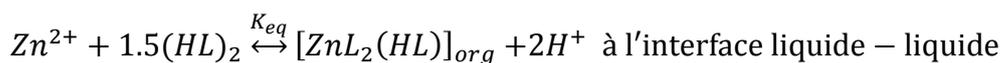
Mellah et Benarchour à 2006 ont proposé une équation de réaction spécifique pour Zn (II) lors de l'extraction à l'aide de D2EHPA sur la base des hypothèses que les molécules d'agent d'extraction existent sous forme de dimères dans le solvant (kérosène dans leur travail) écrit comme suit :



Ils ont obtenu une pente de 1,7152 et de 1,7153 pour 0,1 M et 0,2 M de D2EHPA, respectivement [55].

D'après l'équation de la réaction générale est applicable pour Zn (II) et aussi représenté par Baba et Adekola, que la pente de courbe log D en fonction de pH serait évidente d'environ 2. Ces derniers auteurs ont signalé une pente de 1,86. Li et al. ont également redonné une valeur de près de 2 à 1,92 lors de l'extraction de Zn (II) en utilisant Cyanex 272 [56].

En 2004 ; M.B. Morais et coll. ont étudié la structure moléculaire du complexe $ZnSO_4/D2EHPA$ en milieu sulfate, en utilisant la spectroscopie FT-IR. La méthode s'est avérée adéquate pour analyser les structures moléculaires des complexes. Ils ont constaté que le complexe ZnL_2HL a été formé par une réaction hétérogène à l'interface liquide – liquide et le complexe ZnL_2 par une réaction homogène dans la phase organique. Ils ont proposé les réactions suivantes pour décrire l'équilibre du système réactif $ZnSO_4/D2EHPA$ en n-heptane ($n = 1.5$) [57]:



R. Grimm et Z. Kolarik [58] ont réalisé l'extraction du zinc(II), du cuivre(II), du cobalt(II), du cadmium(II) et du nickel(II) dans des milieux aqueux différents, 1M (Na,H)NO₃ et 1M (Na, H)Cl par le D2EHPA dans le dodécane. Les stoechiométries des espèces extrait sont: ZnL₂HL, ZnL₂2HL, CuL₂2HL, CoL₂2HL, CdL₂3HL et NiL₂4HL dans les deux milieux aqueux.

H.J. Bart et coll. [59] ont montré que le coefficient stoechiométrique n de la réaction entre le zinc(II) et le D2EHPA dépend de la nature de diluant, l'équilibre de l'extraction du zinc(II) par le D2EHPA est donné par:

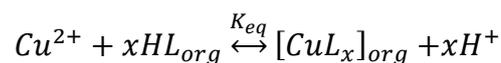
n = 2 pour n-dodecane, benzène et chloroforme.

n = 1.5 pour n-hexane, n-heptane, n-octane et aussi pour le kérosène.

L'extraction de Cu (II) à partir de solutions aqueuses en utilisant différents solvants organiques ont été étudiées en profondeur. Combinaison d'agents d'extraction et des solvants utilisés pour extraire Cu (II) à partir d'une solution aqueuse dans la littérature comprennent D2EHPA dans huile de soja [60,61], LIX 84 avec kérosène [62], Cyanex 921 dilué à kérosène [62,63], et Cyanex 272 avec kérosène [65].

Les solvants utilisés sont principalement non polaire dans la nature. Les étapes nécessaires pour déterminer le coefficient stœchiométrique de l'agent d'extraction sont assez semblables entre l'extraction et les combinaisons de solvants. Ainsi, la technique générale, dans l'ordre, est listée ci-dessous.

L'équation de réaction pertinente peut être écrite comme Eq. (3), où est défini comme Keq Eq. (4) et Eq. (5).



$$K_{eq} = \frac{[CuL_x][H^+]^x}{[Cu^{2+}][HL]^x}$$

$$D_{eq} = \frac{[Cu^{2+}]^{org}}{[Cu^{2+}]^{aq}}$$

$$\log K_{eq} + x \log [HL] = \log D_{eq} + x \log [H^+]$$

D'après le courbe $\log D_{eq}$ en fonction pH_{eq} peut déduire que le coefficient stoechiométrique serait généralement égal à la charge de l'ion de métal extrait. Une moyenne de $1,88 \approx 2$ pour la pente a été observée par les chercheurs utilisant des solvants non polaires.

Selon Chang et coll. [61], les ions Cu (II) sont solvates par deux molécules simples de D2EHPA, une supposition que la tige à partir de la pente obtenue en utilisant la méthode de l'équilibre de la pente.

En conclusion, le nombre de molécules de l'agent d'extraction (HL) x (ou L) déterminé par l'ensemble des chercheurs a été unanimement 2, même en utilisant différentes combinaisons de solvant d'extraction et de diluant.

I.2.2.2. Extraction liquide-liquide par les extractants acides carboxyliques

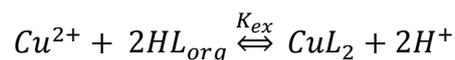
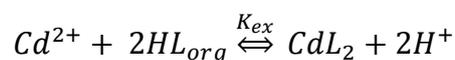
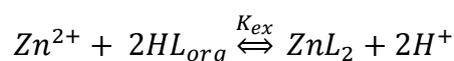
Les acides carboxyliques (RCOOH) peut être réagir par solvation en engageant le doublet libre de la fonction C=O ; ou par échange cationique avec les ions métalliques.

S. Przeszlakowski et coll. [66] sont intéressés à l'extraction du cobalt, du zinc, du cuivre, du fer et du nickel en milieu ammoniacal (NH_4SO_4) avec Hostarex. Ils ont découvert que le fer(II) était le mieux extrait pour un $pH_{1/2}$ de 1,55, suivi du cobalt(II) pour un $pH_{1/2}$ de 4,0. Le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) ont à peu près le même $pH_{1/2}$ ($pH_{1/2} = 6,6$) d'extraction. A partir d'un pH de 8, l'extraction diminue fortement, puisque l'apparition de complexes ammoniacés non extractibles.

L'extraction du Cu(II), Zn(II), Co(II) et In(III) en milieu perchlorate par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) et par les bis acyl-4-pyrazolones-5 de structure HL-n-LH A. est étudiée par Tayeb [67] et B. Diantouba [68]. Les résultats obtenus ont montré que les meilleures extractions sont obtenues avec l'HL-8-LH comparé à la HPMBP.

D. Barkat et coll. [69,70] sont études est basée sur l'extraction des métaux de transition tels que le zinc(II), le cadmium(II) et le cuivre(II) en milieu sulfate par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en fonction de la concentration de l'extractant, la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse.

Les équilibres globaux de l'extraction de ces métaux dans les différents diluants ; peuvent être formulés comme suit:



Les valeurs des constantes d'extraction du zinc(II), du cadmium(II) et du cuivre(II) sont résumées dans le tableau 2.

<i>Diluant</i>	<i>Toluène</i>	<i>Chloroforme</i>	<i>MIBK</i>
<i>Zinc</i>	-6.16	-6.17	-3.76
<i>Cadmium</i>	-9.01	-9.06	-6.11
<i>Cuivre</i>	-0.12	-0.55	0.84

Tableau 2: Valeurs de log K_{ex} du zinc(II), du cadmium(II) et du cuivre(II) dans différents diluants.

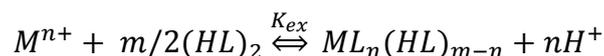
Pour chaque métal, la meilleure extraction suit l'ordre suivant:



L'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides a été étudiée par J.S. Preston tels que les acides versatique¹⁰, 2-bromodécanoïque, diisopropylsalicylique et naphténiqque dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un

pH_{1/2} de 4,49. Avec d'autres composés, le pH_{1/2} est supérieur à 5,26 et atteint 6,34 dans le cas de l'acide versatique [71].

Le mécanisme thermodynamique mis au jour par l'auteur reflète, comme nous l'avons dit précédemment, la possibilité pour ce type d'acide d'extraire à la fois par échange cationique et solvatation:



II.2.2.3. Extraction liquide-liquide par les bases de Schiff

Les bases de Schiff's, nommé d'après Hugo Schiff (Schiff, 1864), sont formées lorsque toute amine primaire réagit avec un aldéhyde ou une cétone dans des conditions spécifiques. Structuellement, un Base de Schiff (imine également connu sous le nom ou azométhine) est un analogue de l'azote une cétone aldéhyde dans laquelle le groupe carbonyle (C = O) a été remplacé par une imine ou un groupe azométhine.

Les bases de Schiff du type anilinesalicylidène en extraction liquide-liquide sont bien utilisée que d'autres extractants dans ces dernières années. En effet, quelques laboratoires ont évoqué des travaux réalisés en extraction liquide-liquide classique ou par point de trouble, utilisant les aniline salicylidènes.

Les "base de Schiff" constituent des agents extractants chélatants plus intéressants sont avantages de ces composés selon véritables auteurs sont :

- Leur pratique de synthèse est absolument facile et leur stabilité assez grande.
- Une bonne capacité extractive, et leur rigidité structurale.
- Extraction sélective vis à vis d'un grand nombre de cation métallique varies (formation de complexe rigide avec eux) [72,73].

Aidi et Barkat [76] ont étudié l'extraction par solvant du cuivre(II) en milieu sulfate Na_2SO_4 par N-(2- hydroxybenzylidène) aniline en fonction des paramètres suivants : pH, concentration de l'extractant, la nature de diluant, et la température. Ils ont trouvé que :

- Les espèces extraites est de forme CuL_2 dans le cyclohexane et le toluène et un mélange de CuL_2 , CuL_2HL dans le chloroforme ;
- L'extraction augmente avec la température, ceci implique que l'extraction est endothermique ;
- L'extraction est meilleure dans l'ordre suivant : cyclohexane > toluène > chloroforme.

Z. Cimerman et coll. ont démontré l'application d'analyse des bases de Schiff telle que :
composé 1 : hétéroaromatiques, 2- (3-pyridylmethyliminomethyl) phénol,
composé 2 : le 2- (2-pyridyliminomethyl) phénol),
composé 3 : le 2- (2-amino-3-pyridyliminomethyl) phénol,
composé 4 : N, N'-bis (salicylidène) -2,3-pyridinediamine,
composé 5 : le N, N'-bis (salicylidène) -2,6-pyridinediamine ;
composé 6 : le 2- (2-amino-4- methox-ymethyl-6-méthyl-3-pyridylmethyliminomethyl) phénol
Sur les études des caractéristiques qui sont essentielles pour l'extraction par solvant et pour les déterminations spectrophotométriques et spectrofluorimétriques de cuivre.
Malgré les similitudes structurelles, les bases de Schiff examen présentait un comportement différent en solution.

Les composés 2-5 ont adopté essentiellement la forme d'enolimino dans la plupart des solvants, alors que le composé 1 a été partiellement présent sous forme de cétamine dans les solutions de solvants polaires.

Le composé 6 a été trouvé être le mélange tautomère de diamine cyclique enolimine et dans la plupart des solvants.

Toutes les bases de Schiff étudiés étaient capables d'extraire quantitativement des métaux de transition dans le chloroforme.

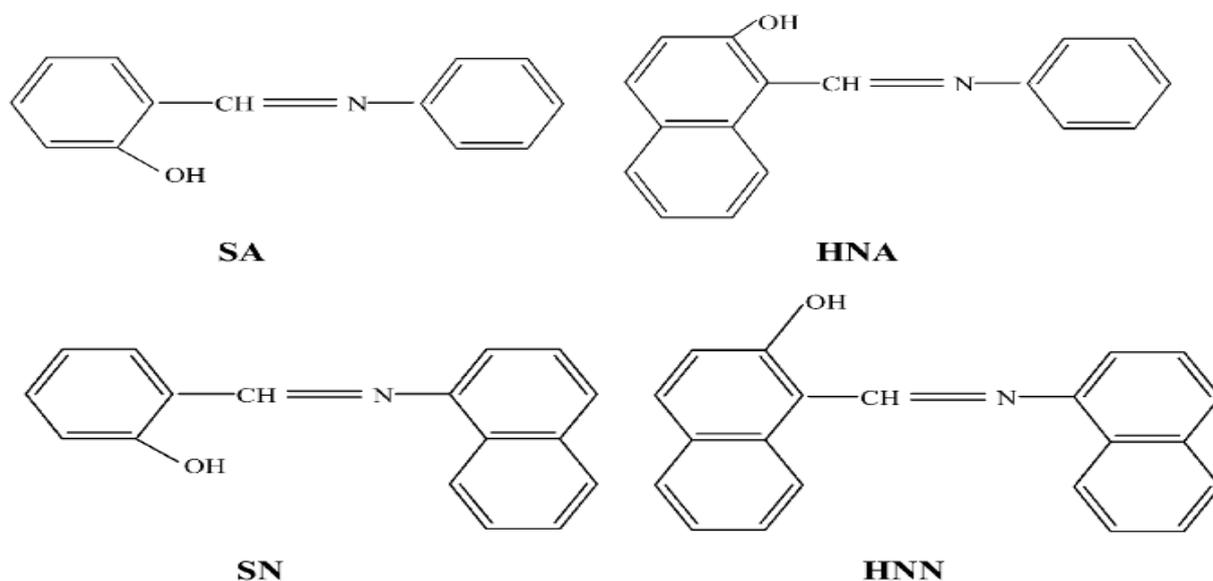
Dans le cas de Cu (II), le composé 4 est illustré d'être un agent d'extraction efficace dans le domaine de pH (5 à 12), les composés 1 et 6 ont été efficaces dans l'intervalle $6 < \text{pH} < 12$,

tandis que les composés 2, 3 et 5 ont été efficaces seulement dans le milieu alcalin un pH supérieur à 9.

La détermination spectrophotométrique de Cu (II) après l'extraction est très sensible et sélective à l'égard de Cd (II) et Pb (II). La plus grande sensibilité a été obtenue avec le composé 4. Cette caractéristique a été favorable par rapport à d'autres réactifs de cuivre bien connus. Étant donné que la fluorescence des bases de Schiff a été désactivée par Cu (II), Mn (II), Fe (III), Ni(II) et Cr (III), la sensibilité ainsi que la sélectivité ont été renforcées à l'aide de la procédure spectrofluorimétrie.

D'autres avantages de ces composés à déferrent réactifs pour le cuivre (II) sont la préparation simple et une connaissance approfondie de leurs équilibres [77].

M.Hadj Youcef a étudié les effets structuraux des o-hydroxy bases de Schiff bidentées suivants : la N-salicylidéneaniline (SA), la N-(2-hydroxy-1-naphthalidene) aniline (HNA), la N-salicylidène-1-naphtylamine (SN), et la N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)-1-naphtylamine(HNN) (schéma 4), dans l'extraction liquide-liquide de cuivre(II). La stoechiométrie de l'espèce organométallique extraite a été déterminée par la méthode des pentes, il s'agit d'un complexe du type $CuL_2HL H_2O_{(org)}$ pour la (SA) et la (HNA), et un complexe du type $CuL_2(H_2O)_2_{(org)}$ pour la (SN) et la (HNN) [78].



Les valeurs des constantes d'extraction pour les quatre différents extractants utilisés ont été calculées dans les diluants tels que; chloroforme, toluène et cyclohexane, ce qui a permis d'établir l'ordre d'extractibilité suivant:

- (SA) > (HNA) > (SN) > (HNN) dans le chloroforme.
- (HNA) > (HNN) > (SA) > (SN) dans le toluène.
- (HNA) > (SA) > (SN) dans le cyclohexane.

En 2011, K. A. Mapari et coll.[79] ont examinées l'entourage octaédrique lors de l'étude de la structure des complexes extraits du Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) par un mélange de deux ligands de bases de Schiff N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)-2,6-diisopropylaniline (HL)¹ et N-(2-hydroxybenzylidene)-2,3-dimethylaniline (HL)² (schéma 5).

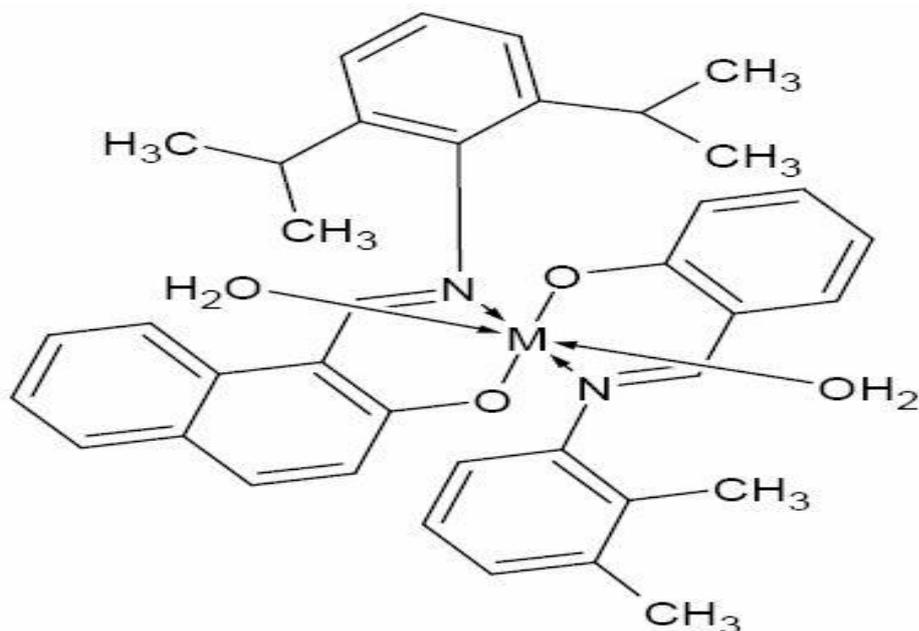


Schéma 4: Structure des complexes; M = Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II).

Kamble G. et coll. ont développé un procédé spectrophotométrique simple et sélectif pour la détermination de cuivre (II) avec la 1- (2', 4'-dinitro aminophényl) -4,4,6-triméthyl-1,4-dihydropyrimidine-2-thiol [2', 4'-dinitro APTPT] comme un réactif chromogène. La procédure était basée sur l'extraction synergique de cuivre (II) avec la 2', 4'-dinitro APTPT en présence de 0,5 mol L⁻¹ de la pyridine pour donner vert coloré complexe dans la gamme de pH 8.7 à 10.5. Les effets d'interférence de différents cations et anions ont également été étudiées, et l'utilisation des agents de masquage convenant améliore la sélectivité du procédé. La méthode proposée est rapide, reproductible et appliquée avec succès pour la détermination de cuivre (II) dans des mélanges binaires et synthétiques [80].

A. F.Hussain a travaillé sur la synthèse et caractérisation tétra denté Schiff ligand de base (Na_2L) contient (N_2 et O_2) comme atomes donneurs Type (N_2O_2). Ce ligand a été préparé par réaction de 1,2-phénylène diamine avec du pyruvate de sodium dans le méthanol sous reflux gouttes de CH_3COOH et a donné le ligand (Na_2L). L'extraction du zinc (II) avec le ligand a été étudiée ci-dessus. L'effet de différents paramètres tels que le type de support et l'heure de l'équilibre, la concentration de l'ion métallique, le type de solvant organique et la température de l'effet. La fonction de la thermodynamique (ΔS , ΔG , ΔH) a été calculé. La stoechiométrie de l'espèce de l'extrait a été déterminée en utilisant trois méthodes telles que l'analyse de la pente, les méthodes d'emploi et se est révélée être (M: L) (1: 1). Le système trouvé pour être efficace dans la séparation milligrammes de Zn (II) et dans la détermination des traces de Zn (II) par spectrométrie [81].

Y. Boukraa et coll.ont étudiée l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par la salicylidèneaniline dans différents diluants [82]. Différentes stoechiométries des complexes organométalliques extraits ont été déterminées par la méthode d'analyse des pentes. Le mode principal d'action du salicylidèneaniline au cours de l'extraction des métaux est l'échange cationique et les espèces extraites sont: $\text{CuL}_2(\text{HL})$, $\text{CoL}_2(\text{HL})$ et le NiL_2 .

II. 3. Rappels bibliographie sur l'extraction sélective des métaux après lixiviation

La biolixiviation de minerai à faible teneur de sulfure de cuivre et l'extraction sélective avec LIX984 dissous dans le kérosène du cuivre ont été étudiés par D. white et coll.. Les résultats montrent qu'il est possible de lixivier sélectivement le cuivre à partir de minerais par lixiviation en tas. La concentration du cuivre de la liqueur d'attaque est $2,17 \text{ g.L}^{-1}$, et la concentration du cuivre est de $0,27 \text{ g.L}^{-1}$ après l'extraction par solvant. La liqueur de lixiviation a été soumise à une sélective extraction par solvant, pour l'enrichissement de cuivre et l'élimination des impuretés. La solution mère de sulfate de cuivre produite par le cycle d'extraction est adaptée pour extraction électrolytique de cuivre [83].

Vaishnavi Sridhar And J.K. Verma ont fait la récupération de précieux métaux tels que le Cu, Ni et Zn à partir des solutions de sulfate avec l'utilisation comme agent d'extraction LIX 984N synthétiques dissous dans le kérosène à concentration 0,05 mol/l. Les métaux se extraites à différent équilibre de pH. Le cuivre a été extrait à un pH de 3.5, tandis que le nickel et le zinc se extraites à un pH de 7.3 et 8.8 respectivement.

Simulation d'extraction actuelle à deux étages a été faite pour réaliser l'extraction quantitative des métaux. En outre, un en deux étapes simulation de décapage à contre-courant a donné récupération quantitative des métaux individuels, de leurs phases organiques chargé. Sur la base des résultats, une feuille du processus d'écoulement a été développée [84].

Butvin P. et coll. ont étudié l'extraction de Cu (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II), Ni (II), Co (II), et Mn (II) par des bases de Schiff (salicylidénalkylimines avec C₂, C₄, C₆, C₈ et C₁₂ atomes de carbone dans la chaîne alkyle) suivie de leur réduction en A / - (2-hydroxy-benzyl) amines dans le chloroforme. Ils ont confirmé que l'extraction sélective de Cu (II) est élevée. Le maintien de la sélectivité de l'extraction de cuivre et l'amélioration des propriétés d'extraction trouvé pour les formes réduites des bases de Schiff's possédant des chaînes alkyles plus longues [85].

Regel M. et coll. ont étudié la récupération de zinc (II) à partir de HCl par extraction au solvant en utilisant Cyanex 921, Cyanex 923, Cyanex 302, le phosphate de tributyle, et ALAMINE336. Le phosphate de tributyle a été choisi comme agent d'extraction approprié. Ils sont admis à la fois extraction efficace de zinc (II) et l'extraction de la phase organique chargée avec de l'eau. La présence de fer (II) n'a pas affecté l'extraction de zinc, et au cours les expériences d'extraction ont observée l'oxydation du fer (II). Cyanex et ALAMINE336 extraits zinc (II) fortement. En outre, une oxydation importante de fer (II) en fer (III) est produite pendant l'extraction. Chacun des trois réactifs (CYANEX923, ALAMINE336 et TBP) extrait de fer (III) très bien. Ainsi, si le fer (III) était présent dans la solution lixivié passé, avant l'extraction, il a dû être réduit en fer (II). L'oxydation était faible pour le phosphate de tributyle et élevé pour CYANEX923 et ALAMINE336. CYANEX302 était inactif à la fois pour le zinc (II) et de fer (III) et ne pouvait pas être utilisé pour l'extraction de zinc (II) à partir de solutions lixivié par l'acide chlorhydrique [86].

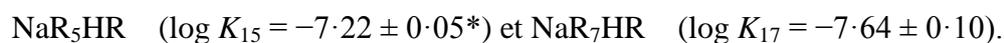
El Dessouky S.I. et coll. ont étudié l'extraction de Zn (II), Fe (II), Fe (III) et Cd (II) avec le phosphate de tributyle (TBP) et l'oxyde de trioctyle de phosphine (de Cyanex 921) dilué dans le kérosène à partir du milieu de chlorure. Les différents paramètres influant sur l'extraction des ions métalliques étudiés tels que l'acide chlorhydrique, l'ion hydrogène, l'agent d'extraction, la concentration d'ions métalliques et la température ont été effectuées. La stœchiométrie des espèces métalliques extraites par TBP et Cyanex 921 ont été jugés. L'extraction de l'espèce métallique extraite par l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique et de l'eau distillée ont été effectuées [87].

N. Nakasuka et coll. ont fait l'extraction du zinc et cadmium à 25 ° C dans un système d'eau et du benzène contenant de l'acide caprique en 1-2 M. radiométrie, flamephotometry et d'autres ont donné pour l'extractibilité de caprate de sodium et de son coextraction avec les métaux de la famille du zinc.

Le schéma réactionnel suivant est généralement admis dans l'extraction de M :



Où $K_{jx(m)}$ désigne la constante d'extraction ($K_{jx(0)}$ est abrégé en K_{jx}). Dans les conditions expérimentales trois caprates de sodium monomères ont été trouvés à coexister dans la phase organique:



Le zinc est extrait en tant que monomère, toujours accompagné par le sodium: $ZnNaR_35HR$ ($\log K_{15(1)} = -13.86 \pm 0.05$).

Le cadmium est extrait dans une variété de formes chimiques: CdR_24HR ($\log K_{14} = -9.43 \pm 0.05$), $CdNaR_35HR$ ($\log K_{15(1)} = 14.00 \pm 0.10$), $CdNaR_37HR$ ($\log K_{17(1)} = -13.8 \pm 0.3$), caprates dimères et trimères. La force ionique était de 0.1 NaClO_4 [88].

N.B. Kadam Patil et coll. ont étudié l'effet de la concentration en acide, le diluant, le rapport de phase aqueuse/organique et l'effet de plusieurs ions étrangers sur l'extraction du

zinc (II) à partir du support d'acide sulfurique à l'aide de thiocyanate et de Nn-diméthylaniline en utilisant le xylène.ils ont déterminée la nature des espèces extraites probables [89].

MB. Mansur et coll. ont étudié l'élimination sélective de zinc (II) sur le fer (II) par extraction liquide-liquide du passé effluents de décapage d'acide chlorhydrique produit par l'industrie de la galvanisation par immersion à chaud de zinc à température ambiante. Deux effluents distincts sont:

1^{ier} effluent contenant une 70.2g.l⁻¹ de Zn, 92.2g.L⁻¹ de Fe et pH 0,6.

2^{ème} effluent contenant 33,9 g.l⁻¹ de Zn, 203.9g.L⁻¹ de Fe et HCl 2M.

Les extractants suivants ont été comparés: TBP, Cyanex 272, Cyanex 301 et Cyanex 302. Les meilleurs résultats ont été obtenus de séparation pour extraction TBP et Cyanex 301. Dans la région de 92,5% de zinc et 11,2% de fer ont été extraits de l'effluent dans un seul contact en utilisant une 100% (v / v) de TBP. Avec Cyanex 301, environ 80 à 95% de zinc et moins de 10% de fer ont été extraites à partir de 2^{ème} effluent à pH de 0,3 à 1,0. Pour Cyanex 272, le rendement le plus élevé d'extraction de zinc (70% de zinc avec 20% de l'extraction de fer) a été trouvée à un pH de 2,4. Cyanex 302 présenté métalliques bas niveaux d'extraction (en dessous de 10%) et les caractéristiques de phase de désengagement lents [90].

F. S. Nworie, et F. I. Nwabue, ont étudié l'extraction liquide-liquide des ions de Fe (II) et Fe (III) à différentes concentrations d'acides (HCl, HNO₃, H₂SO₄ et HClO₄) par l'utilisation de bis (salicylidine) éthylènediamine dilue dans le chloroforme. Le rapport de distribution montre que l'extraction du Fe (II) est plus importante en milieu HNO₃ et H₂SO₄ à concentrations 10⁻⁴ M alors que le rapport de distribution dans HCl et HClO₄ 9,05 et 33 sont respectivement. En outre, le rapport de distribution pour l'extraction de Fe (III) montre que l'ion métallique est le meilleur extrait dans HCl 10⁻⁴ M avec un rapport de distribution de 98,5

alors que le rapport de distribution en H_2SO_4 , HNO_3 et $HClO_4$ à une concentration de 10^{-4} M sont 12,33, 10,05 et 8,18 respectivement.

Le système d'extraction d'ions complexes suggère l'association du type $[FeII (H_2SAL)^{+2}]_{2x-}$ et $[FeIII (H_2SAL) (OH)^{+2}]_{x-}$. Paramètres thermodynamiques et constantes de stabilité de complexe Fe (II) et Fe (III) montre que Fe (III) est plus stable avec $Log\beta_0$ de 6,20 tandis que Fe (II) est moins stable avec $Log\beta_0$ de 5,84 [91].

En 2002, l'extraction du zinc (II), le fer (III) et de fer (II) avec du TBP et ses mélanges binaires avec DEHPA et Cyanex 302 à partir de solutions d'acide chlorhydrique a été étudiée par M. Bartkowska et coll., ils ont constatés que la capacité d'extraction de zinc (II) complexes chlorés de solutions d'acide chlorhydrique a diminué dans l'ordre:

TBP > TBP: HL = 3: 1 vol / vol > TBP: HL = 1: 1 vol / vol.

Fer (III) a été fortement extrait par le TBP et ses mélanges binaires avec DEHPA et Cyanex 302, et l'extraction est tombé dans l'ordre: mélanges binaires avec

DEHPA ou Cyanex 302 > PAD > DEHPA >> Cyanex 302.

Fer (II) n'a pas été extrait par les agents d'extraction en considération. Zinc (II) n'a pas pu être extrait de manière sélective en présence de fer (III). Contrairement, le fer (III) pourrait être extrait de manière sélective, en particulier avec les binaires 1: 1 vol / vol mélanges de TBP avec DEHPA ou Cyanex 302 [92].

J.E. Silva a et coll. [93] ont fait un traitement hydrométallurgique impliquant l'extraction par solvant et la récupération de certains métaux lourds à partir d'une solution de lixiviation par l'acide sulfurique de la boue galvanique, à l'aide de di (2-éthylhexyle) de l'acide -phosphoric (D2EHPA) et de bis- (2,4,4 -triméthylpentyl) -phosphinique (Cyanex272), à la fois dilué dans le kérosène. Les tests préliminaires ont révélé la nécessité de supprimer d'autres espèces métalliques que zinc et le nickel, contenues dans la solution de lixiviation, et par conséquent, les processus de cimenter le cuivre et précipiter le chrome ont été ensuite appliqué pour obtenir une solution enceinte de zinc et nickel avant l'extraction par solvant. Pour les conditions expérimentales étudiées, Cyanex 272 a montré une bonne récupération de zinc, mais D2EHPA fait pousser efficacement l'extraction de zinc supérieure à Cyanex 272.

K. S. Manish et coll. ont étudié l'extraction par solvant de cuivre et de zinc par l'acide versatique 10 et Cyanex 272 séparément à partir d'une liqueur de décapage de laiton modèle. Divers paramètres pour l'extraction et la séparation du cuivre et du zinc tels que l'effet du pH, de la concentration d'extraction, rapport de phase, etc. ont été optimisés. Il a été observé que le cuivre a été presque complètement extrait dans la phase organique comprenant 30% de l'acide versatique 10 à l'équilibre pH de 5 à l'aide du rapport de phases de 1: 1, tandis que l'extraction de zinc a été noté ci-dessus à pH 5. D'autre part les valeurs de $pH_{0,5}$ 3,5 et 4.6 ont pour zinc et de cuivre respectivement de 20% Cyanex 272. La différence en valeur de 1,10 $pH_{0,5}$ ont indiqué la possibilité de séparation de Zn et Cu [94].

A. A. Baba et F.A. Adekola ont étudié les conditions physico-chimiques pour la séparation optimale de Pb (II) et Zn (II) à partir d'un lixiviat de minerai de galène en utilisant une combinaison de phosphate de tributyle (TBP) et le bis (2,4,4-triméthylpentyle) phosphinique (Cyanex®272). Les résultats des études fondamentales en utilisant une solution synthétique de Pb (II) ont montré que l'efficacité d'extraction augmente avec le pH et la concentration et la température d'extraction. Un rendement d'extraction de $92,1 \pm 0,2\%$ de Pb (II) à pH 5 par 1 mol / l dans 100% TBP MIBK et $94,6 \pm 0,2\%$ de Zn (II) à pH 3 par 0,032 mol / l du Cyanex®272 dans kérosène était obtenu à partir d'une liqueur de lixiviation galène initial contenant 1705.1 mg / l Pb, 98,7 mg / l Zn et 130,2 mg / l de fer total que principaux constituants à $25 \pm 2^\circ C$ à un temps d'agitation de 30 et 25 minutes, respectivement[95].

F.A. Adekola et A. A. Baba et ont fait l'extraction de Zn (II) à partir d'une solution lixivié de sphalérite par l'acide de chlorure à l'aide de bis (2,4,4-TriMethylpentyl) phosphinique ou Cyanex ®272 dans le kérosène . L'enthalpie apparente molaire (ΔH°), l'entropie molaire (ΔS°) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) de $26,81 \pm 0,11$ kJ / mol, $107,63 \pm 0,05$ molJ⁻¹K⁻¹ and $- 5,48 \pm 0,13$ kJ / mol étaient calculée pour le processus respectivement. Ces valeurs montrent que Zn (II) par extraction Cyanex 272 est thermodynamiquement favorable. Une extraction efficacité de 95% Zn (II) a été obtenue avec 0,047 mol / l du Cyanex 272 dans le kérosène à partir d'une liqueur sphalérite de lixiviation initiale contenant principalement 603,4 mg / l de Zn, 121,4 mg / l de Fe et de 16,3 mg / l Pb [96].

G. kordosky et coll. ont étudié l'extraction sélective de quelques métaux tels que : cuivre, fer, cobalt, nickel et zinc en milieu sulfate. La figure 1 indique la variation de pH pour les isothermes de l'extraction des certains métaux par LIX84-I. Le cuivre est fortement extrait à pH d'environ 1,8. Le fer est extrait au même pH de cuivre et Ni, Co, Zn sont extraites à un pH beaucoup plus élevé ; tandis que les isothermes pour D2HPA sont données dans la figure 2. Il est clair que ces isothermes fournissent des gammes de pH pour l'extraction sélective des métaux étudiés [47].

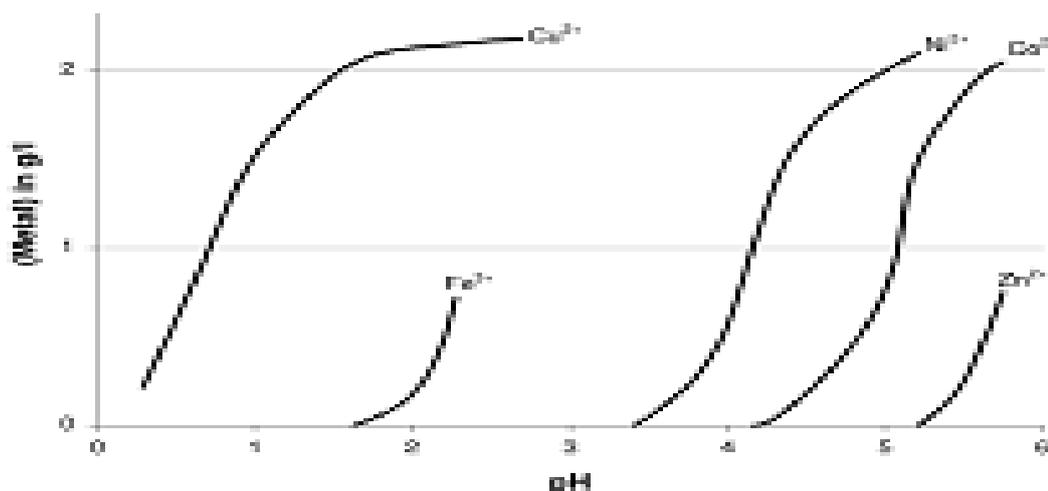


Figure 1 : Variation de pH pour les isothermes de l'extraction des métaux par LIX84-I [47].

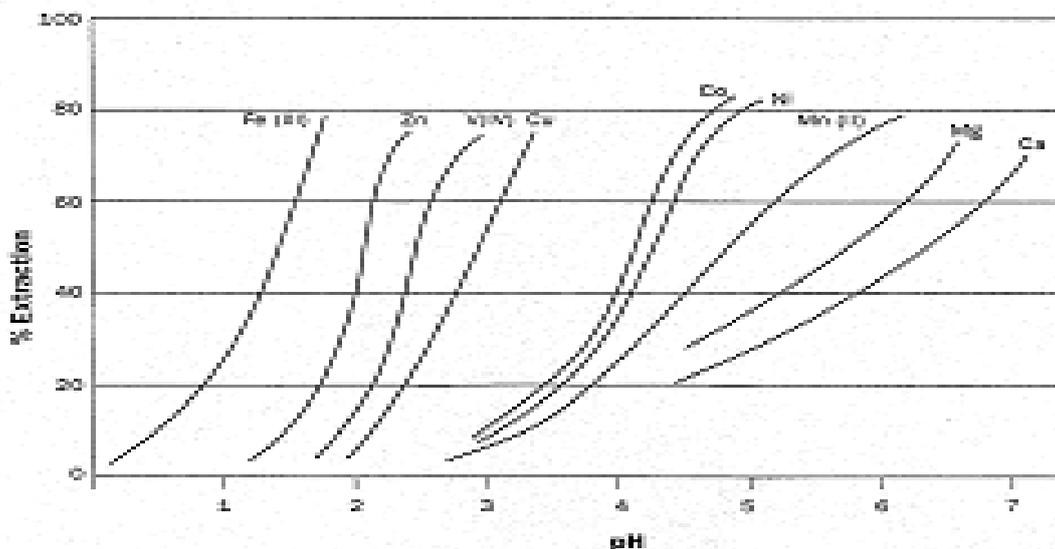


Figure 2 : Extraction des métaux par D2HPA en milieu sulfate [47].

Notre travail concerne la lixiviation chimique directe par l'acide sulfurique de gisement de mine Chaabet El Hamra à Sétif, qui fait partie de la zone métallogénique du Hodna, qui contient plusieurs gîtes et indices de Pb-Zn-Ag-Ba. Où le substrat de la région d'Ain Azel est composé de zinc dans le minerai sphalérite avec dépression de la pyrite.

III.1. Caractéristique de la mine de Chaabet El Hamra

III.1.1. Historique de la mine

Depuis longtemps, la mine de Chaabet El Hamra est connue, il a fait l'objet d'exploitation des affleurements de calamines de 1910 à 1920 et de 1936 à 1941. Après certain temps, les travaux d'exploration par forages ont été entrepris pour d'ajuster l'élévation des zones connues.

Derrière la nationalisation des mines en 1966, le gisement de Chaabet El Hamra a été l'objet de premiers travaux de recherche géologique, de 1967 à 1988, suivis ensuite de travaux d'estimation par sondages à maille régulière de 50x100 et de 100x100m, de 1989 à 1991[97,99].

L'entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux ENOF a embarrasé en 1991 un premier dossier de recherche précisée pour les travaux miniers sur le gisement de Chaabet El Hamra. Les ouvrages miniers ont démarré en janvier 1992 et les travaux d'accès ont été terminés à avril 1994.

La mine de Chaabet El Hamra a commencé l'extraction du tout-venant en avril 1994 tout en continuant à accomplir des travaux de recherche au effronterie pour énoncer les retiens géologiques et les conditions hydrogéologiques. Les bilans financiers de la mine ont été toujours déficitaires, ce qui a encouragé l'ENOF à poser habituellement des analyses et appréciations technico-économiques [98].

III.1.2. Localisation géographique du gisement de Chaabet El Hamra

Le gisement de Chaabet El Hamra est situé à vol d'oiseau, à environ 250 km au Sud-est d'Alger et à 50 km au Sud de Sétif, dans la région de Chouf-Bouarket à 4,5 km d'Ain-Azel et à 12 km au Sud-est du complexe minier de Kherzet Youssef (**Figure 3**) [98].

Le gisement de Chaabet El Hamra, est partie du « district métallogénique » à Pb-Zn des monts du Hodna qui enferme d'importantes minéralisations en Pb-Zn situer dans la région d'Ain Azel. Le gisement de Chaabet El Hamra appartient aux blocs d'Ain Mlila, qui saisit trois structures de soulèvement en forme de Horst-Anticlinaux. Le gisement est associé au Horst de Rahbat.

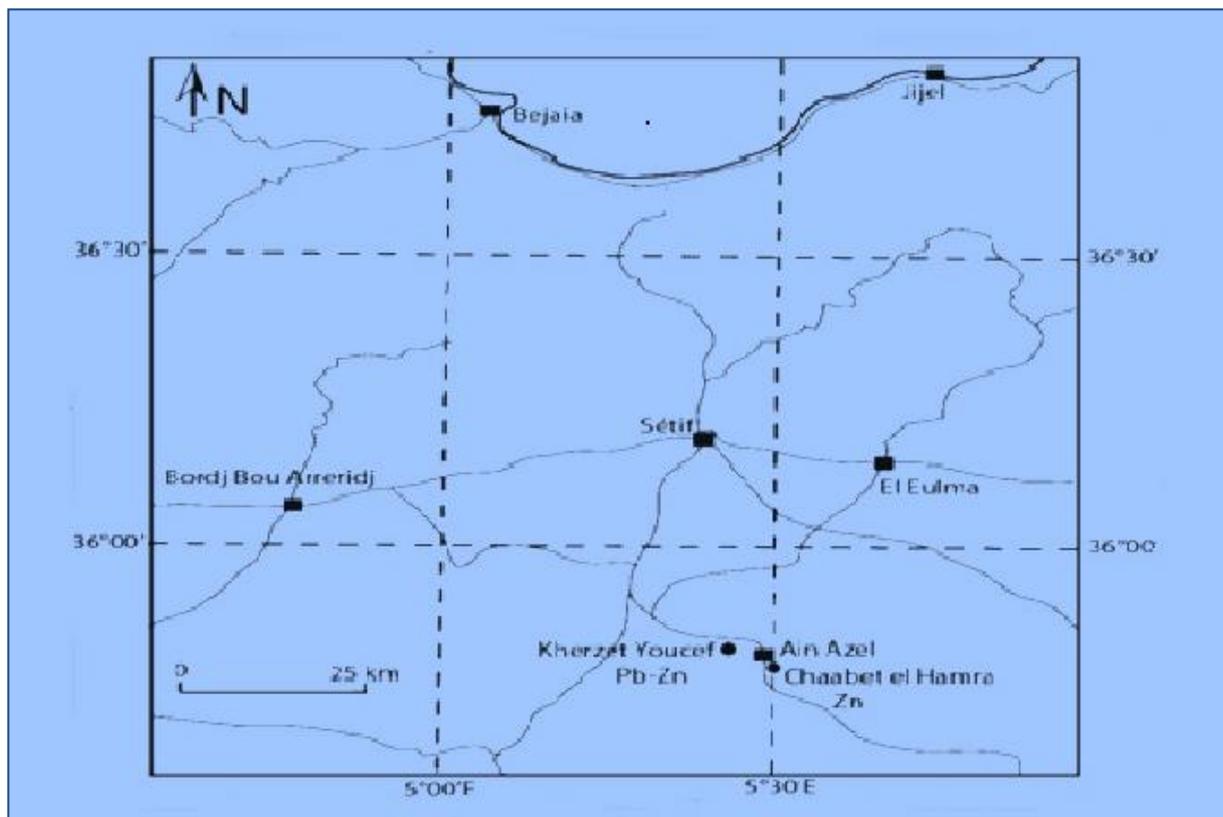


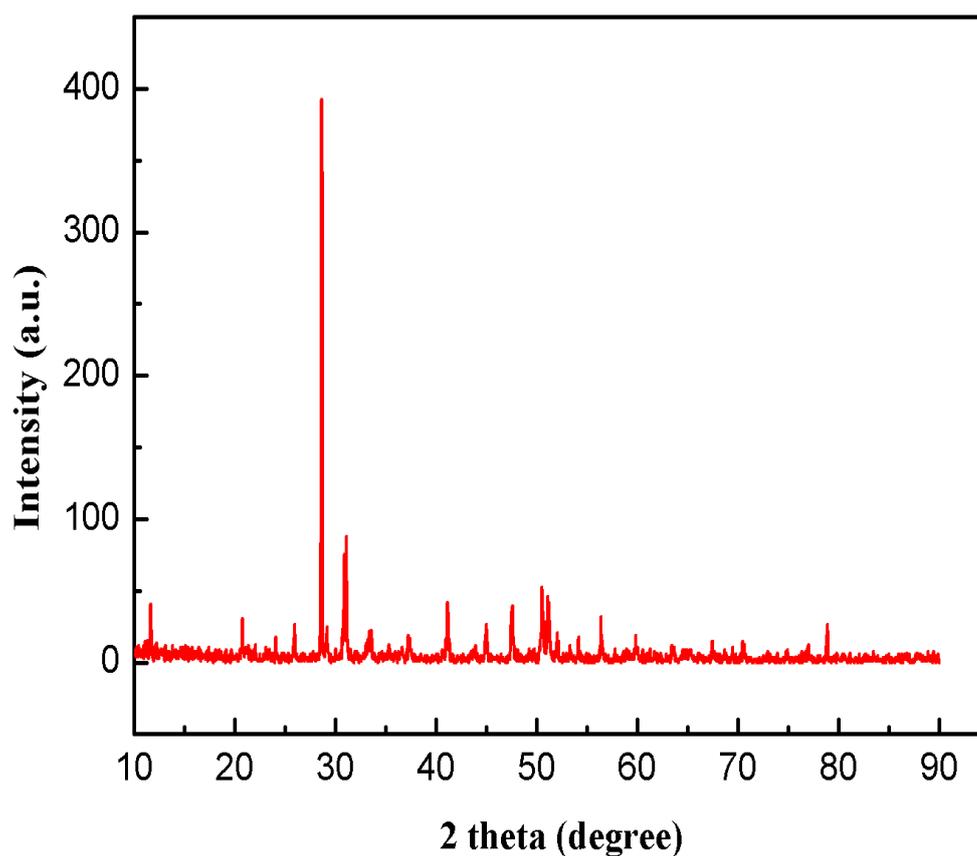
Figure 3: Situation géographique de la mine de Chaabet El Hamra [99].

III.1.3. Caractérisation du concentré des minerais de Chaabet El Hamra mine

Sphalérite sépare facilement de la gangue, il est généralement liés par déferrent sulphide minéraux comme pyrite (FeS_2), covellite (CuS) chalcopryrite (CuFeS_2). Le tableau 3 indique le pourcentage massique des éléments de la composition chimiques du minerai. Figure 4 montre les rayons XRD pour la roche Chaabet El Hamra.

Tableau 3 : Le pourcentage massique des éléments de la composition chimiques du minerai.

Elements	Zn	S	Fe	Cu
(Wt,%)	41.61	39.38	13.71	0.14

**Figure 4** : Rayon XRD pour le minerai de Cheabet El Hamra.

III.2. Lixiviation chimique par l'acide sulfurique

III.2.1. Partie Expérimentale

III.2.1.1. Technique et appareillages

- Le broyage avec appareil automatique Retsch RM 200.
- Le tamisage avec appareil automatique sieve shaker D407.
- Le dosage des métaux dans les solutions lixiviées par spectrométrie d'absorption atomique de type (AAS Shaker D407).

III.2.1.2. Mode opératoire

Les échantillons de la roche de la mine de Chaabet El Hamra sont broyés à l'aide d'un broyeur, suivis du tamisage pour séparer plusieurs tailles des particules. Les essais de lixiviation chimique par l'acide sulfurique ont été réalisés dans un bécher à l'air libre pour que l'oxygène (O₂) se dissolue à l'intérieur [4,8] sur un agitateur magnétique à commande thermostatique. La température de la solution a été contrôlée à des valeurs spécifiques en continu par un thermomètre. On pèse 10 g de l'échantillon et on le met dans 100 ml de solution de lixiviant un rapport solide-liquide (01:10). à différentes concentrations d'acides sulfuriques et à différentes températures pendant 0-120 minutes à une vitesse d'agitation (100 rpm) (Tableau 4). A la fin de la lixiviation pendant une période de temps spécifique à une température significative on fait les prélèvements des échantillons à l'aide d'une pipette graduée. L'échantillon prélevé a été filtré et la teneur en métal a été analysée par spectrométrie d'absorption atomique.

Paramètres	1	2	3	4
Concentration H ₂ SO ₄ (mol/l)	0.25	0.5	1	2
Temps (min)	30	60	90	120
Température (°C)	25	45	65	85
Taille des particules (µm)	63	125	160	200

Tableau 4: Les paramètres des essais de lixiviation.

Le rendement de la lixiviation [26] des métaux a été calculé selon l'équation suivante:

$$M \% = \frac{C_1 V_1}{W_1 C_2} * 100\%$$

Où

C_1 (g.l^{-1}): la concentration de métal dans la solution après la lixiviation,

V_1 (l): le volume de la solution de lixiviation,

W_1 (g) : la masse de métal (teneur en métal) dans la solution de lixiviation,

C_2 : la fraction en poids de métal (teneur de métal) dans le minerai ZnS.

III.3. Les résultats de lixiviation chimique

III.3.1. Effet de la concentration de l'acide sulfurique

L'effet de la concentration de l'acide sulfurique sur la lixiviation des métaux zinc, fer et cuivre, a été étudié en fonction des paramètres suivant : 63 μm taille des particules à temps de contacte 120min à différentes température. L'augmentation de la concentration d'acide sulfurique de 0,5 à 2 mol/l augmente de manière significative le taux de dissolution. Les résultats expérimentaux représentés dans les figures 5,6 et 7 ont montré que le taux du métal lixivié augmente avec la concentration de l'acide sulfurique.

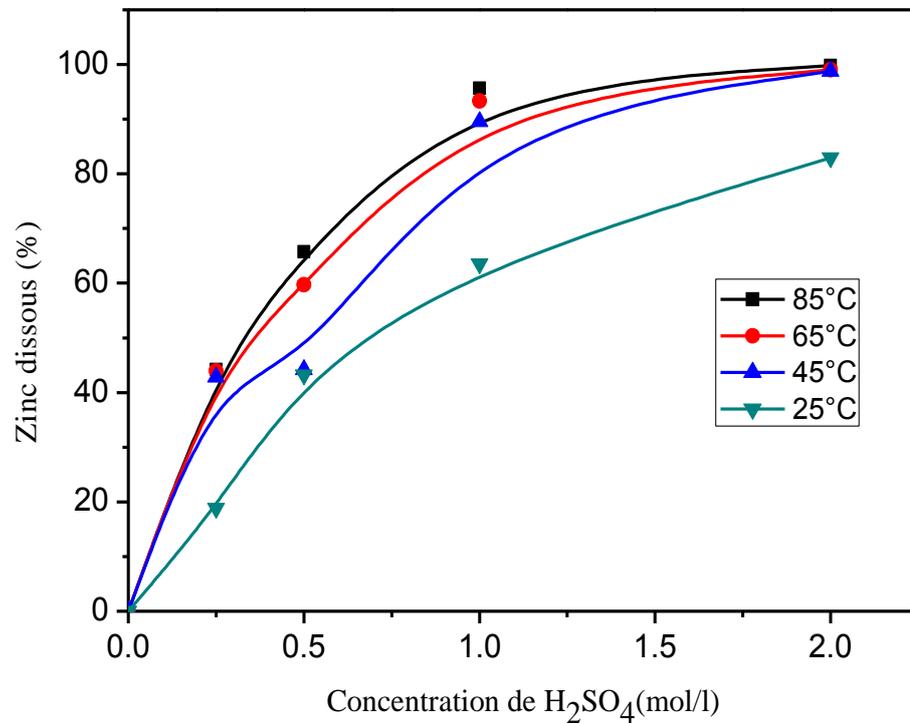


Figure 5: Le taux de lixiviation de zinc à différentes températures en fonction de la concentration de H₂SO₄ à taille de particule 63µm et 120min.

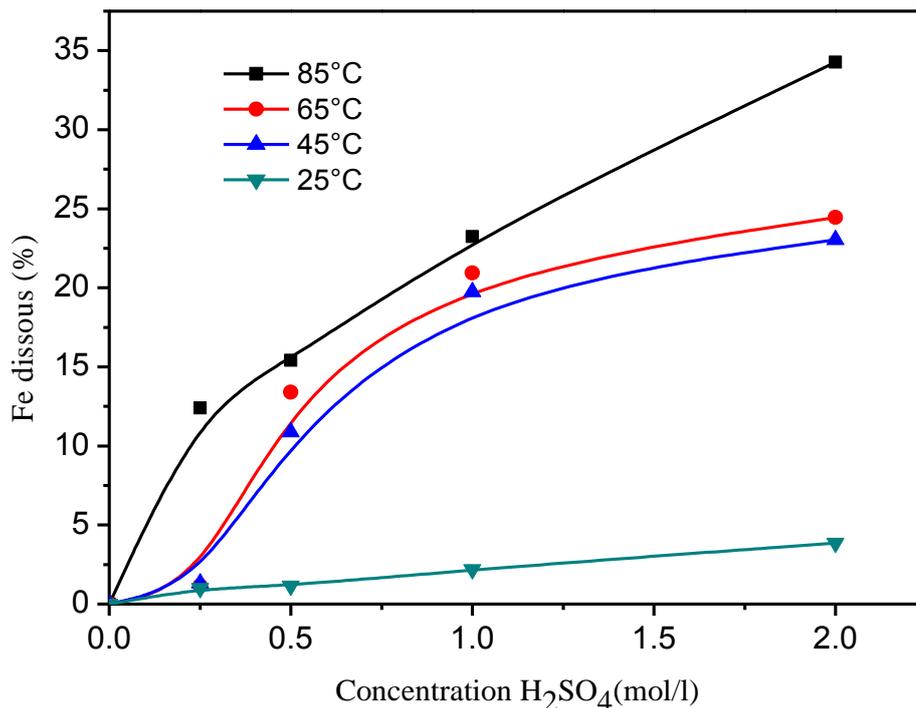


Figure 6 : Le taux de lixiviation de fer à différentes températures en fonction de la concentration de H₂SO₄ à taille de particule 63 μm et 120min.

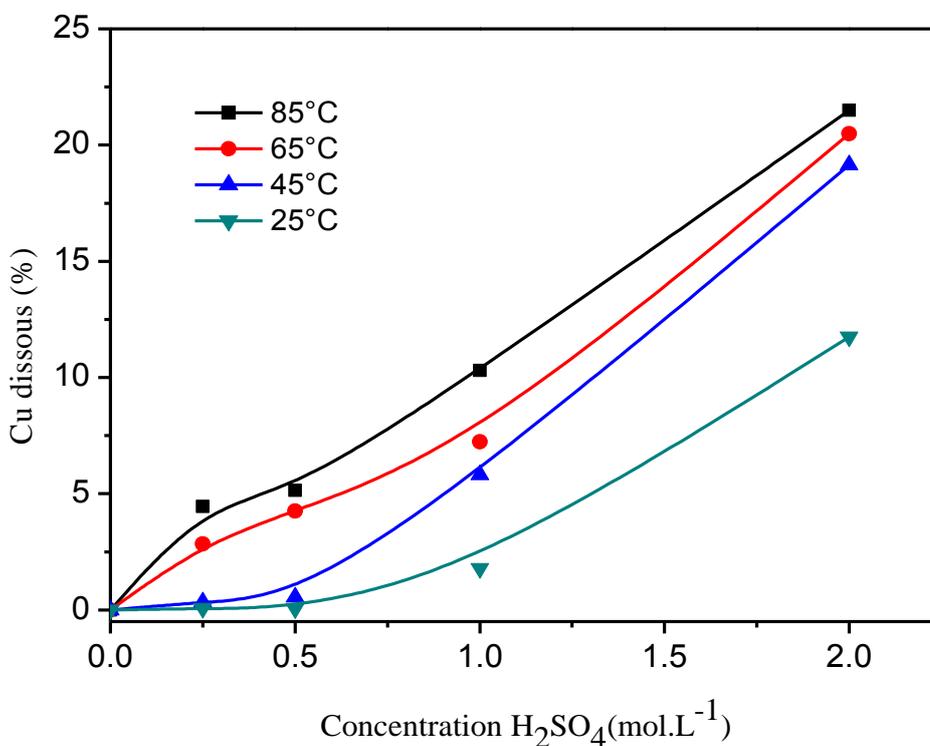


Figure 7 : Le taux de lixiviation de cuivre à différentes températures en fonction de la concentration de H₂SO₄ à taille de particule 63 μm et 120min.

III.3.2. Effet de la taille des particules

Pour obtenir plus d'informations sur la lixiviation des métaux, on a étudié l'effet de la taille des particules à différentes températures (25-85°C) à une concentration constante d'acide sulfurique (2 mol/l) et un temps de contact 120 min. Les figures 8,9 et 10 montrent que le taux de lixiviation pour la plupart des cas augmenté avec la diminution de la taille des particules. De nombreuses études ont pris en compte les différents effets de la taille des particules en augmentant le taux de récupération du zinc à partir de minerais sphalérite [102]. Li et al. ont observé que la taille des particules de 48 -42 μm pour obtenir une extraction ultérieure pour le zinc et l'indium [103]. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés dans la référence [104].

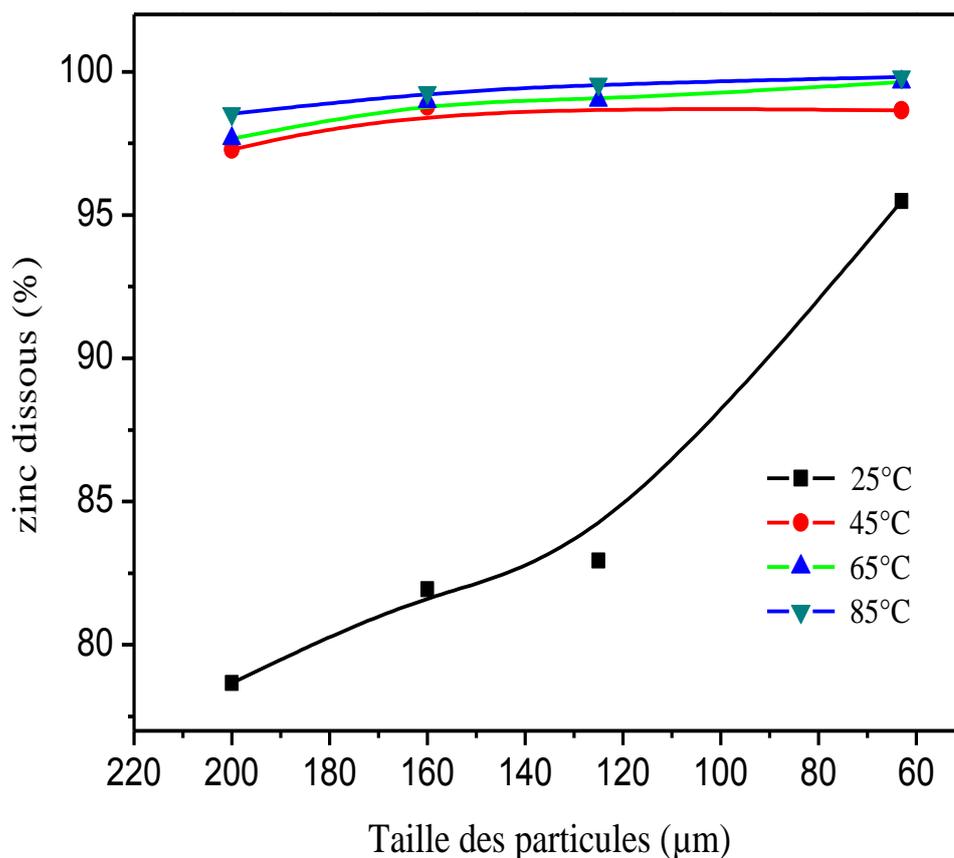


Figure 8: Effet de la taille des particules sur la dissolution de zinc.

Temps de lixiviation = 120 min, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \text{ mol/l}$.

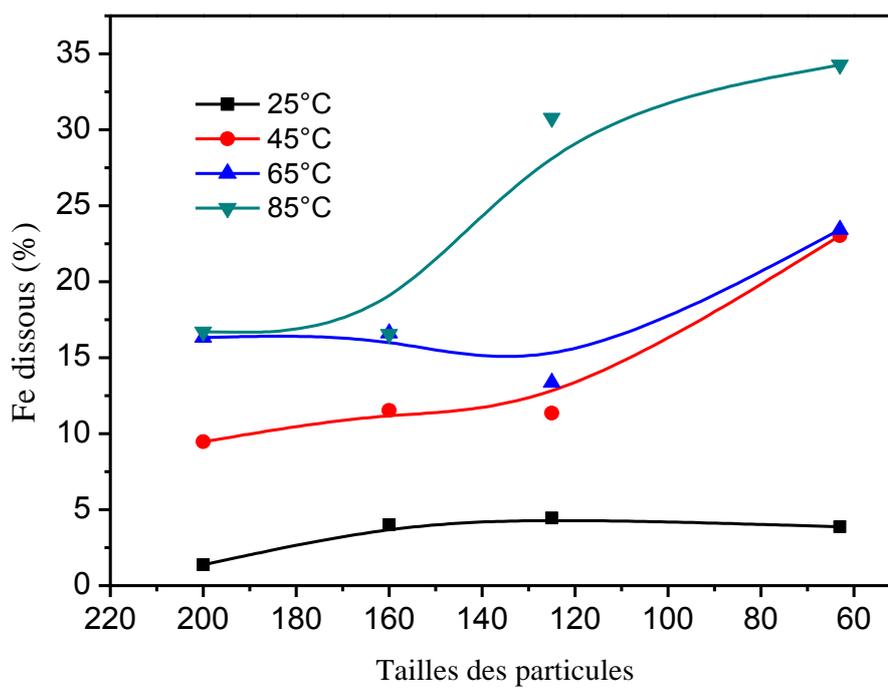


Figure 9: Effet de la taille des particules sur la dissolution de fer.

Temps de lixiviation = 120 min, $[H_2SO_4] = 2 \text{ mol/l}$.

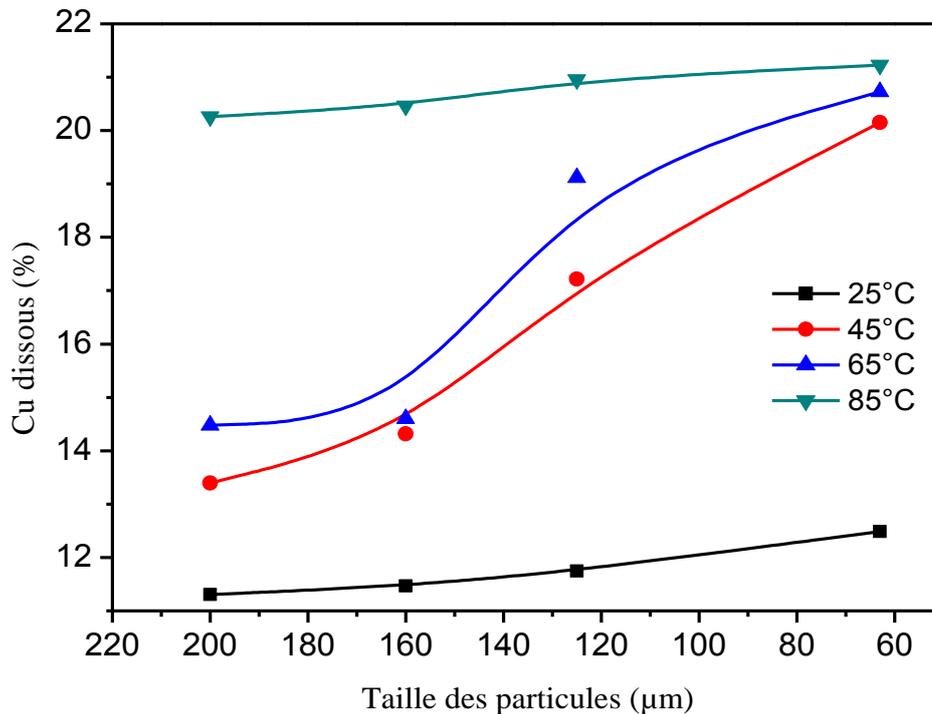


Figure 10: Effet de la taille des particules sur la dissolution de cuivre.

Temps de lixiviation = 120 min, $[H_2SO_4] = 2 \text{ mol/l}$.

III.3.3. Effet de la température de lixiviation

La température a un effet remarquable sur la solubilité et la récupération des métaux ; en réalité, la température a été le principal effet sur la vitesse de dissolution. D'après les figures 11, 12 et 13 où la solubilité du zinc, fer et cuivre a été améliorée lorsque la température augmente avec l'accroissement de temps de contacts. A 25°C environ 86,49% de zinc, 13,87% de fer et 11,74% de cuivre a été extrait, alors que le taux maximum de lixiviation est proche de 99,8% de Zn, 30,76% de Fe et 20,26% de Cu à la température optimum de la solution 85°C à concentration d'acide sulfurique 2 mol/l et diamètre de particule 63 μm . Cette constatation a été déjà observée par [105, 106].

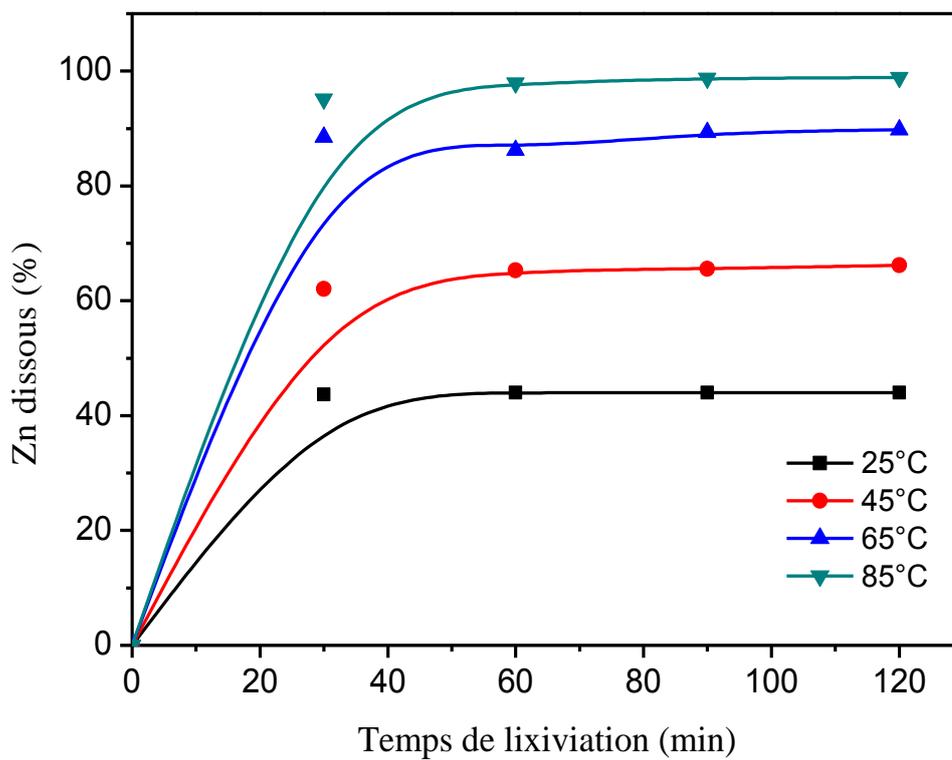


Figure 11: Effet de la température sur la récupération de zinc à $[\text{H}_2\text{SO}_4]= 2 \text{ mol/l}$ et taille de particules $63\mu\text{m}$.

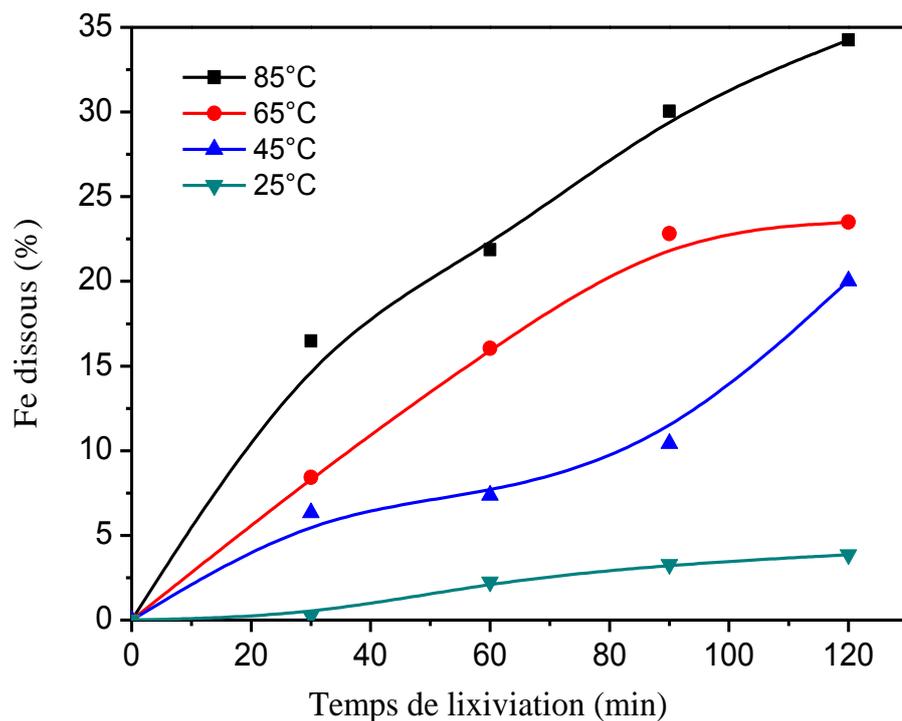


Figure 12: Effet de la température sur la récupération de fer à $[\text{H}_2\text{SO}_4]=2\text{ mol/l}$ et taille de particules $63\mu\text{m}$.

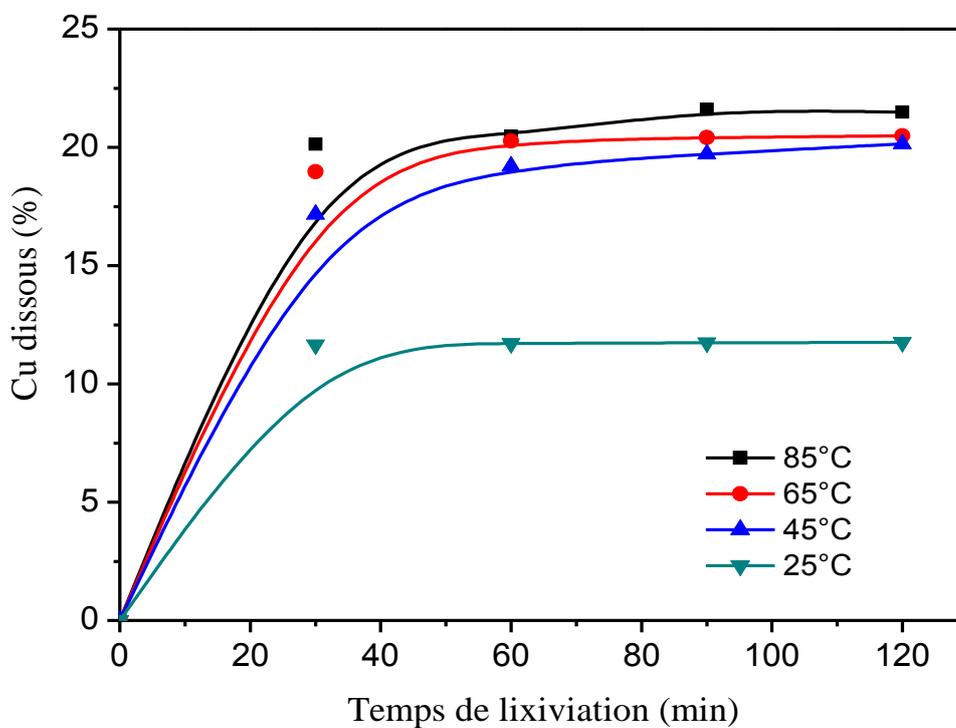


Figure 13: Effet de la température sur la récupération de cuivre à $[\text{H}_2\text{SO}_4]=2\text{ mol/l}$ et taille de particules $63\mu\text{m}$.

II.3.4. Effet de la durée de lixiviation

Généralement, le temps de lixiviation est un paramètre important dans le comportement thermodynamique, parce que la durée de la réaction est sensible à la dissolution de minerai. La lixiviation a également étudié à différentes concentrations de l'acide sulfurique, à tailles de particules 63 μm où la température de lixiviation de 85 ° C. Les figures 14, 15 et 16 représentent l'effet du temps de la lixiviation par l'acide sulfurique à différentes concentrations sur la lixiviation du minerai à tailles de particules 63 μm , respectivement. On voit que, avec l'augmentation du temps de lixiviation jusqu'à 60 min et la concentration d'acide sulfurique, le taux de dissolution augmenté. Lorsque le temps de lixiviation est supérieur de plus de 60min, les courbes des taux de lixiviation ont été changées pour être stable. Le temps de lixiviation de 120 minutes est adéquat (est largement suffisant) pour atteindre la récupération maximale du zinc, du fer et du cuivre. Les résultats Cet accord avec de GU Yan et al. [33]. Ceci est en accord avec les conclusions de Xu et al. [26] où le taux de dissolution de fer et la silice accroît fortement avec l'augmentation du temps de contact.

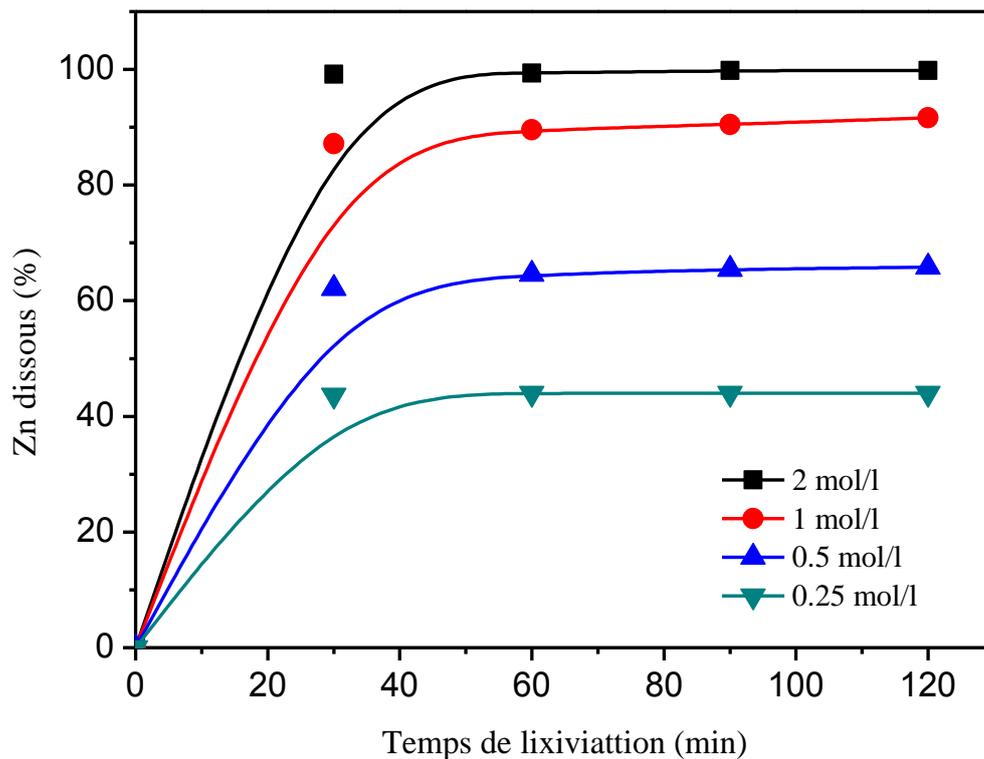


Figure 14: Le taux de lixiviation de zinc à différentes concentration de H_2SO_4 en fonction de temps de contact à $85^\circ C$ et de taille des particules $63 \mu m$.

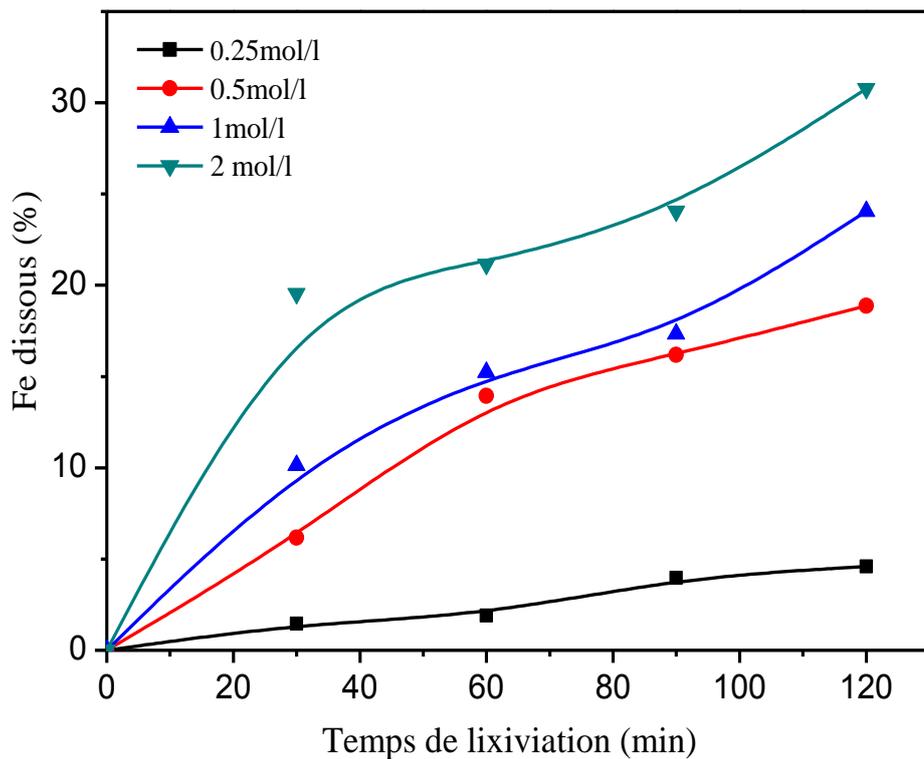


Figure 15: Le taux de lixiviation de fer à différentes concentration de H_2SO_4 en fonction de temps de contact à $85^\circ C$ et de taille des particules $63\mu m$.

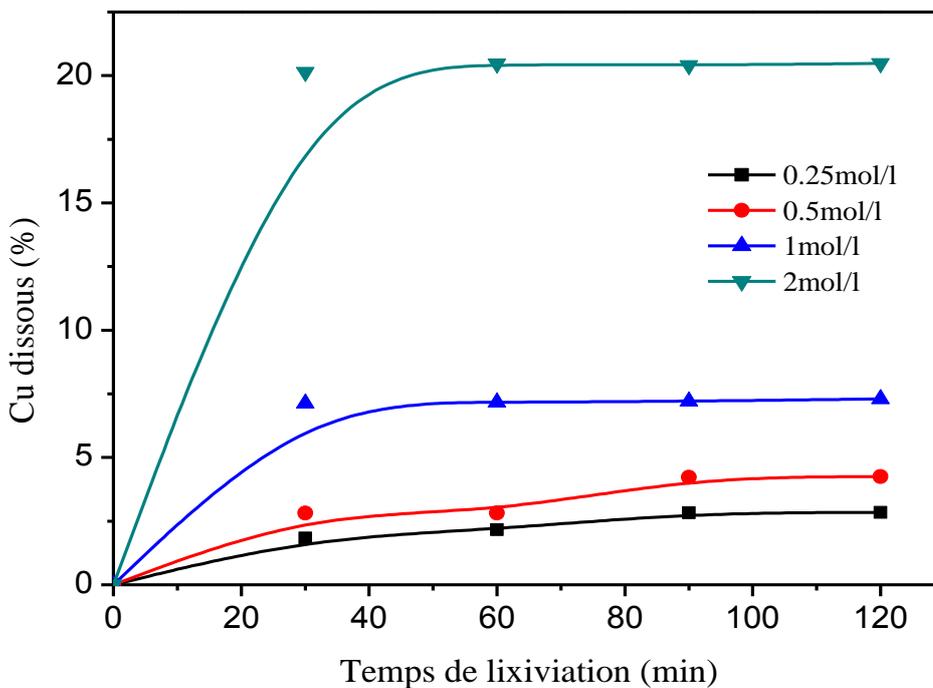
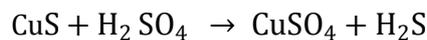
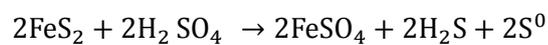
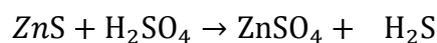


Figure 16: Le taux de lixiviation de cuivre à différentes concentration de H_2SO_4 en fonction de temps de contact à $85^\circ C$ et taille de particules $63\mu m$.

III.4. Cinétique de lixiviation

Sur les figures 17,18 et 19, on représente les variations de la vitesse en fonction de temps de lixiviation de zinc, fer et cuivre.

Les figures 17, 18 et 19 montrent que la vitesse moyenne à 30 minutes du temps très élevé, car elle est principalement liée à la dissolution des oxydes. Dans l'intervalle de temps de 30 à 120 minutes, il n'y a que des sulfures qui se dissolvent au cours de cette phase, suivant les réactions :



Ces observations sont déjà été étudiés par W. Kitobo lors de dépollution et valorisation des rejets miniers sulfurés du KATANGA [8].

Les figures 20,21 et 22 représentent les variations de la vitesse moyenne en fonction de la température. La vitesse moyenne des taux de dissolution du zinc varie avec la température de lixiviation (figures 20). À 25°C, la sphalérite se dissout avec une vitesse très faible évalué $103 * 10^{-5} \text{ g / l.min}$. Cette vitesse augmente jusqu'à une valeur de $194 * 10^{-5} \text{ (g/l.min)}$ pour une température de 85 ° C.

Pour le fer, la pyrite FeS_2 se dissout à une vitesse de $1.17 * 10^{-5} \text{ (g/l.min)}$ pour une température de 25°C et augmente jusqu'à une valeur de $75 * 10^{-5} \text{ g/l.min}$ pour une température de 85°C (figure 21).

Pour le cuivre, le sulfure de cuivre se dissout à une vitesse $1.95 * 10^{-5}$ pour 25°C et augmente jusqu'à $22 * 10^{-5}$ pour une température de 85°C (figure 22).

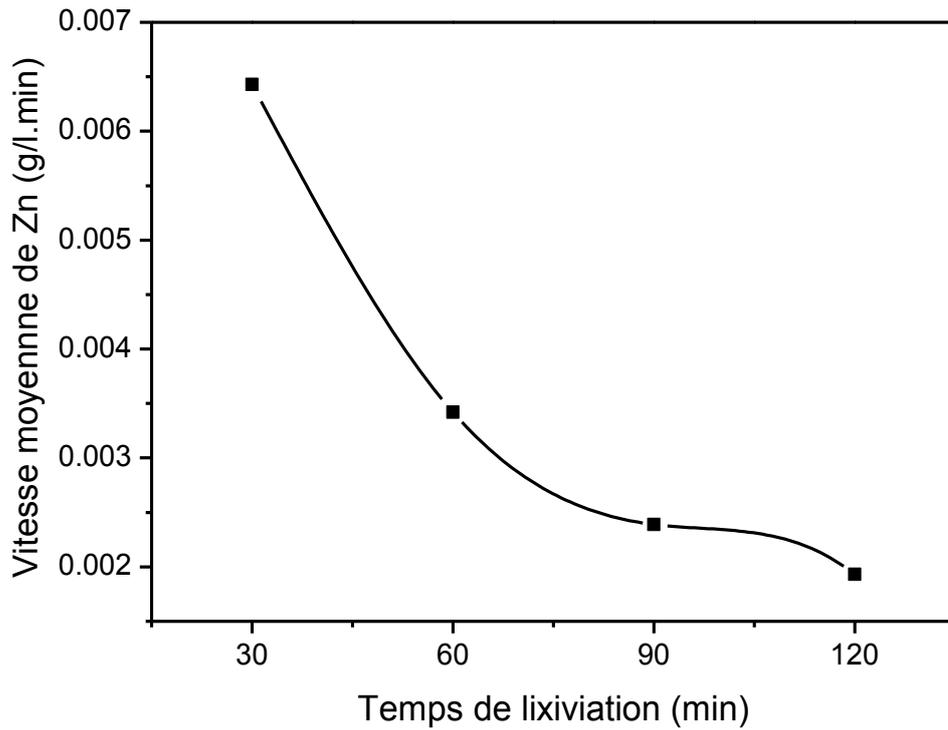


Figure 17: La vitesse moyenne de dissolution du zinc en fonction du temps de contact.

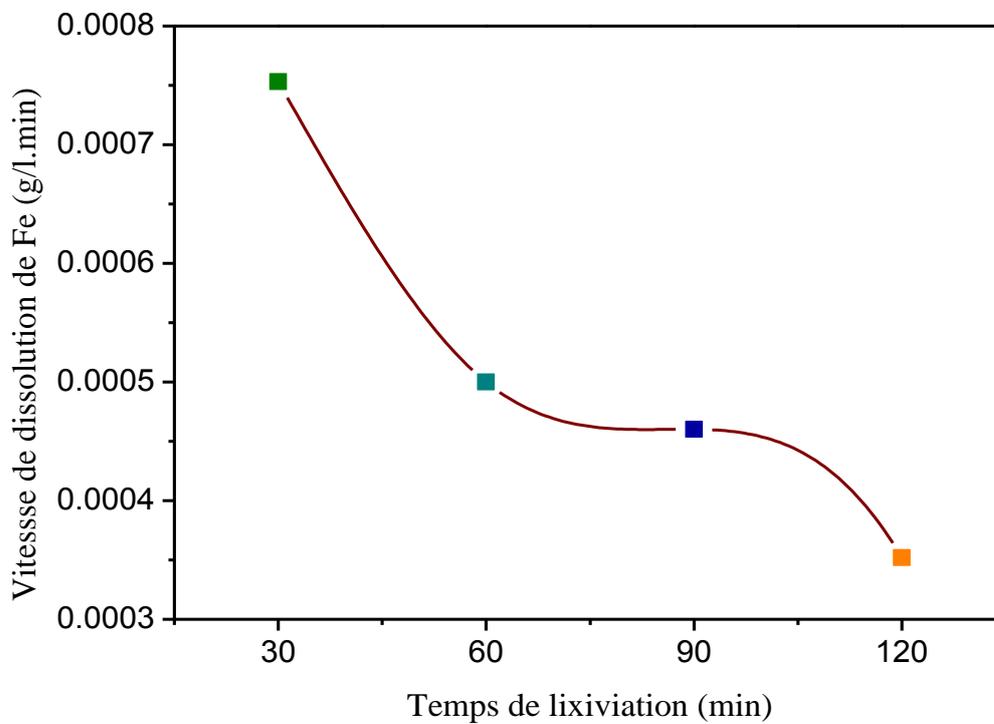


Figure 18: La vitesse moyenne de dissolution du fer en fonction du temps de contact.

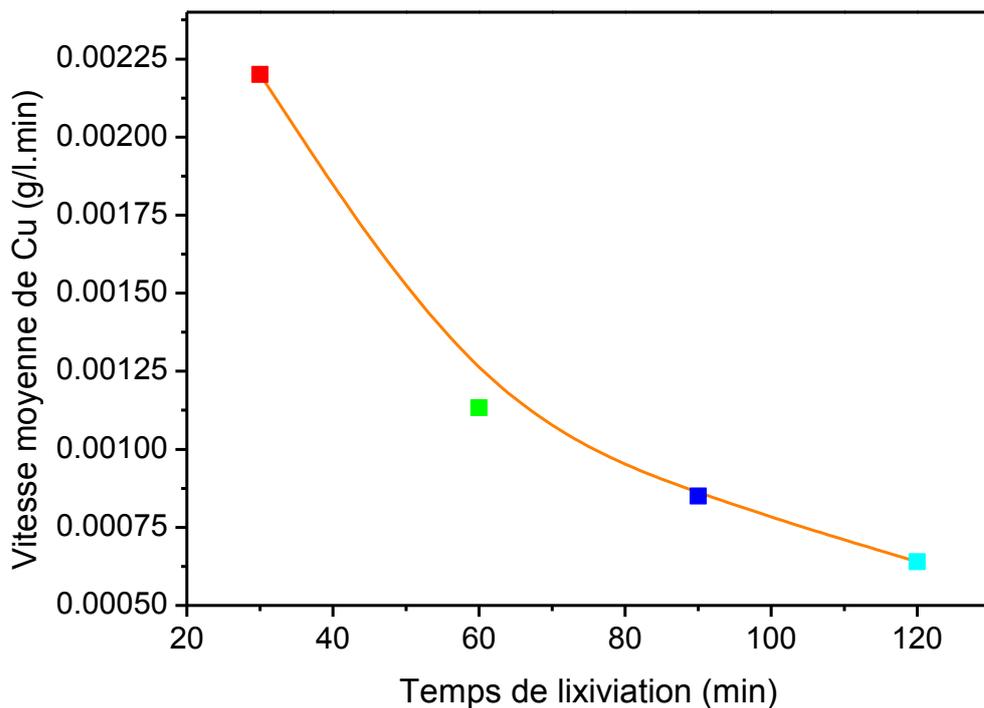


Figure 19: La vitesse moyenne de dissolution du cuivre en fonction du temps de contact.

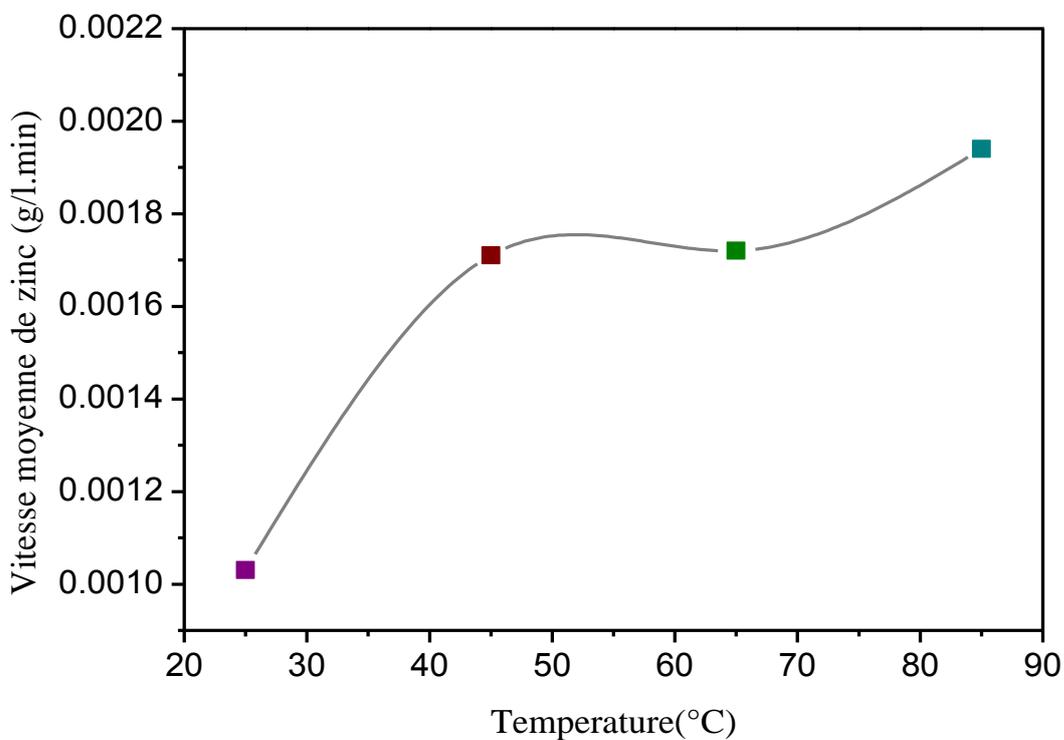


Figure 20: Vitesse moyenne de dissolution du zinc en fonction de la température.

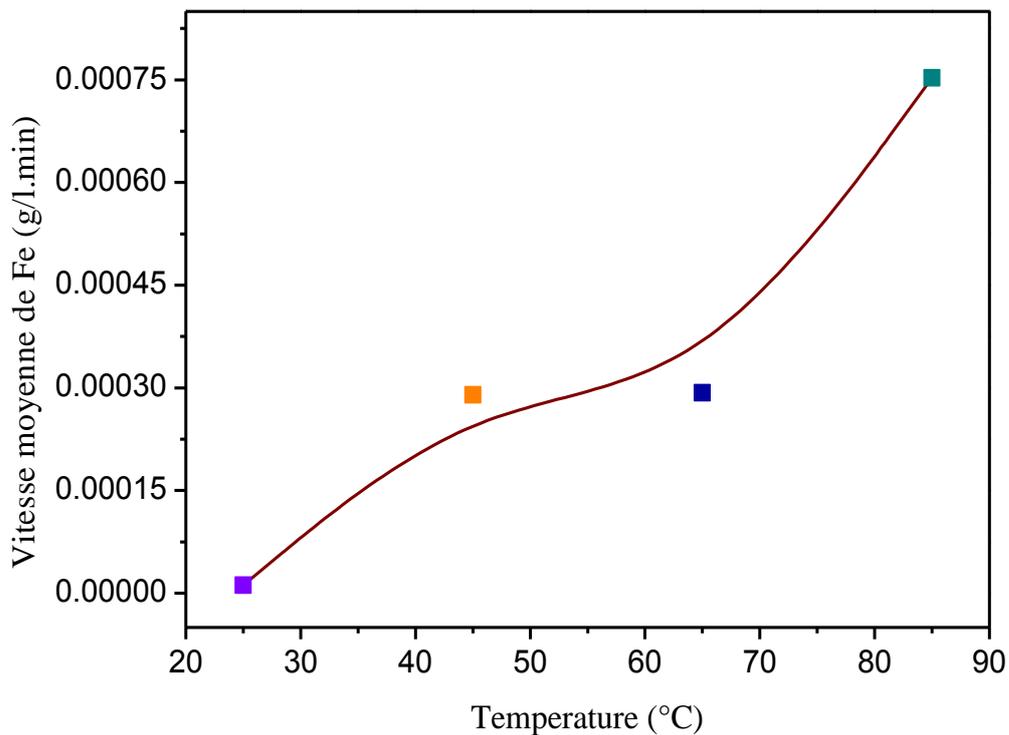


Figure 21: Vitesse moyenne de dissolution du fer en fonction de la température.

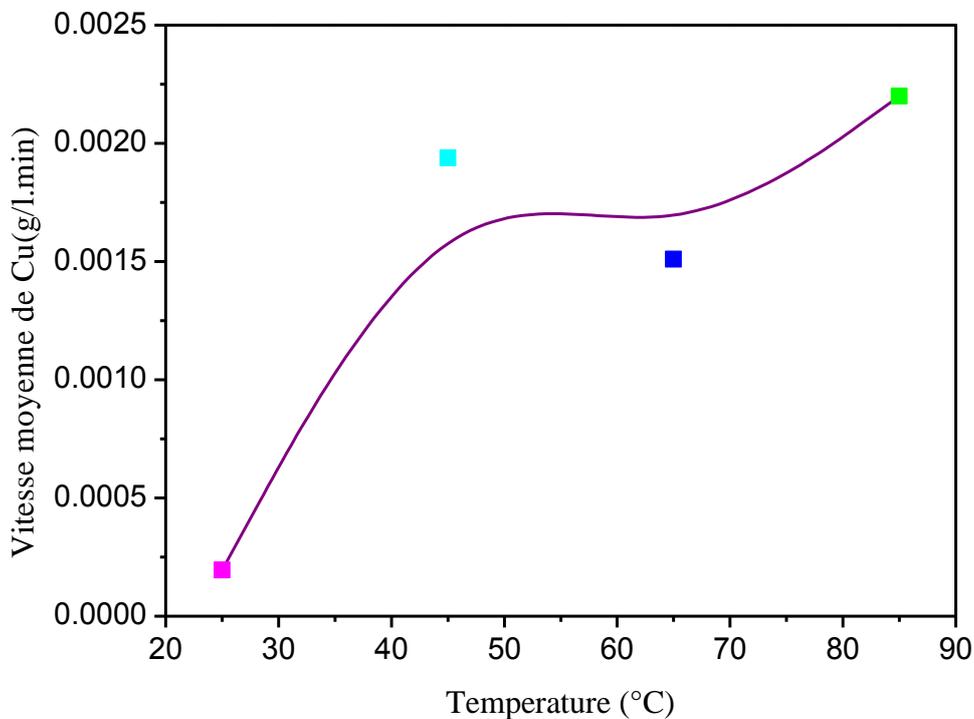


Figure 22: Vitesse moyenne de dissolution du cuivre en fonction de la température.

Afin d'interpréter les résultats obtenus lors de l'étude de la cinétique de lixiviation, nous avons utilisés le modèle cinétique de cœur rétrécissant (shrinking core) (chapitre I). Les hypothèses de ce modèle correspondent à la partie de la courbe située après la lixiviation des oxydes (après 30 minutes) où la particule lixiviée serait entourée d'une couche de produits insolubles qui sont sulfates de zinc, de fer et de cuivre.

Dans le tableau 5 ont résume les calculs des termes du modèle cinétique proposé pour la lixiviation chimique du minerai de Chaabet El Hamra à déferrent températures, taille des particules 63 μ m et concentration de H₂SO₄ 2 mol/l.

Tableau 5 : Calculs des termes du modèle cinétique proposé pour la lixiviation chimique du concentré à taille des particules= 63 μ m, [H₂SO₄]= 2 mol/l.

Température (°C)	Temps (min)	Zinc		fer		Cuivre	
		fraction lixiviée	1-(1- X) ^{1/3}	fraction lixiviée	1-(1-X) ^{1/3}	fraction lixiviée	1- (1-X) ^{1/3}
25	30	0.834	0.541	0.115	0.040	0.002	9E-4
25	60	0.836	0.452	0.116	0.041	0.022	0.007
25	90	0.861	0.482	0.116	0.042	0.032	0.011
25	120	0.864	0.487	0.117	0.043	0.038	0.013
45	30	0.956	0.648	0.063	0.021	0.189	0.067
45	60	0.957	0.651	0.073	0.025	0.192	0.068
45	90	0.964	0.672	0.104	0.036	0.197	0.070
45	120	0.964	0.673	0.230	0.084	0.201	0.072
65	30	0.991	0.793	0.064	0.021	0.201	0.071
65	60	0.992	0.810	0.160	0.056	0.202	0.072
65	90	0.993	0.811	0.228	0.082	0.204	0.073
65	120	0.996	0.847	0.234	0.085	0.205	0.074
85	30	0.991	0.797	0.164	0.058	0.171	0.060
85	60	0.993	0.812	0.218	0.079	0.202	0.072
85	90	0.998	0.878	0.300	0.112	0.216	0.077
85	120	0.998	0.878	0.342	0.130	0.214	0.078

Les figures 23, 24 et 25 confirment qu'il existe une linéarité entre le terme $[1 - (1 - X)^{1/3}]$ et le temps de lixiviation, nous pouvons donc supposer que le modèle de base rétrécissement est fiable avec la dissolution du concentré de roche transformés. Les équations de modélisation sont de type: $y = a x + b$.

Où b est la dissolution rapide des oxydes dans les 30 premières minutes. Ceci se justifie par X n'est pas nul au départ. Le modèle appliqué est en accord avec celui de W. Kitobo [8].

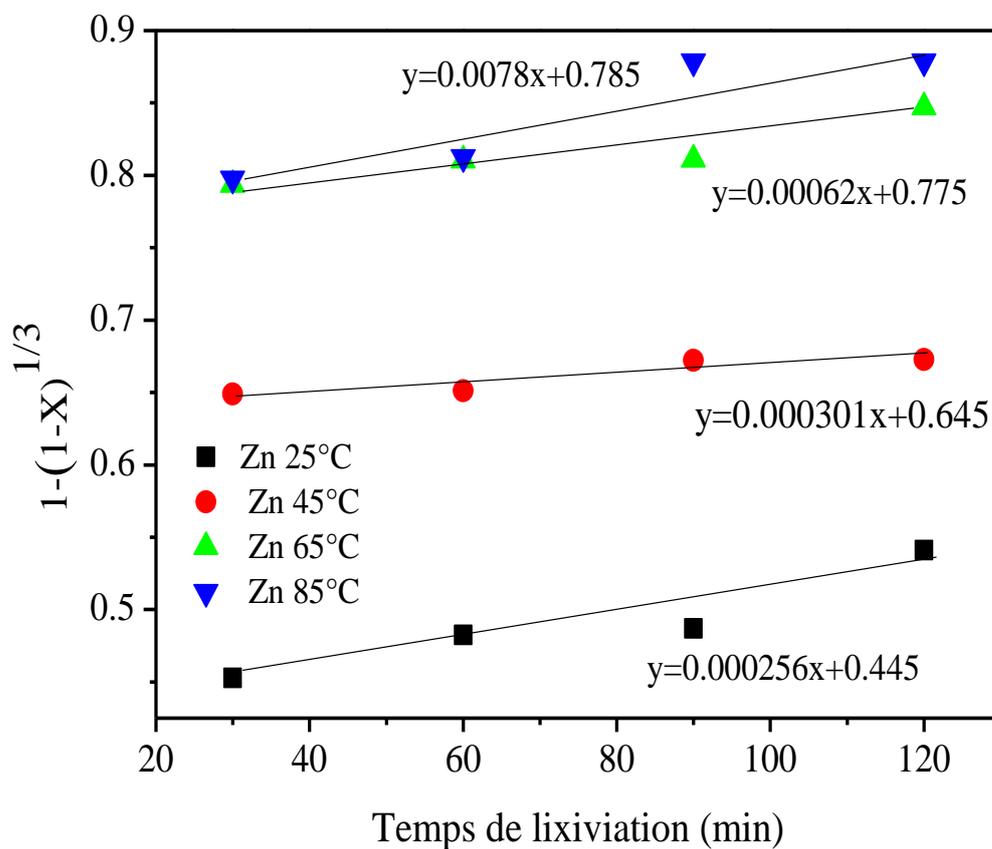


Figure 23 : Courbe de $[1-(1-X)^{1/3}]$ en fonction du temps de la lixiviation pour le zinc.

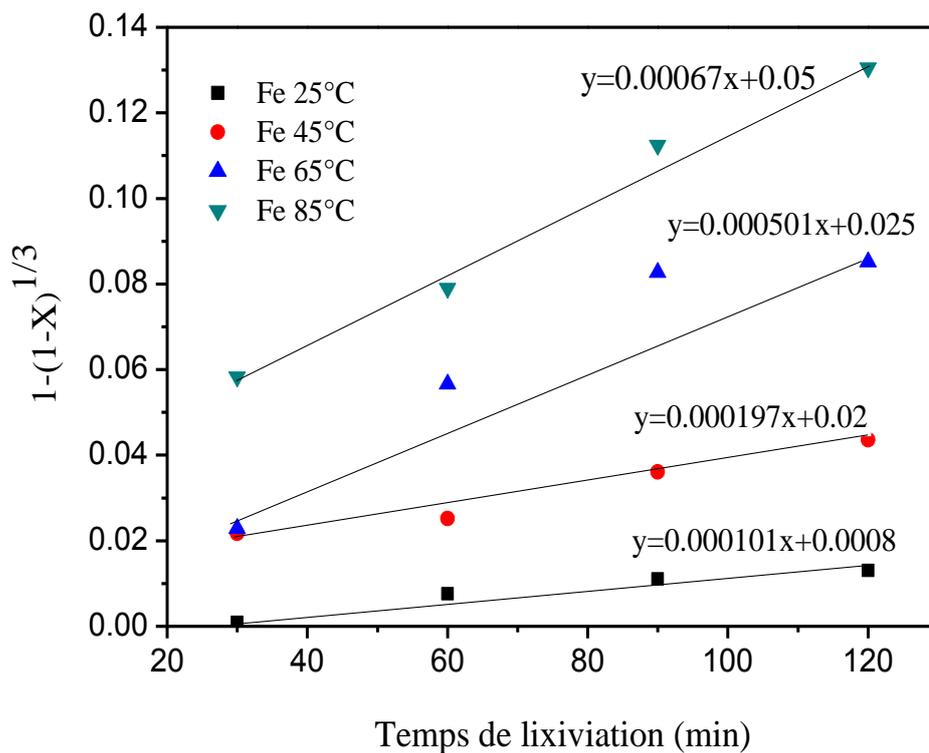


Figure 24 : Courbe de $[1-(1-X)^{1/3}]$ en fonction du temps de la lixiviation pour le fer.

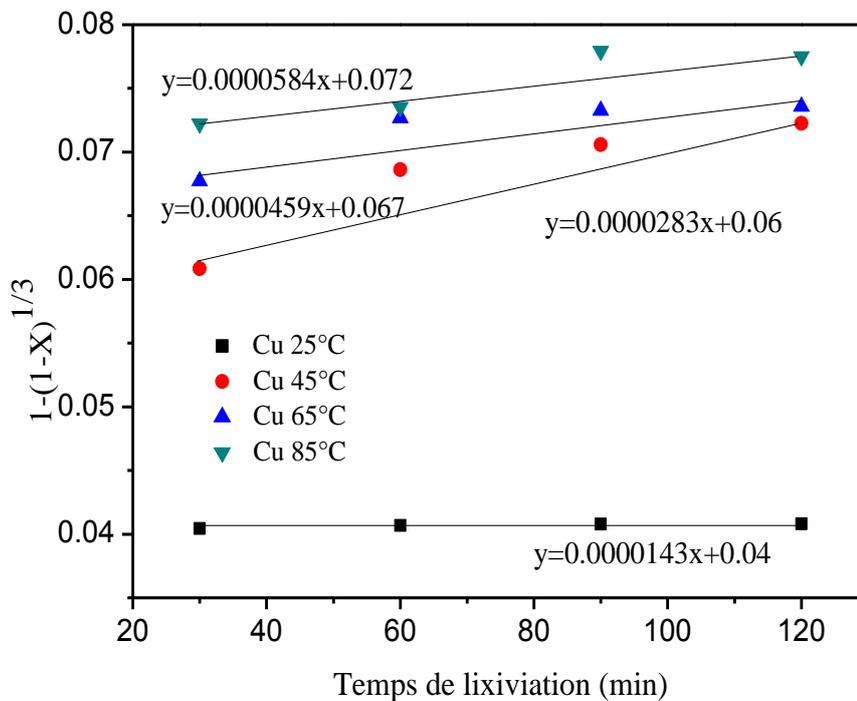


Figure 25 : Courbe de $[1-(1-X)^{1/3}]$ en fonction du temps de la lixiviation pour le cuivre.

Dans le tableau 6, on résume les équations de modélisation de dissolution des métaux à différentes températures à partir des droites les courbes des figures 23,24 et 25.

Tableau 6: Les équations de modélisation de dissolution des métaux à différentes températures.

Temperature (°C)	Zn	Fe	Cu
25	$y=0.000256x+0.445$	$y=0.000101x+0.0008$	$y=0.0000143x+0.04$
45	$y=0.000301x+0.645$	$y=0.000197x+0.02$	$y=0.0000283x+0.06$
65	$y=0.00062x+0.775$	$y=0.000501x+0.025$	$y=0.0000459x+0.067$
85	$y=0.000785x+0.785$	$y=0.00067x+0.05$	$y=0.0000584x+0.072$

Les constantes cinétiques à différents températures tirées à partir des figures 23,24 et 25 représenté dans le tableau 7.

Tableau 7: Les constantes cinétiques à différents températures et leurs coefficients de corrélation.

Température (°C)	Zn		Fe		Cu	
	Constante cinétique $k'=k/r_i$ (min ⁻¹)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique $k'=k/r_i$ (min ⁻¹)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique $k'=k/r_i$ (min ⁻¹)	Coefficient de corrélation R^2
25	0.000256	0.7586	0.000101	0.9045	0.0000143	0.9823
45	0.000301	0.9586	0.000197	0.8242	0.0000283	0.6591
65	0.000620	0.8573	0.000501	0.6127	0.0000459	0.6127
85	0.000785	0.7091	0.000670	0.8505	0.0000584	0.7036

Les pentes des droites des figures 23, 24 et 25 sont égales à constantes de vitesse k , qui sont en fonction de la température de manière exponentielle et sont donné par l'équation d'Arrhenius suivante:

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

Avec : Ea (J / mol) : l'énergie d'activation,

T (K) : la température absolue,

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J / K.mol),

A (min^{-1}): constant d'Arrhenius.

Ce loi nous permet de calculer l'énergie d'activation Ea qui ressemble à l'énergie minimale que les réactifs doivent acquérir pour pouvoir réagir et se transformer en produit de réaction de lixiviation.

Cette énergie est égale à la valeur de la pente du graphe d'Arrhenius $\ln k$ en fonction de l'inverse de la température (figure 26).

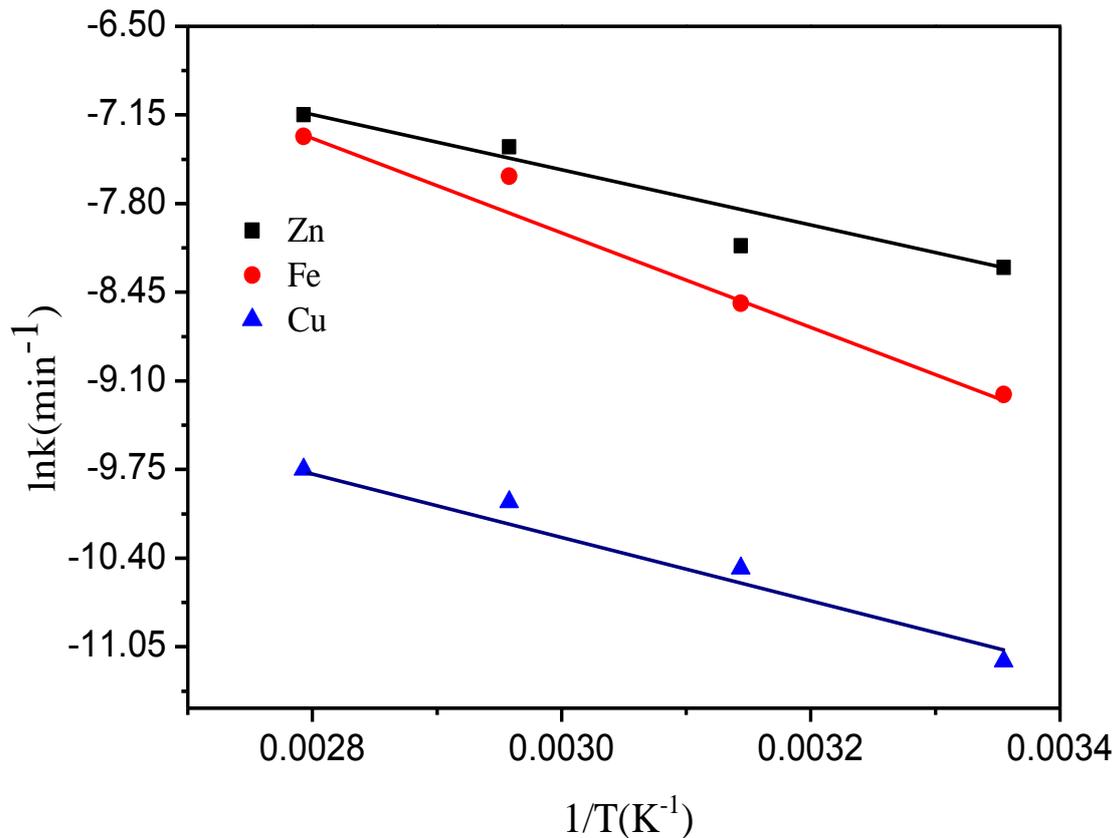


Figure 26 : Courbe d'Arrhenius pour la lixiviation du Zinc, du Fer et du Cuivre.

La valeur de l'énergie d'activation est calculée en multipliant la pente des courbes d'Arrhenius par la valeur de la constante des gaz parfaits :

La valeur calculée pour le zinc est de 36.63 kJ/mol avec constante d'Arrhenius A égale à 0.001 min⁻¹, celle calculée pour le fer est de 28,09 kJ/mol avec constante d'Arrhenius A valu à $9.2 \cdot 10^{-4}$ min⁻¹ pour le cuivre est 20.91 kJ/mol avec constante d'Arrhenius A = $8.27 \cdot 10^{-5}$ min⁻¹.

Selon E.A. Abdel-A et coll. [107] la valeur de l'énergie d'activation est située entre 4,2 et 12,6 kJ/mol, la vitesse de la réaction est purement contrôlée par la diffusion et lorsque cette valeur est supérieure à 32 kJ/mol, le contrôle de la cinétique est purement chimique.

Les valeurs calculées pour le fer et le cuivre sont intermédiaires entre un contrôle de la vitesse de dissolution par la diffusion et un contrôle purement chimique. Pour le zinc, qui a une valeur d'énergie d'activation supérieur à 32 kJ/mol, le contrôle de sa vitesse de lixiviation est purement chimique.

Les bases de Schiff sont largement utilisés comme réactifs d'analyse, puisque ils contiennent différents atomes donneurs, maintiennent une classe importante de ligands dans la chimie de coordination, ils permettent de détermination simple et peu coûteux à d'autres substances organiques et inorganiques. Ils forment également des complexes stables avec les métaux qui effectuent un rôle important dans les systèmes biologiques [108-111].

IV.1. Partie expérimentale

IV.1.1. Synthèse et caractérisation de la salicylidèneaniline HSA

La condensation de l'aniline sur l'aldéhyde salicylique nous a permis d'élaborer la base de Schiff de type salicylidèneaniline.

Le mode opératoire de préparation la salicylidèneaniline (HSA) est comme suit:

Des quantités équimolaires d'aldéhyde salicylique et d'aniline sont diluées dans le minimum d'éthanol pur est installées dans un ballon bicol muni, d'un réfrigérant et d'un thermomètre gradué. La composition est maintenu au reflux est sous agitation pendant deux heures.

Le mélange obtenu est refroidi à température ambiante ensuite concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporation. Le produit solide enlevé est filtré puis recristallisé dans le minimum d'éthanol pur [112].

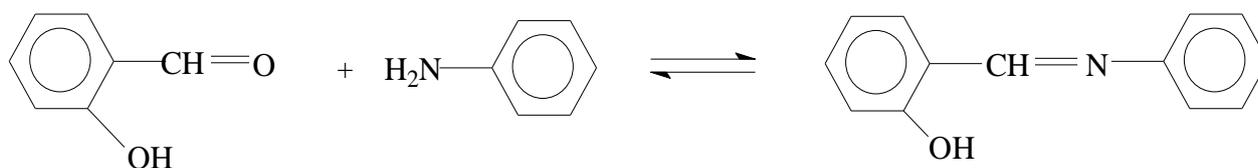


Schéma 5: Synthèse de la salicylidèneaniline.

Après la recristallisation de la salicylidèneaniline, on a obtenue des cristaux de couleur jaunes avec un rendement de 80% et un température de fusion de 50°C.

L'analyse IRTF a été effectuée pour montrer la structure chimique de la salicylidèneaniline. D'après la figure 27, on a deux bandes les plus importantes caractérisant notre extractant, celle semblable à l'hydroxyle phénolique et azométhine $>C=N-$:

- Une bande vers 3440cm^{-1} que l'on peut attribuer facilement au groupement phénoliques OH.
- Une bande d'intensité élevée dans la zone de fréquence 1618cm^{-1} , cette région représente la zone d'absorption de la double liaison $>C=N-$.
- Les bandes observées dans la région $1500-1600\text{cm}^{-1}$ sont causées par les vibrations des squelettes $>C=C-$ dans le plan et caractérisent généralement les structures aromatiques.
- Les vibrations des liaisons C-H des noyaux aromatique sont caractérisées par deux bandes relativement intenses à $750-686\text{cm}^{-1}$.

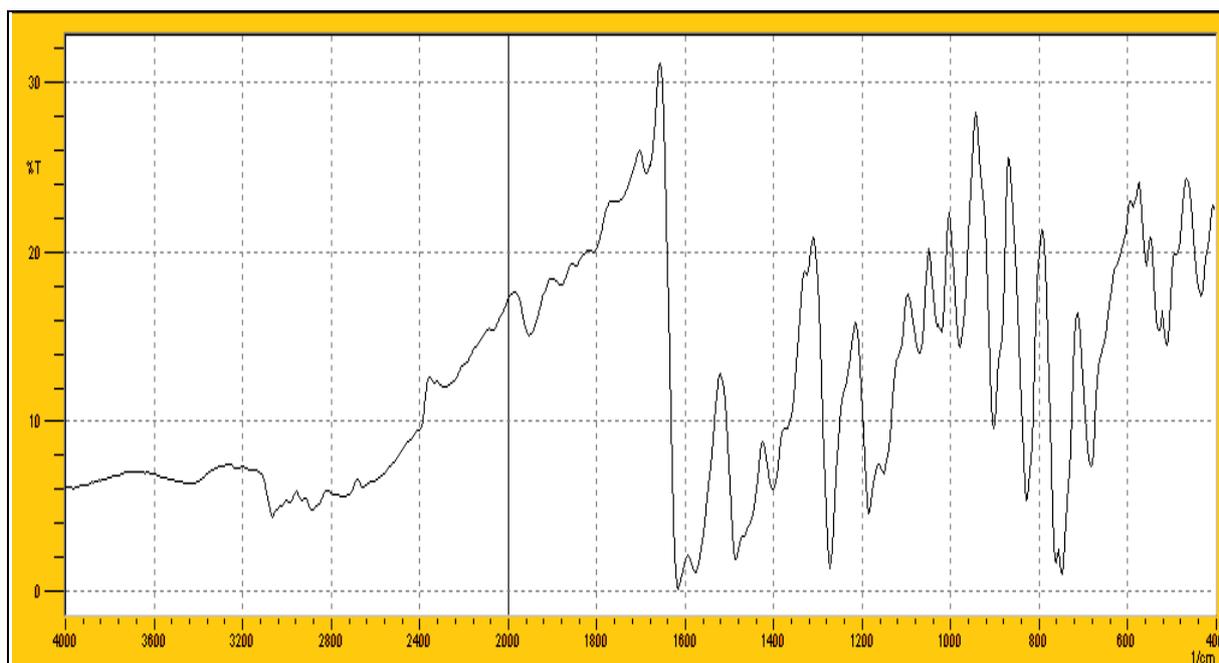


Figure 27: Spectre infrarouge de la salicylidèneaniline.

IV.1.2. Produits et solutions

- La solution de zinc a été préparée à partir de sulfate de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- La solution de fer a été préparée à partir de sulfate de fer (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- La solution de cuivre a été préparée à partir de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- Le diluant organique: le chloroforme.

IV.1.3. Techniques et appareillages utilisés

Le dosage du zinc(II), fer (II) et cuivre(II), dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).

La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de type PHS-3E.

IV.1.4. Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant le zinc, le fer et le cuivre de concentration 100pm agités avec 30 ml de solvant organique contenant 0,01 ; 0,02 et 0,04M de HSA. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante et une température de 25°C. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.1M de même 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 métal au pH considéré.

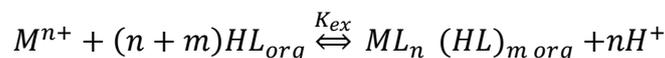
La concentration du zinc (II), du fer (II) et du cuivre (II) dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations du métal dans la phase aqueuse avant et après extraction.

Le fer (II) et cuivre (II) absorbe respectivement à $\lambda_{\text{max}} = 910\text{nm}$ et $\lambda_{\text{max}} = 810\text{nm}$.

Le zinc (II) absorbe avec l'ajout d'une à deux gouttes du noir d'ériochrome T à concentration $1 \times 10^{-4} \text{M}$ pour former un complexe de couleur pourpre à une absorption de 573nm [113].

IV.2. Discussion des résultats

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique M^{n+} à partir d'un milieu sulfate par HSA dans le chloroforme est décrite par l'équilibre suivant:



Où:

$$K_{ex} = \frac{[ML_n (HL)_m]_{org} [H^+]^n}{[M^{n+}][HL]_{org}^{n+m}}$$

Le coefficient de distribution du métal est défini par:

$$D = \frac{[ML_n(HL)_m]_{org}}{[M^{n+}]_{aqu}}$$

D'où l'expression logarithmique du coefficient de distribution est:

$$\log D = \log K_{ex} + (n + m)\log[HL]_{org} + n pH$$

La méthode des pentes a été utilisée pour déterminer les coefficients stœchiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, où elle consiste de tracer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction du pH de la phase aqueuse et en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant. A partir des pentes des droites obtenues, nous admettons de retenir la stœchiométrie de l'espèce extraite.

IV.2.1. Extraction du zinc(II) par la salicylidèneaniline en milieu sulfate

IV. 2.1.1. Effet du pH

Une étude de la variation de $\log D$ en fonction du pH à $[HL]_{org}$ constant a été effectuée dans le chloroforme. On représente sur la figure 28, les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C du zinc (II) à partir du milieu sulfate de force ionique = 1, pour diverses concentrations de HL. On constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du zinc (II) augmente.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, donc $n = 2$. Ceci indique que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.

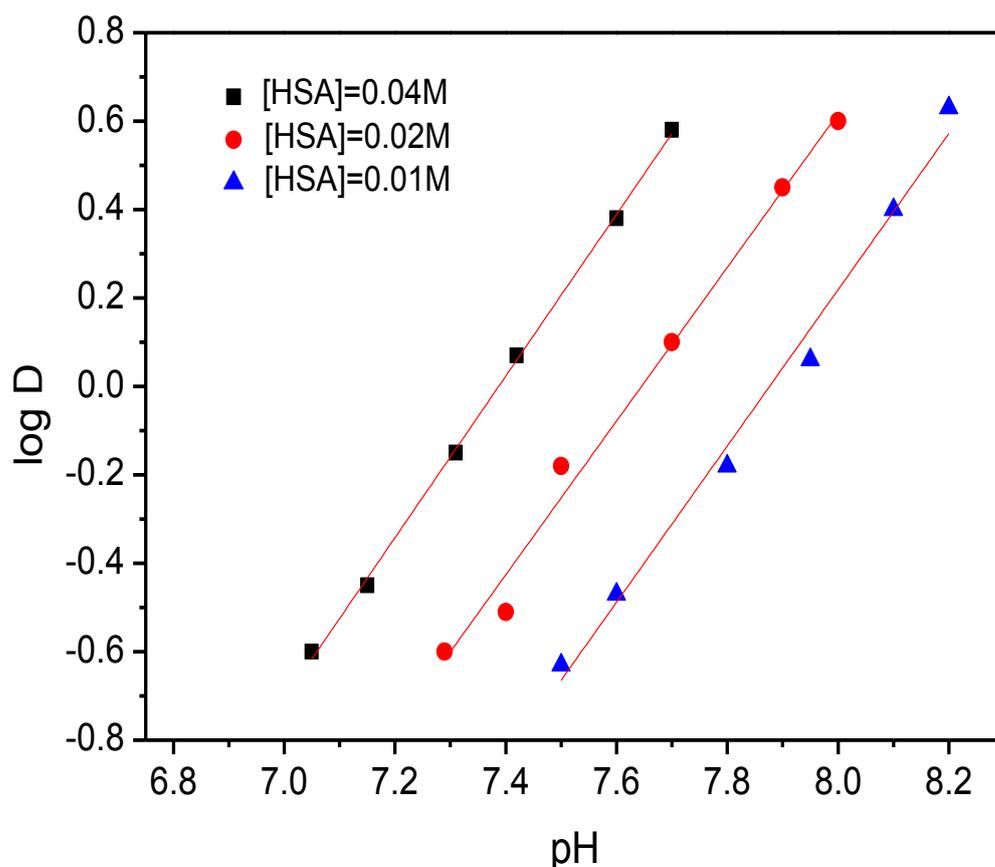


Figure 28: Influence du pH sur le coefficient de distribution du zinc(II).

IV. 2.1.2. Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration en HL, nous avons suivi les variations de log D en fonction de $\log [HL]_{org}$ à pH= 7.5 et pH= 7.6 lors de l'extraction du zinc (II) par HL en milieu sulfate (force ionique = 1) dans le chloroforme (figure 29).

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc $n+m = 2$ (c à d $m = 0$). Donc on confirme la participation de deux molécules d'HL à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie ZnL_2 .

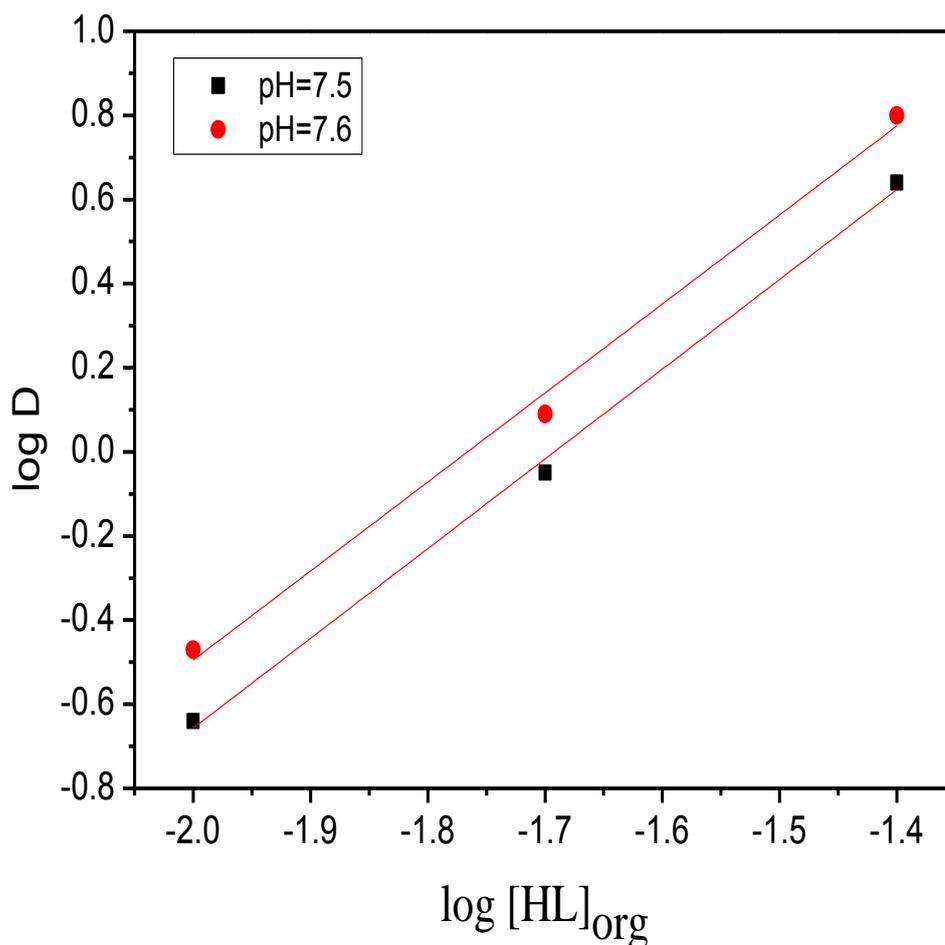
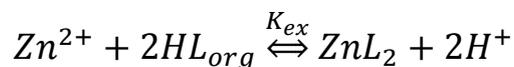


Figure 29: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du zinc(II).

L'équilibre de l'extraction du zinc (II) peut être formulé comme suit:



$$K_{ex} = \frac{[\text{ZnL}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}][\text{HL}]^2} \quad \log K_{ex} = -11.37$$

L'établissement de la stœchiométrie finale des espèces organométalliques extraites a été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique lors de l'opération d'extraction du zinc (II).

Le spectre UV-visible (figure 30) du complexe du Zn (II) présente une bande d'absorbance unique dont le maximum à environ 530 nm, ceci est apparenté aux absorptions attendues dans une géométrie octaédrique du zinc (II) [114-116]. Duquel les deux ligands HL occupent le plan, où les ligands axiaux seraient des molécules d'eau.

La formation de complexe ENT-Zn (H₂O)₂ est confirmé par la réaction se dissous avec le complexe ZnL₂, le mécanisme de la réaction proposé par le schéma 7.

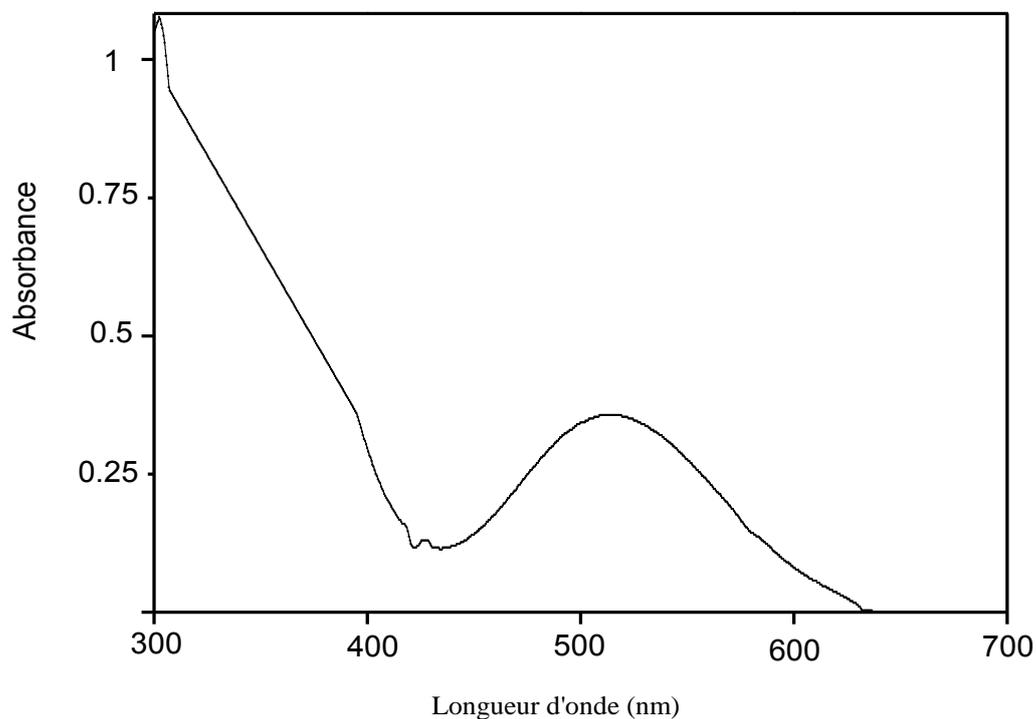


Figure 30: Spectres UV-Visible du complexe de zinc avec HSA +ENT.

Une allure du spectre UV-Visible a été constaté lors de la détermination spectrophotométrique de quantités de microgrammes de zinc, après l'extraction de zinc (II) à partir d'une solution de dioxane-aqueux dans le chloroforme avec de la N, N'-bis-salicylidène-2, 3-diaminobenzofuran (SABF) en présence de pyridine. Le zinc (II) a été extrait dans le chloroforme quantitativement à une zone de pH comprise entre 8,8 et 9,8 en présence de pyridine. Le complexe extrait est stable et a deux maxima d'absorption à 502 et 535 nm [117].

L'extraction de Zn(II) avec une nouvelle base de Schiff comme salophen = N, N-phénylènebis (salicylideneiminato) donne un complexe du type $[Zn (4-C_nH_{2n} + 1O) 2 \text{ salophen}]$, $n = 14, 16$ et 18 à la température ambiante. Les complexes extraits dans le dichlorométhane absorbent à environ 507 nm à 516 nm [118].

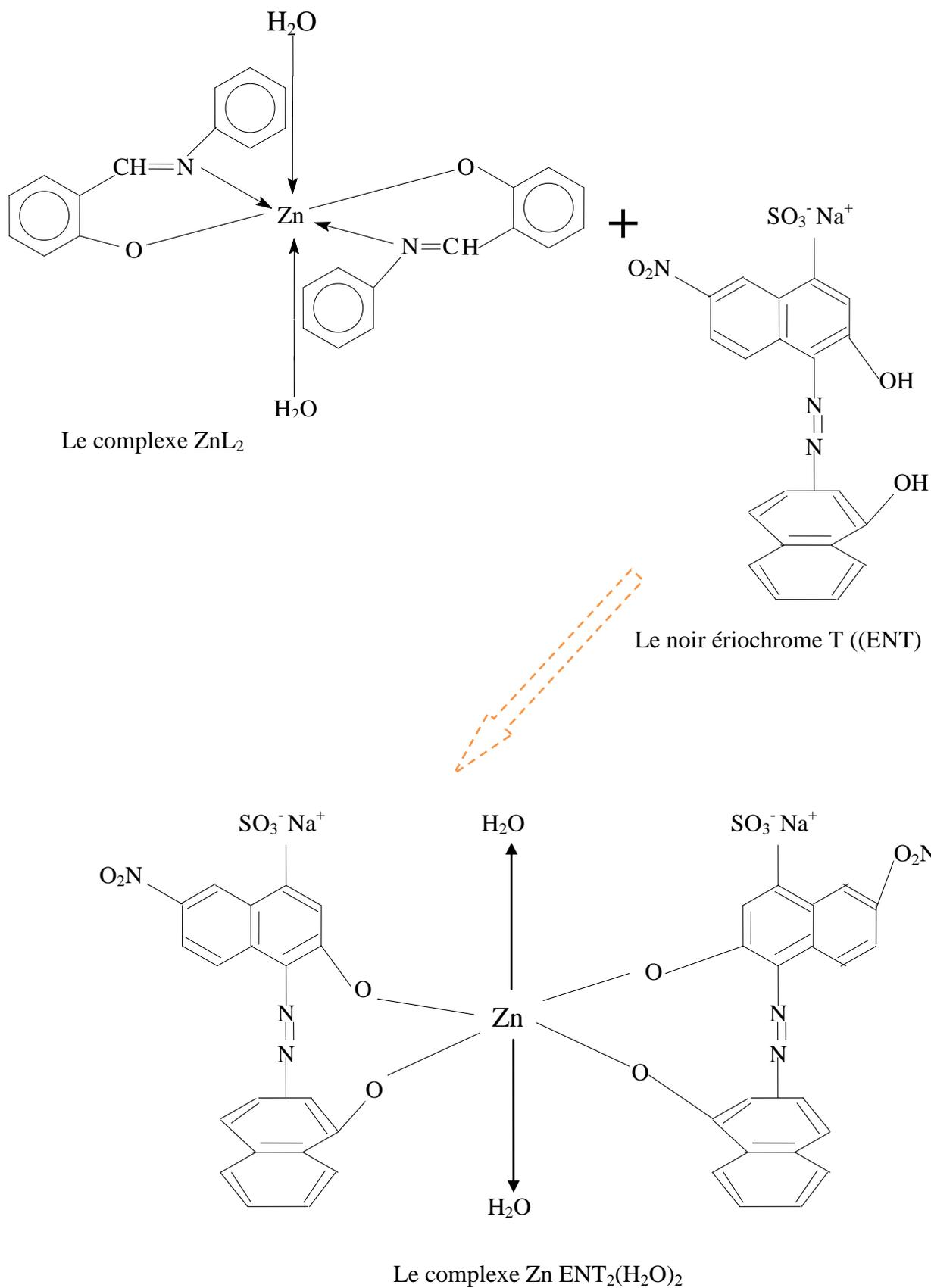


Schéma 7 : le mécanisme proposé pour la réaction du complexe du ZnL_2 avec ENT.

IV.2.2. Extraction du fer (II) par la salicylidèneaniline en milieu sulfate

IV.2.2.1. Effet du pH

Les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C du fer (II) en milieu sulfate (force ionique $I=1$), pour diverses concentrations de HSA dans le chloroforme est représentées sur la figure 31. On constate que lorsque la concentration de NaOH augmente, l'extraction du fer(II) augmente.

L'affinité des complexes métalliques extraits vis-à-vis des molécules d'eau de la phase aqueuse conduit à la formation de la troisième phase, caractérisée expérimentalement par un film se situant à l'interface, et qui rend impossible l'étude quantitative du système [43].

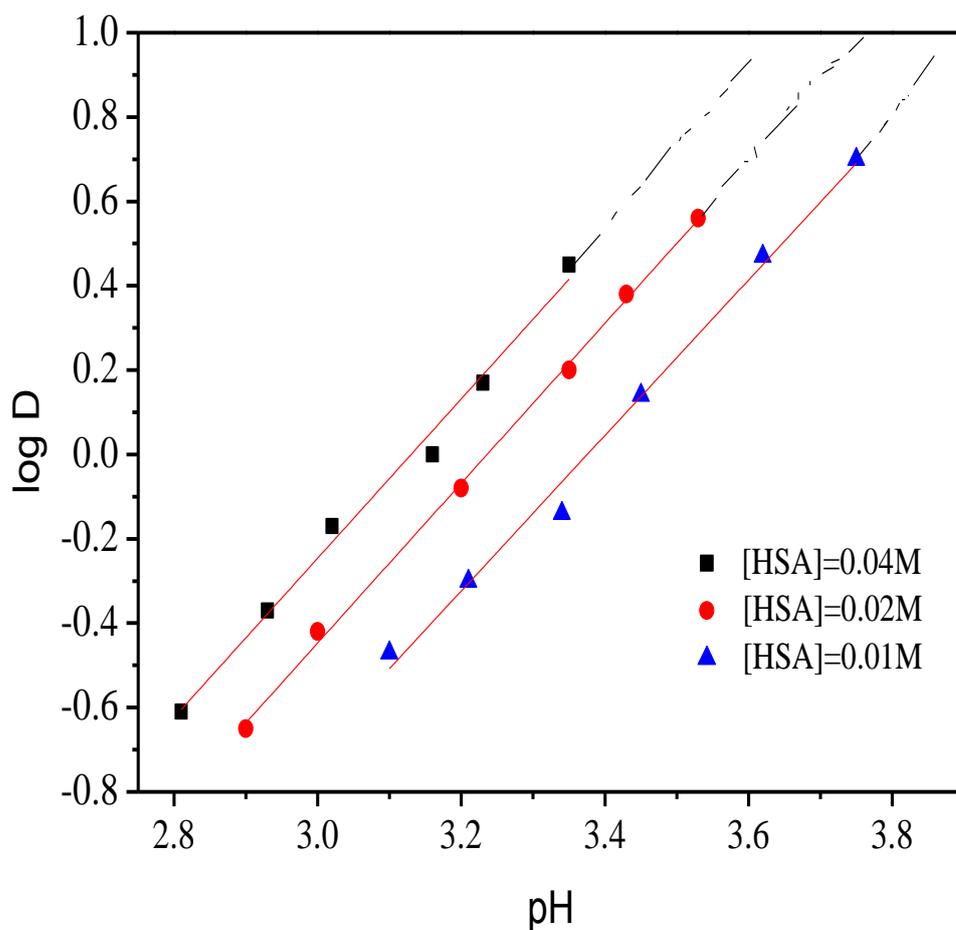


Figure 31: Influence du pH sur le coefficient de distribution du fer (II).

IV.2.2.2. Effet de la concentration de l'extractant

Pour déterminer le nombre des molécules de l'extractant HSA qui participent à l'extraction du fer (II) dans le chloroforme, on a fait une étude de $\log D$ en fonction de $\log [HL]_{org}$ à pH constant. Sur la figure 32, on représente les variations de $\log D = f(\log [HL]_{org})$ à différentes valeurs de pH sur l'extraction du fer (II) par HL dans le chloroforme.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc $n+m=2$ (c à d $m=0$). L'extractant HL participe par deux molécules à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie FeL_2 .

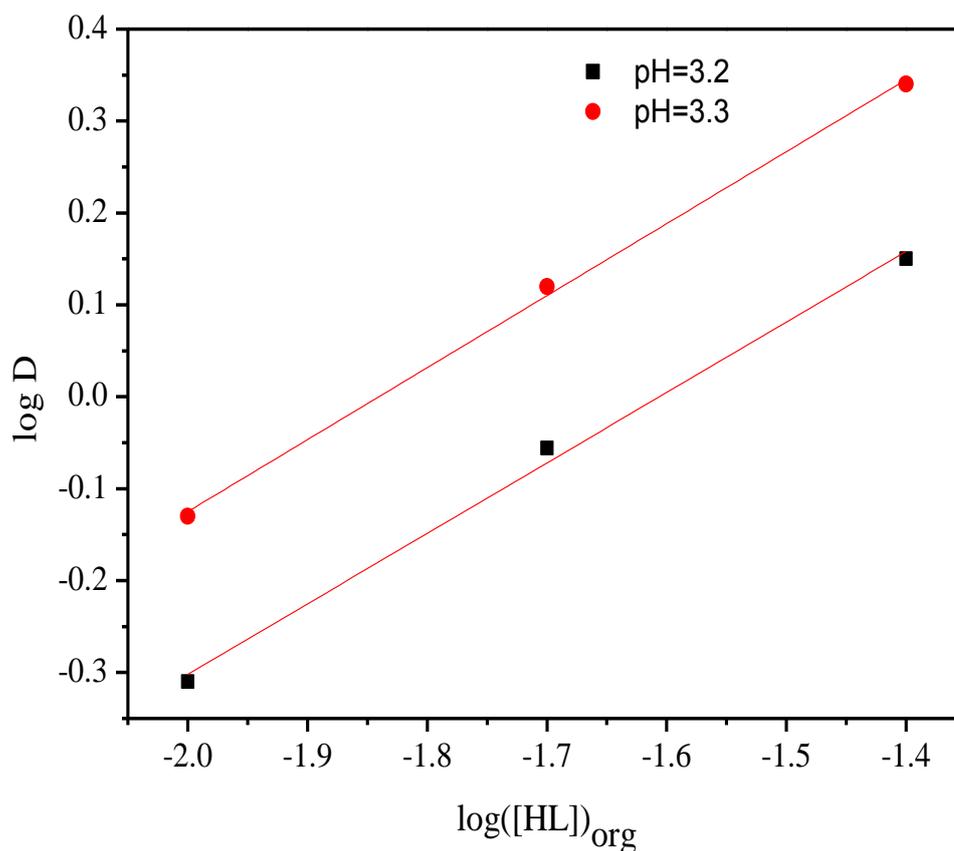
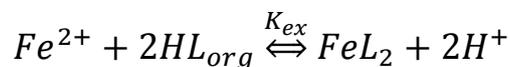


Figure 32: Influence de la concentration de HSA sur l'extraction du fer (II).

L'équilibre de l'extraction du fer (II) peut être formulé comme suit:



$$K_{ex} = \frac{[FeL_2][H^+]^2}{[Fe^{2+}][HL]^2} \quad \log K_{ex} = -3.04$$

L'établissement de la stœchiométrie finale des espèces organométalliques extraites a été confirmé par la réalisation du spectre visible de la phase organique lors de l'opération d'extraction du fer (II).

Le spectre visible du complexe de fer (II) obtenu dans le chloroforme (figure 32) est caractérisé par une bande à 665 nm. ceci est apparenté aux absorptions attendues dans une géométrie octaédrique du fer (II) [119-122]. Duquel les deux ligands HL occupent le plan, où les ligands axiaux seraient des molécules d'eau (schéma 8).

A. Morales and M. Inés Toral ont été fait l'extraction des cations de fer (II) avec la 1,10-phénanthroline comme ligand primaire et picrate en tant que contre ion par la formation d'un complexe rouge-orange légèrement soluble obtenue dans la gamme de pH 2 à 9, l'absorbance de ce complexe extrait à 510 nm [123].

L'extraction par solvant en utilisant salphen en tant que ligand a été étudiée pour la séparation sélective et la détermination de traces de Fe (II) et Fe (III). Fe (II) a été rarement extrait à un pH de 2-4. En outre, Fe (II) n'a pas formé un complexe stable et, par conséquent, ne peut toutefois pas être extrait au-dessous de pH 4. Par conséquent, si le pH d'une solution aqueuse est ajusté à pH 3-4, le complexe se forme [124].

L'extraction de Fe (II) avec une base de Schiff comme bis-N, N'-pyridylquinolyl-schiff base iodide, donne des complexes du type $[Fe(pmaq)_2]I_2$, $[Fe(paaq)_2]I_2$ et $[Fe(ppaq)_2]I_2$, ces complexes extraits absorbent à 658nm, 675nm et 684 nm respectivement [125].

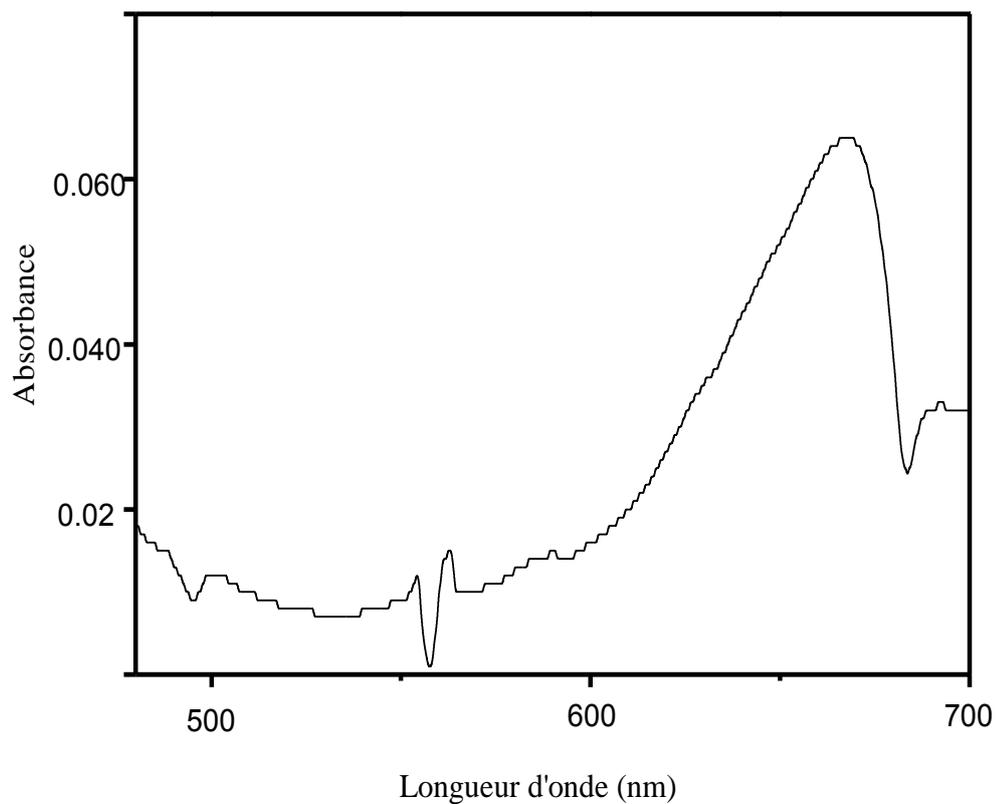


Figure 33: Spectres UV-Visible du complexe de fer (II) avec HSA.

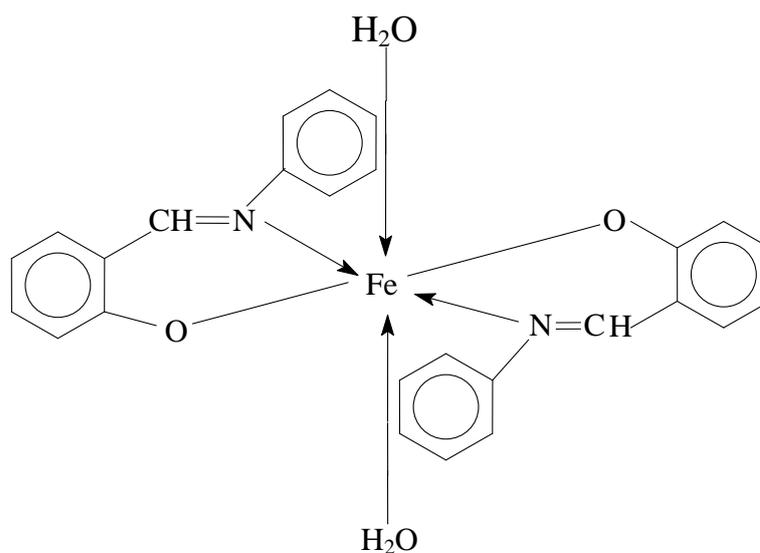


Schéma 8: Structure proposée du complexe $\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

IV.2.3. Extraction du cuivre (II) par la salicylidèneaniline en milieu sulfate

IV.2.3.1. Effet du pH

Dans cette partie de ce travail, nous allons suivre les résultats qui sont publiés dans notre laboratoire lors de l'étude de l'extraction du cuivre (II) par HSA [76].

La figure 34 représente une étude de la variation de $\log D$ en fonction du pH à différentes concentrations de HSA dans le chloroforme. On distingue que l'extraction du cuivre(II) augmente avec l'augmentation de la concentration de HSA.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, donc $n = 2$. Ceci indique que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.

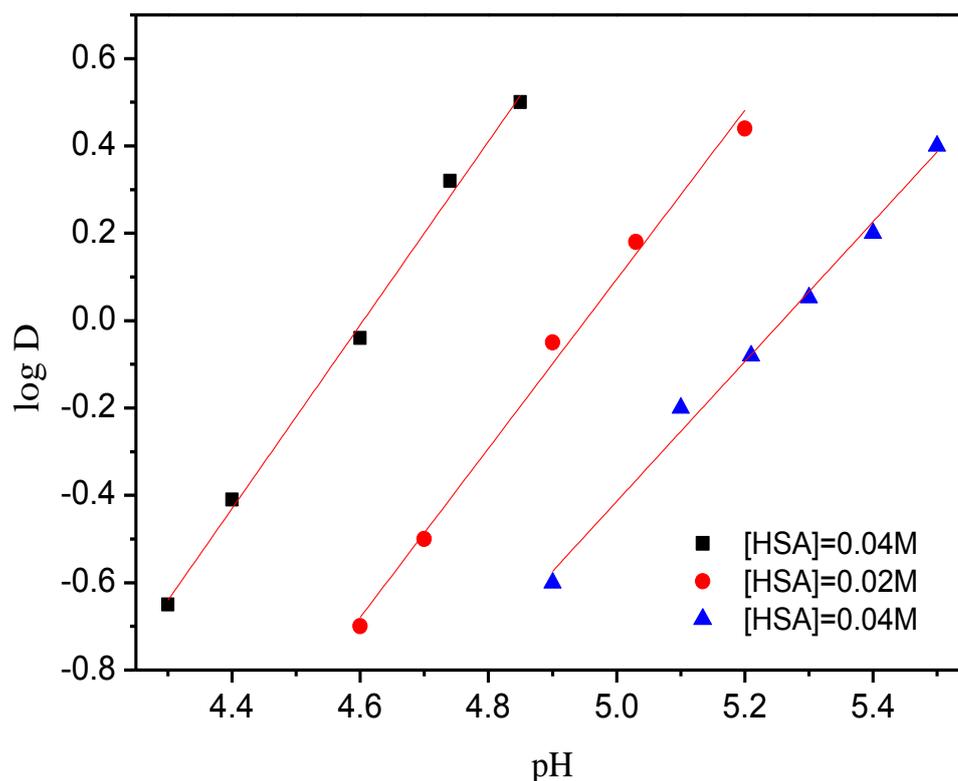


Figure 34: Influence du pH sur le coefficient de distribution du cuivre (II).

IV.2.3.2. Effet de la concentration de l'extractant

La variation de $\log D$ en fonction de $\log [HL]_{org}$ à $\text{pH}= 4,8$ et à $\text{pH}= 4,9$ de l'extraction de cuivre par HSA est représenté sur la figure 35; les courbes obtenues sont des droites de pente 2,30 ; ce qui confirme la présence de deux espèces organométallique extraites CuL_2 HL et CuL_2 .

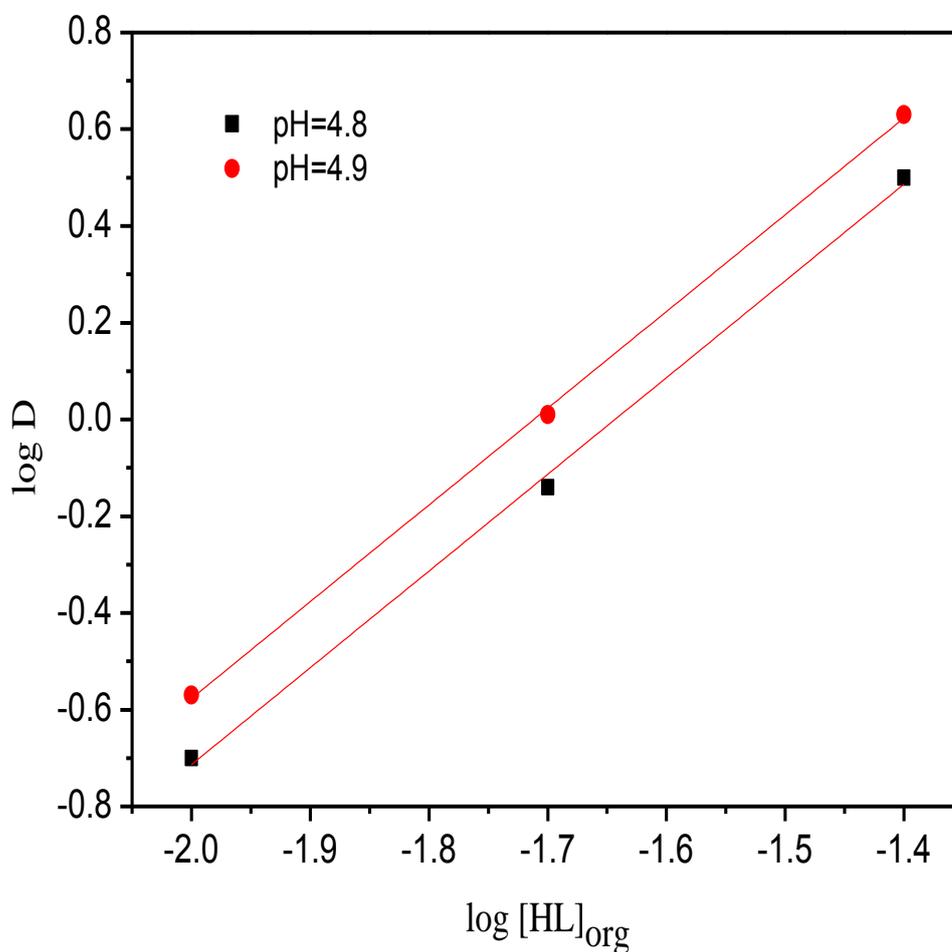
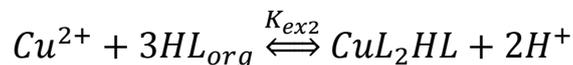
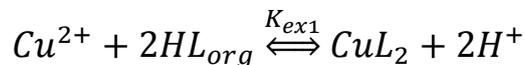


Figure 35: Influence de la concentration d'HSA sur l'extraction du cuivre(II).

Les équilibres globaux de l'extraction du cuivre(II) peuvent être formulés comme suit:



Avec:

$$K_{ex1} = \frac{[CuL_2][H^+]^2}{[Cu^{2+}][HL]^2} \quad (1)$$

$$K_{ex2} = \frac{[CuL_2HL][H^+]^2}{[Cu^{2+}][HL]^3} \quad (2)$$

D'où l'expression du coefficient de distribution du métal est défini par:

$$D = \frac{[CuL_2] + [CuL_2(HL)]}{[Cu^{2+}]} \quad (3)$$

Pour calculer les constantes d'équilibres d'extraction $\log K_{ex1}$ et $\log K_{ex2}$ on utilisant l'équation 1, 2 et 3 et après simplification, on obtient la relation suivante:

$$\frac{D[H^+]^2}{[HL]^2} = K_{ex1} + K_{ex2}[HL] \quad (4)$$

La variation de $\frac{D[H^+]^2}{[HL]^2}$ en fonction de concentration de HL donne une droite de pente K_{ex2} , et

l'intersection de la droite avec l'axe des $\frac{D[H^+]^2}{[HL]^2}$ donne K_{ex1} (figure 36).

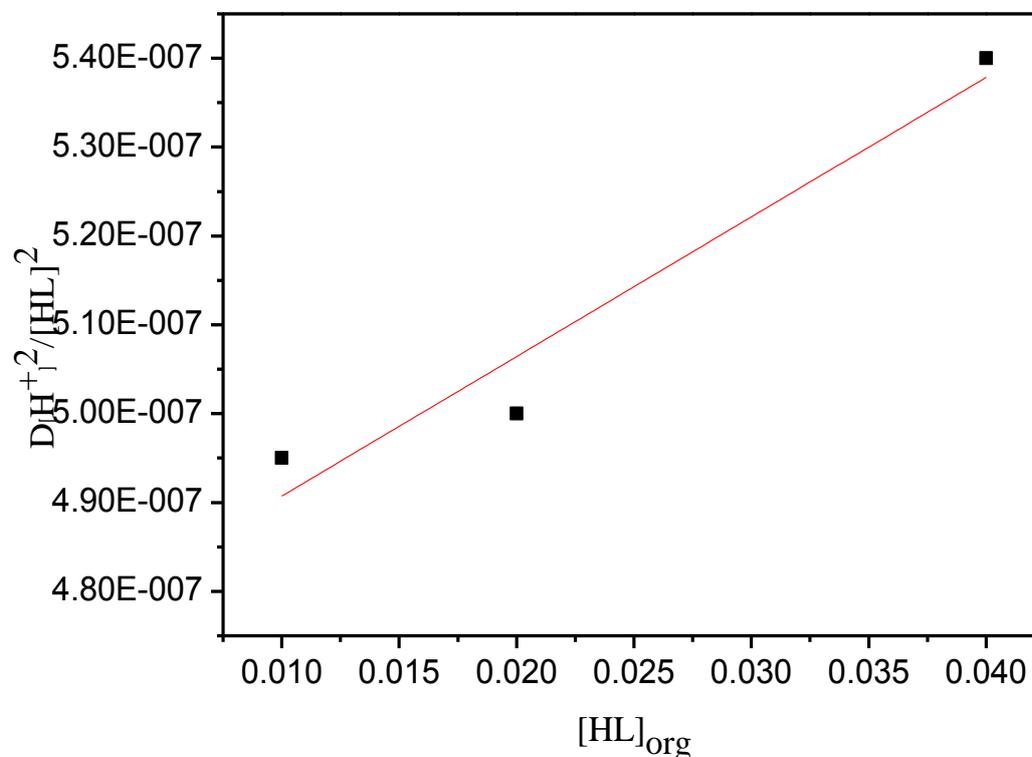


Figure 36: La variation de $\frac{D[H^+]^2}{[HL]^2}$ en fonction de [HL].

Log K_{ex1} pour CuL_2 est égal à -6.31.

Log K_{ex2} pour CuL_2HL est value à -5.8.

L'établissement de la stœchiométrie extrême des espèces organométalliques extraites a été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique lors de l'opération d'extraction du cuivre(II).

D'après la figure 37; le spectre présente une bande d'absorption centré à $\lambda_{max} = 680nm$, correspondant à la géométrie octaédrique où les deux ligands HL sont dans un plan et les deux positions axial sont occupées par deux molécules d'eau dans le cas du complexe CuL_2 (schéma 9); et par une molécule d'eau et une troisième molécule de HL dans le cas du complexe CuL_2HL (schéma 10) [126].

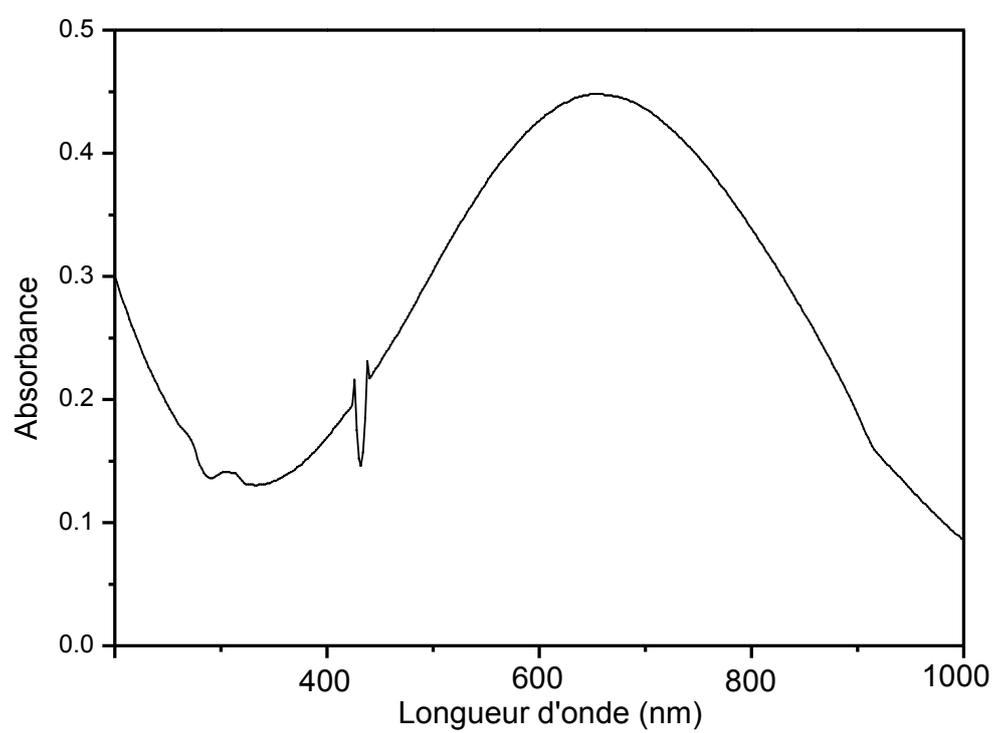


Figure 37: Spectres UV-Visible du complexe de cuivre (II) avec HSA.

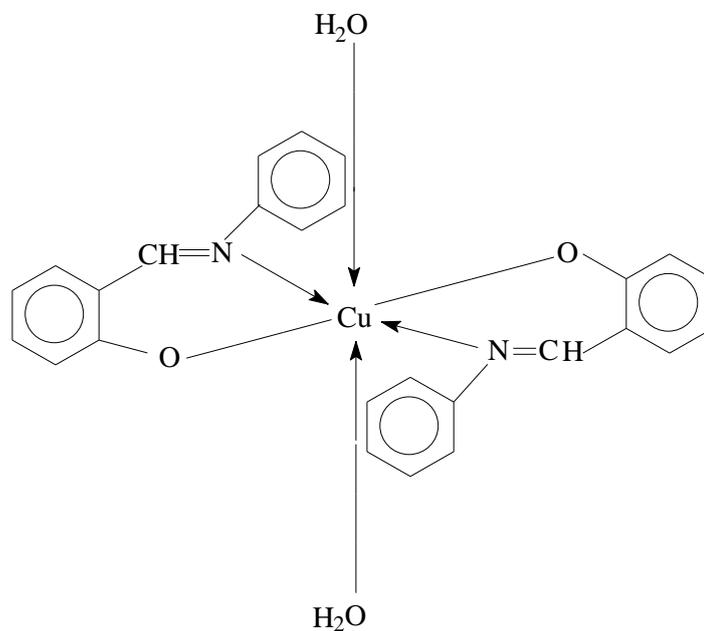


Schéma 9: Structure proposée du complexe CuL_2 .

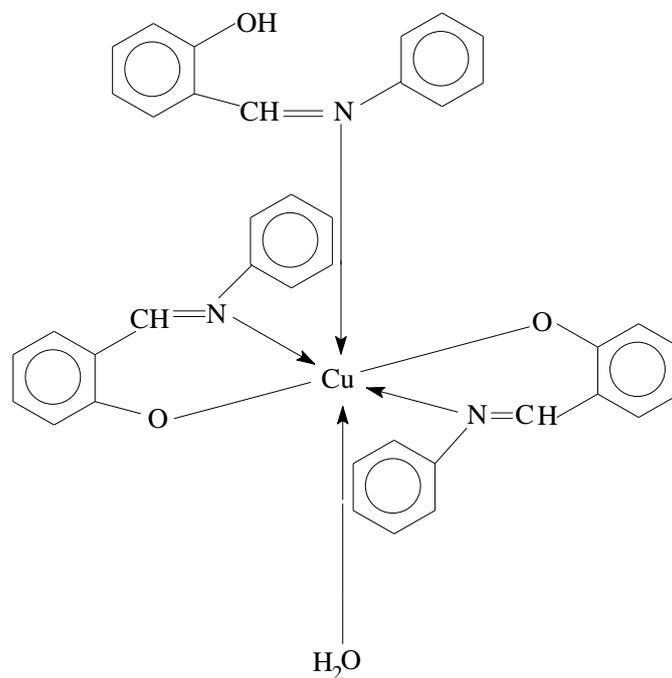


Schéma 10: Structure proposée du complexe CuL_2HL .

V.1. Partie expérimentale

V.1.1. Condition de lixiviation et solution

Pour réaliser l'extraction des métaux à partir de la solution lixiviée, nous avons choisis les conditions optimales suivantes : température 85°C, concentration d'acide sulfurique 2mol/l, taille des particules 63µm et temps de lixiviation 120 minute. la solution synthétique lixiviée à pour concentration suivants en métal : zinc (II) du concentration 2360.4 mg/l, fer (II) du concentration 770,5 mg/l et cuivre (II) du concentration 420,02 mg/l.

V.1.3. Techniques et appareillages utilisés

Le dosage du zinc(II), fer (II) et cuivre(II), dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).

La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de type PHS-3E.

Le fer (II) et cuivre (II) absorbe respectivement à $\lambda_{\max} = 910\text{nm}$ et $\lambda_{\max} = 810\text{nm}$.

Le zinc (II) absorbe avec l'ajout d'une à deux gouttes du noir d'ériochrome T à concentration $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ pour former un complexe de couleur pourpre à une absorption de 573nm [113].

V.1.3. L'étude de l'influence de pH

L'influence du pH entre 0,5 et 7,5 sur l'extraction du fer , du cuivre et du zinc a été effectué dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C en mélangeant par ajout de 30 ml de la phase organique HSA dilué dans le chloroforme de concentration 0.02M et 30 ml de la phase aqueuse.

Pendant 20 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 métal au pH considéré. Le pH était maintenu constant par ajout de NaOH 10N dans la première phase d'extraction. La variation du pH de la solution lixiviée se fait de l'ajout de soude 0.1N pour l'extraction de chaque métal.

V.2. Discussion des résultats

V.2.1. Extraction du fer (II) à partir de la solution lixiviée

L'évolution du pourcentage d'extraction du fer (II) à partir de solution lixiviée en fonction du pH est illustrée sur la figure 38. Pour chaque point, le pH a été maintenu constant grâce à l'ajout de très faibles quantités de soude (0.1M) ; cet ajout n'impliquant aucune variation de volume des phases.

Les résultats montrent que le pH a une influence sur le taux de l'extraction E% de fer, le maximum pourcentage d'extraction de fer est 75% à pH 3.5.

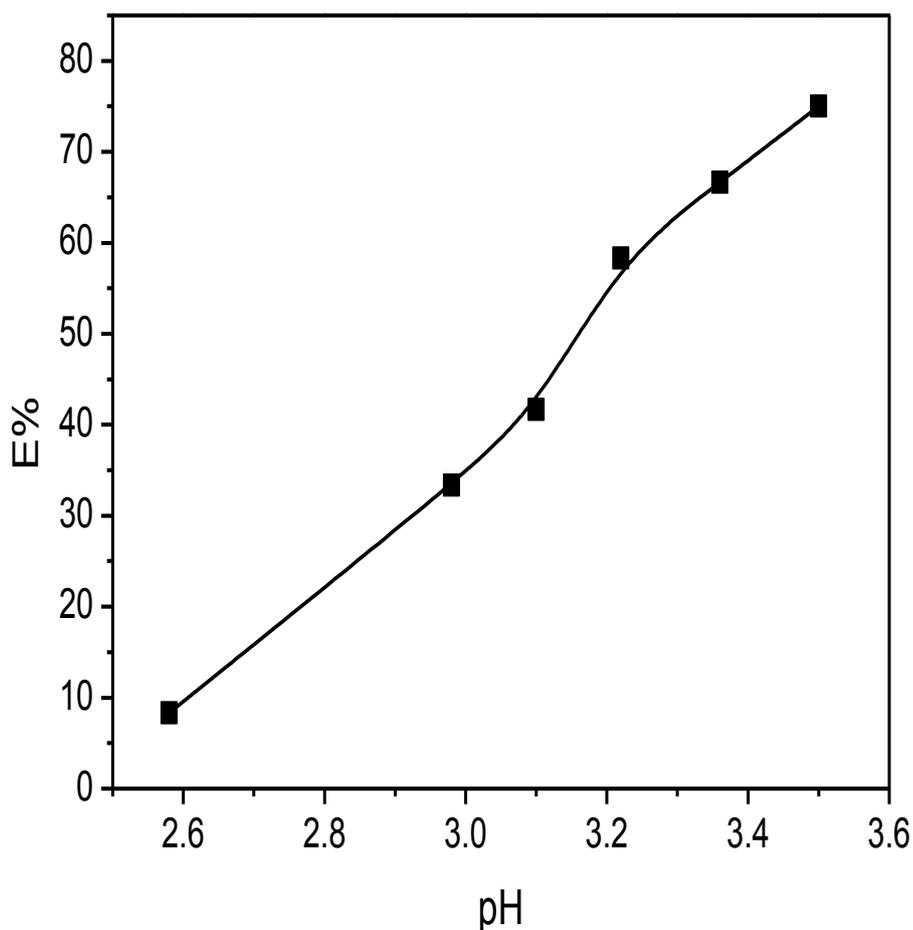


Figure 38: L'effet de pH sur le pourcentage de l'extraction du fer (II).

CHAPITRE V ÉTUDE DE L'EXTRACTION DES METAUX APRES LIXIVIATION DU MINERAL DE CHAABET ELHAMRA

Sur la figure 39 ; on représente les variations de $\log D$ en fonction de pH , lors de l'extraction du fer à partir de la solution lixiviée avec une concentration de HSA égale à 0.02M

La courbe obtenue $\log D$ en fonction de pH est une droite de pente voisine de deux ($n=2$), Ceci indique que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.

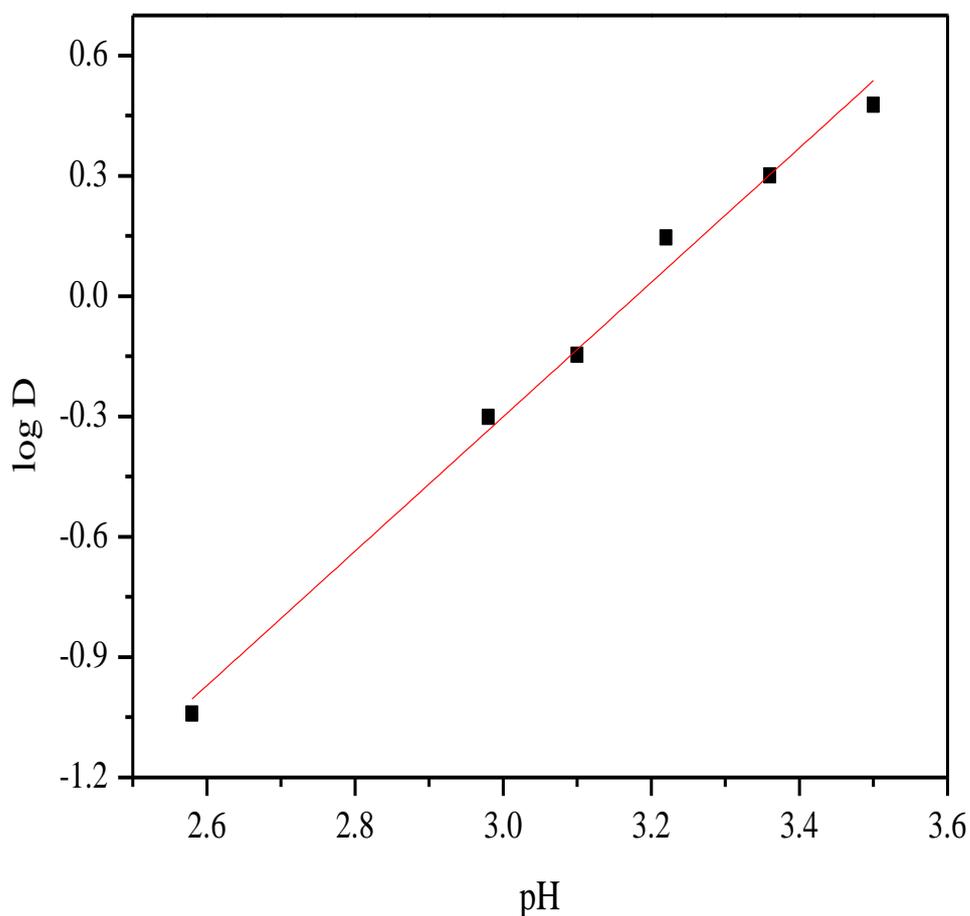


Figure 39: L'effet du pH sur le coefficient de distribution du fer (II).

V.2.2. Extraction du cuivre (II) à partir de la solution lixiviée

L'évolution du pourcentage d'extraction du cuivre (II) à partir de solution lixiviée en fonction du pH est illustrée sur la figure 40. Pour chaque point, le pH a été maintenu constant grâce à l'ajout de très faibles quantités de soude (0.1M) ; cet ajout n'impliquant aucune variation de volume des phases.

Les résultats montrent que le pH a une influence sur le taux de l'extraction E% de cuivre, le maximum pourcentage d'extraction de cuivre est 65% à pH 4.9.

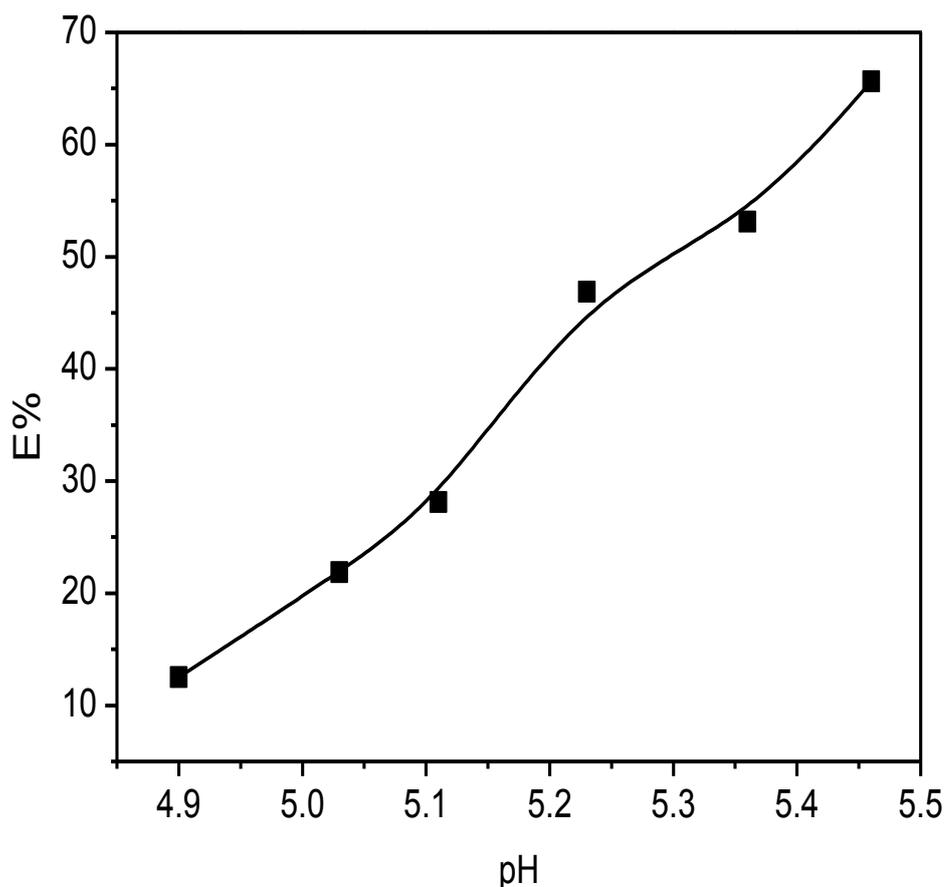


Figure 40: L'effet de pH sur le pourcentage de l'extraction du cuivre (II).

Sur la figure 41; on représente les variations de $\log D$ en fonction de pH , lors de l'extraction du cuivre (II) à partir de la solution lixiviée avec une concentration de HSA égale à 0.02M

La courbe obtenue $\log D$ en fonction de pH est une droite de pente voisine de deux ($n=2$), Ceci indique que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.

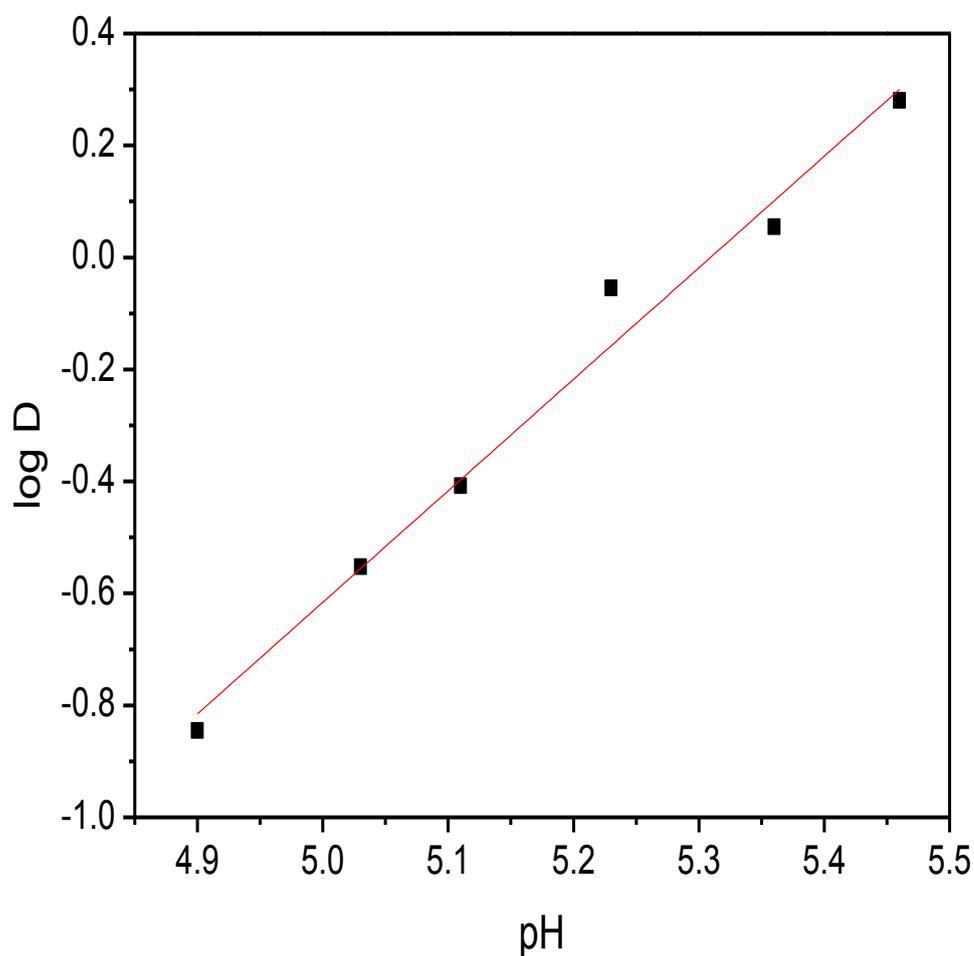


Figure 41: L'effet de pH sur le coefficient de distribution du cuivre (II).

V.2.3. Extraction du zinc (II) à partir de la solution lixiviée

L'évolution du pourcentage d'extraction du zinc (II) à partir de solution lixiviée en fonction du pH est illustrée sur la figure 42. Pour chaque point, le pH a été maintenu constant grâce à l'ajout de très faibles quantités de soude (0.1M) ; cet ajout n'impliquant aucune variation de volume des phases.

Les résultats montrent que le pH a une influence sur le taux de l'extraction E% de zinc, le maximum pourcentage d'extraction de zinc est 70% à pH 7.5.

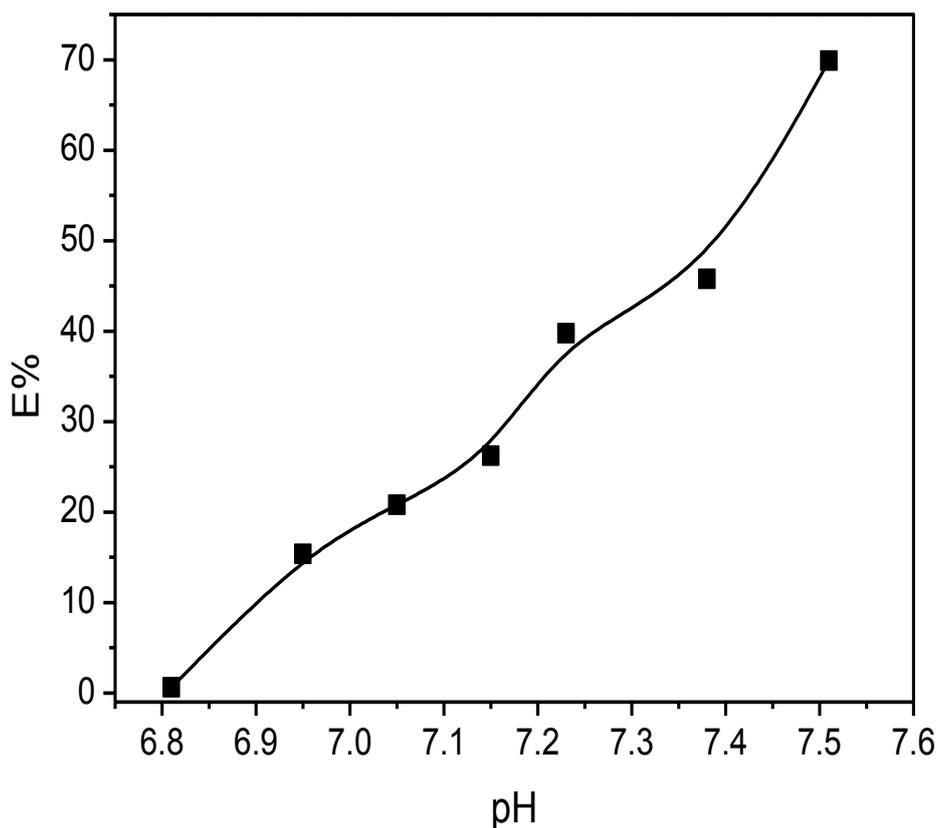


Figure 42: L'effet du pH sur le pourcentage de l'extraction du zinc (II).

CHAPITRE V ÉTUDE DE L'EXTRACTION DES METAUX APRES LIXIVIATION DU MINERAL DE CHAABET ELHAMRA

Sur la figure 43; on représente les variations de $\log D$ en fonction de pH , lors de l'extraction du zinc (II) à partir de la solution lixiviée avec une concentration de HSA égale à 0.02M

La courbe obtenue $\log D$ en fonction de pH est une droite de pente voisine de deux ($n=2$), Ceci indique que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.

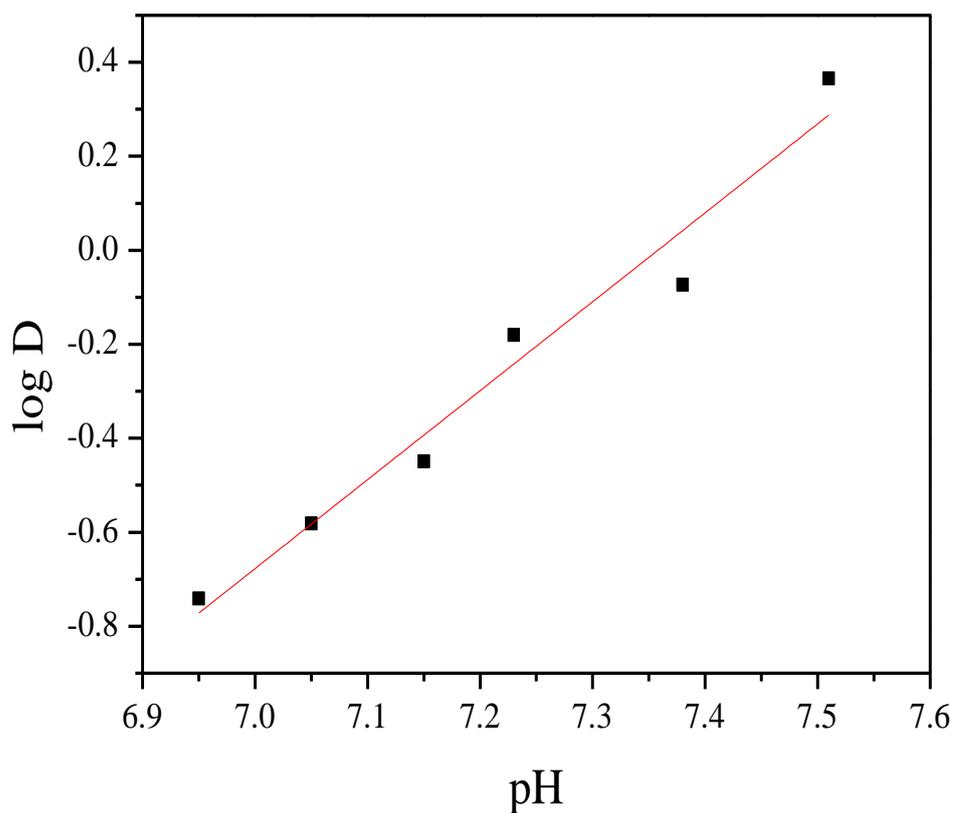


Figure 43: L'effet du pH sur le coefficient de distribution du zinc (II).

V.3. Comparaison entre l'extraction des trois métaux à partir de la solution lixiviée

Sur la figure 44, on représente l'extraction sélective du fer (II), cuivre (II) et du zinc (II) à partir de la solution lixiviée avec concentration d'HSA 0.02M.

D'après la figure 44, il est également observé que le fer (II) est fortement extrait par la salicydéneaniline entre un pH de 2 à 3.5 avec un rendement presque 75%. L'extraction de cuivre (II) se fait à l'intervalle du pH 4.5 à 5.5 avec un rendement de 65%. Le zinc (II) est à son tour le plus extrait dans l'intervalle du pH de 6.95 à 7.6 avec un rendement de 70%.

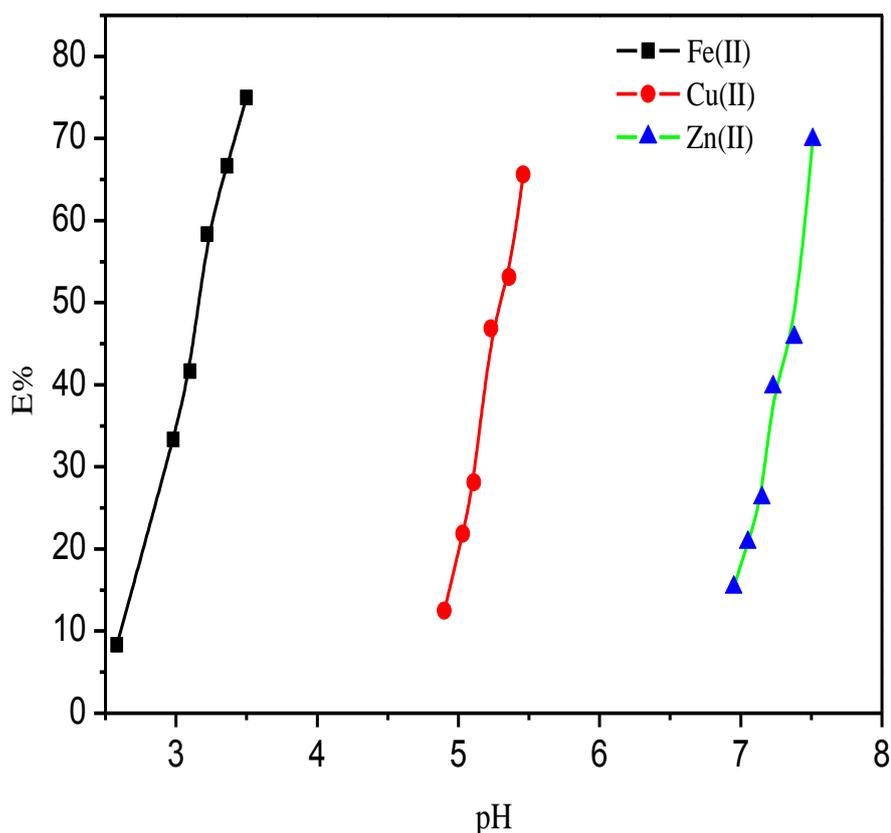
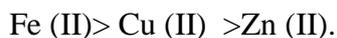


Figure 44 : Extraction des métaux fer (II), cuivre (II) et du zinc (II) à partir de la solution lixiviée.

CHAPITRE V ÉTUDE DE L'EXTRACTION DES METAUX APRES LIXIVIATION DU MINERAL DE CHAABET ELHAMRA

Sur la figure 45, on représente les variations de log D en fonction de pH lors de l'extraction sélective des métaux avec HSA 0.02 M.

On remarque que l'ordre d'extraction des trois métaux est le suivant :



L'extraction diminue avec l'augmentation du rayon ionique. Le fer (II) est le moins volumineux avec un rayon ionique 55pm étant le mieux extrait, vient le cuivre (II) et le zinc (II) avec des rayons ioniques successifs de 73pm et 74pm.

Pour le cuivre (II) est le zinc (II) de rayons ioniques très voisins, la meilleure extraction du Cu(II) est beaucoup plus due à une acidité de Lewis plus élevée [125].

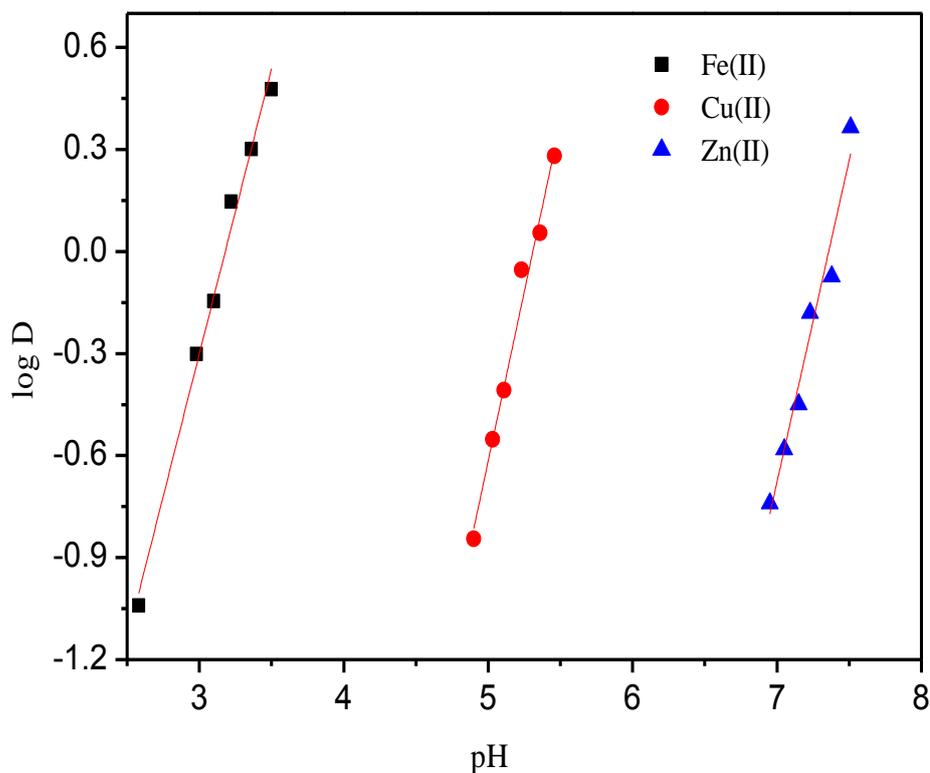


Figure 45: Influence du pH sur le coefficient de distribution du fer (II), cuivre (II) et du zinc (II).

CHAPITRE V ÉTUDE DE L'EXTRACTION DES METAUX APRES LIXIVIATION DU MINERAL DE CHAABET ELHAMRA

On résume dans le tableau 8 les valeurs des coefficients de distribution D pour chaque métal ainsi que les facteurs de sélectivités $\alpha_{M/N}$ des métaux.

D_{Zn}	D_{Cu}	D_{Fe}	$\alpha_{Fe/Cu}$	$\alpha_{Cu/Zn}$	$\alpha_{Fe/Zn}$
0.18	0.14	0.091	0.65	0.78	0.51
0.26	0.28	0.33	1.19	1.07	1.27
0.35	0.39	0.5	1.28	1.11	1.43
0.66	0.88	0.71	0.81	1.33	1.18
0.84	1.13	1.40	1.23	1.35	1.66
1.44	1.91	2	1.05	1.32	1.4

Tableau 8: les valeurs des coefficients de distributions D et les facteurs de sélectivités $\alpha_{M/N}$ pour fer (II), cuivre (II) et zinc (II).

Le facteur de la sélectivité $\alpha_{M/N}$ est très utilisé industriellement pour estimer la sélectivité des métaux dans les séparations bien que sa valeur acquière également des conditions opératoires. D'après le tableau 8 on remarque que le facteur de sélectivité d'extraction du fer (II) par rapport zinc (II) $\alpha_{Fe/Zn}$ est plus élevé que le facteur de sélectivité du fer (II) par rapport cuivre (II) $\alpha_{Fe/Cu}$. Ceci indique une bonne sélectivité d'extraction entre le fer (II) et le zinc et confirme ainsi la sélectivité du HSA pour l'extraction du fer (II) par rapport aux autres métaux.

Les résultats de ces extractions nous indiquent que le HSA extrait moins le cuivre(II) par rapport au fer (II). Le facteur de la sélectivité d'extraction du cuivre(II) par rapport au zinc (II) $\alpha_{Cu/Zn}$ est supérieur à celui du facteur de sélectivité d'extraction $\alpha_{Fe/Cu}$ du fer par rapport au cuivre (II). Ceci est probablement dû à l'acidité de Lewis élevée.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de la lixiviation de minerais de Chaabet El Hamra avec l'acide sulfurique et l'extraction sélective des métaux par l'extractant la salicydéneaniline.

Les principaux résultats au quel nous avons abouti sont :

Le taux de récupérations des métaux telque le zinc, le fer et le cuivre lors de la dissolution du minerais de Chaabet El Hamra pour une vitesse d'agitation (100 rpm) avec un rapport solide-liquide (1:10) augmente avec l'augmentation de concentration d'acide H_2SO_4 , une élévation de la température de la lixiviation, et la diminution de la taille des particules.

- ✓ Les taux de lixiviation des minéraux après 120 min de traitement est de 99.82% pour le zinc, 30.76 % pour le fer et 20.26% pour le cuivre à des conditions de lixiviation optimales : la température de lixiviation $85^\circ C$, concentration de l'acide sulfurique de 2 mol.l^{-1} , taille des particules $63\mu\text{m}$.
- ✓ Tous les essais de lixiviation se caractérisent par des courbes de dissolution du zinc, du fer et du cuivre en fonction du temps, présentent une allure parabolique. Elles se caractérisent par une 1^{ère} zone où la vitesse moyenne est très rapide et correspond à la dissolution des oxydes présents de 0 à 30 minute. Elle est suivie par une zone de cinétique moyenne de dissolution des sulfures dans l'intervalle de temps de 30 à 120 minutes.
- ✓ La vitesse moyenne des taux de dissolution du zinc, du fer et du cuivre augmente avec l'augmentation de la température.
- ✓ Le modèle du cœur rétrécissant (shrinking core) décrit bien la cinétique dans la zone de 30 à 120 minutes . L'énergie d'activation pour la dissolution des métaux est de; 36.63kJ / mol pour le zinc, 28.06kJ / mole pour le fer et 20.91kJ / mol pour le cuivre. Les résultats globaux des études de dissolution ont indiqué que la vitesse de la réaction est uniquement contrôlée par le phénomène de diffusion et un contrôle purement chimique.

Nous avons étudiés l'extraction liquide-liquide du zinc (II), du fer (II) et du cuivre (II) par une base de Schiff type salicylidèneaniline en milieu sulfate et dans le chloroforme, et cela afin de déterminer les meilleurs paramètres d'extraction pour chaque métal.

L'extraction du zinc (II), du fer (II) et du cuivre (II) par la salicylidène aniline a été étudiée en fonction du pH, et de la concentration de l'extractant HSA.

L'étude de l'effet du pH et de la concentration de salicylidèneaniline sur l'extraction du zinc (II), fer (II) et cuivre (II) a montré que l'extraction pour chaque métal augmente avec la concentration de l'extractant.

La stœchiométrie des complexes extraits pour chaque métal a été déterminée par la méthode bi-logarithmique des pentes, il s'agit des complexes de types:

ZnL_2 pour le zinc(II), FeL_2 pour le fer(II) et CuL_2 avec CuL_2HL pour le cuivre(II).

Pour l'étude de l'extraction sélective des métaux le zinc(II), le fer(II) et le cuivre(II) à partir de la solution lixiviée par la salicylidèneaniline dans le chloroforme, nous avons montrés que :

- L'extraction sélective du fer par la salicylidèneaniline peut se faire aux pH entre 2 et 3.5. Ces pH évoluent au cours de l'extraction jusqu'à atteindre des valeurs proches de 3.5 donnant un rendement d'extraction supérieur à 75 % .
- L'extraction sélective du cuivre avec HSA se fait à pH 5.45 avec un rendement de 65%.
- l'extraction sélective du zinc avec salicylidèneaniline dans la gamme de pH 6.8 jusqu'à pH 7.5 à un rendement d'extraction de 70%.

Cette étude est une première évaluation technique de valorisation des métaux, montre l'intérêt d'envisager la valorisation du zinc , du fer et du cuivre contenus dans la minerai de Chaabet El Hamra en utilisant la technique de la lixiviation chimique et l'extraction par solvant.

Comme des perspectives : ces résultats obtenus permettent de dégager des nouvelles visant d'étude de la lixiviation de minerais pour d'autre mine de l'Algérie.