

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



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

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

Option : Génie de l'environnement

**L'extraction synergique du cuivre (II) par la  
Salicylidèneaniline (HSA) en présence de l'acide  
caprique (AC)**

Présentée par :

LAIADI SAMIR

Devant le jury composé de :

Président : M<sup>me</sup> ADJEL Fatima

Encadreur : M<sup>me</sup> AIDI Amel

Examineur : M<sup>me</sup> REHALI Hanane

Promotion Juin 2015

# Remerciements

*D'abord nous remercions DIEU de nous avoir venu en aide pour que nous puissions aboutir à la réussite.*

*Tous le respect et les mots de remercies à notre encadreur M<sup>eme</sup> AIDI Amel, pour ses aides, ses conseils directifs, et son suivi durant la réalisation de cette étude.*

*Nous remerciment vivement tous les membres du jury qui ont biens accepté de juger notre travail.*

*Nous remercions aussi tous les responsables les personnels de notre département de génie des procédés, tous les participé à notre formation.*

*Enfin nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis et collègues, et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

*Merci...*

# Dédicace

*Je dédise ce modeste travail à :*

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

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

*ma chère grande mère*

*mes très chères frères et soeurs*

*ma famille*

*mes amis et à toute mes connaissances*

*toute la promotion de Génie des Procède 2014-2015*

**LAIADI SAMIR**



## LISTE DES FIGURES

<b>Titre de figure</b>	<b>Numéro de figure</b>	<b>Page</b>
Spectrophotomètre PYE UNICAM SP6-350	III.1	31
PH mètre modèle pH S-3 <sup>E</sup>	III.2	32
Montage de préparation de (SA)	III.3	33
Shéma sur la synthèse de l' anilinesalicylidène	III.4	33
Shéma formule semi développée d'acide caprique	III.5	34
Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M par la salicylidèneaniline dans le cyclohexane à T=25°C	III.6	39
Extraction de cuivre (II), milieu sulfate 0.33 M, par la salicylidèneaniline dans le cyclohexane à pH constant	III.7	41
Extraction du cuivre (II) par le mélange AC/HSA dans cyclohexane.	III.8	44
Efficacité de l'extraction synergique	III.9	45
Influence de la concentration en acide caprique (AC)	III.10	46

---

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Titre de tableau</b>	<b>Numéro de tableau</b>	<b>page</b>
Principaux solvants organiques utilisés en extraction liquide-liquide.	I.1	10
Liste non exhaustive de la provenance des métaux lourds et métalloïdes dans l'environnement (Sparks, 1998).	II.1	18
Flux des métaux lourds dans l'environnement	II.2	18
Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	II.3	19
Effets de certains métaux lourds sur la santé	II.4	22
Caractéristique physique et Spectroscopie IR de l'anilinesalicylidène	III.1	33
Propriétés physico-chimique de l'acide caprique (AC)	III.2	34
les différents volumes de cyclohexane, HSA, et AC	III.3	37
L'étude de la variation de $\log D=f(\text{PH})$ pour $[\text{SA}] = 0.01 \text{ M}$	III.4	39
L'étude de la variation de $\log D=f(\text{PH})$ pour $[\text{SA}] = 0.02 \text{ M}$	III.5	39
L'étude de la variation de $\log D=f(\text{PH})$ pour $[\text{SA}] = 0.04 \text{ M}$	III.6	39
L'étude de la variation de $\log D=f(\log [\text{HL}]_{\text{org}})$ pour $\text{PH}=4.6$	III.7	40
L'étude de la variation de $\log D=f(\log [\text{HL}]_{\text{org}})$ pour $\text{PH}=4.7$	III.8	40
L'étude de la variation de $\log D=f(\log [\text{HL}]_{\text{org}})$ pour $\text{PH}=4.8$	III.9	40
L'étude de la variation de $\log D=f(\text{PH})$ pour $[\text{AC}] = 0 \text{ M}$	III.10	42
L'étude de la variation de $\log D=f(\text{PH})$ pour $[\text{AC}] = 0.01 \text{ M}$	III.11	42
L'étude de la variation de $\log D=f(\text{PH})$ pour $[\text{AC}] = 0.02 \text{ M}$	III.12	42
L'étude de la variation de $\log D=f(\text{PH})$ pour $[\text{AC}] = 0.04 \text{ M}$	III.13	43
L'étude de la variation de $\log D=f(\text{PH})$ pour $[\text{AC}] = 0.08 \text{ M}$	III.14	43
L'étude de la variation de $\log D=f(\text{PH})$ pour $[\text{AC}] = 0.2 \text{ M}$	III.15	43
L'étude de la variation de $\log D=f(\text{PH})$ pour $[\text{AC}] = 0.4 \text{ M}$	III.16	43
L'étude de la variation de $\log D=f(\text{PH})$ pour $[\text{AC}] = 0.8 \text{ M}$	III.17	43

---

## *LISTE DES TABLEAUX*

---

L'étude de la variation de $\log D=f(\log [HL]_{org})$ pour PH= 5.13	III.18	44
L'étude de la variation de $\log D=f(\log [HL]_{org})$ pour PH= 5.2	III.19	45
L'étude de la variation de $\log D=f(\log [HL]_{org})$ pour PH= 5.6	III.20	45

---

# **SOMMAIRE**

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES TABLEAUX**

**INTRODUCTION GENERALE**

01

## **CHAPITRE I**

### **GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX**

I.1	Caractéristique de cuivre	02
I.1.1	Le cuivre	02
I.1.2	Propriétés chimiques et physiques du cuivre .	02
II.2	Généralité sur l'extraction liquide-liquide des métaux	03
I.2.1	Introduction	03
I.2.2	Principe de base de l'extraction liquide-liquide	03
I.2.3	Paramètres de l'extraction	04
I.2.3.1	Expression du partage	04
I.2.3.2	Efficacité d'une extraction	06
I.2.3.3	Facteur de séparation	07
I.2.4	Classification des différents systèmes d'extraction	07
I.2.4.1	Extraction par solvataion	07
I.2.4.2	Extraction par échange de cations	08
I.2.4.3	Extraction par chélation	08
I.2.4.4	Extraction par échange d'anions	09
I.2.5	Choix du diluant	09
I.2.6	Effet de la force ionique	11
I.2.7	Mélanges d'extractants et le synergisme	11
I.2.7.1	Définition de la synergie	12
I.2.7.2	Système synergique	12

---



**CHAPITRE II**  
**GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS**

II.1	Introduction	14
II.2.	Généralités sur les métaux lourds	14
II.2.1	Les sources naturelles	15
II.2.1.1	Les gisements de métaux lourds	15
II.2.1.2	Le passage du minerai au contaminant	15
II.2.2	Origine anthropique	16
II.2.2.1	L'industrie	16
II.2.2.2	Les transports	16
II.2.2.3	L'agriculture	17
II.2.2.4	Les décharges de déchets ménagers	17
II.2.2.5	Les exploitations minières	17
II.2.2.6	Corrosion des canalisations	17
II.3	Toxicité des métaux lourds	19
II.4	Impacts de l'activité minière sur l'environnement	20
II.5	Impacts sur la santé des travailleurs	21
II.6	Les effets sur la santé humaine	21
II.7	Contamination de l'air	23
II.8	Contamination de l'eau	24
II.9	Les principales sources et effets des métaux lourds	25
II.9.1	L'arsenic	25
II.9.2	Le beryllium	25
II.9.3	Le cadmium	25
II.9.4	Le cuivre	26
II.9.5	Le fer	27
II.9.6	Le plomb	27
II.9.7	Le nickel	28
II.9.8	L'aluminium	28
II.9.9	Le thallium	29
II.9.10	Le mercure	30

---

## **CHAPITRE III**

### ***ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EXTRACTION SYNERGIQUE DE CUIVRE(II)***

III.1	Introduction	31
III.2	Partie expérimentale	31
III.2.1	Techniques et appareillages utilisés	32
III.2.2	Les produits utilisés	32
III.2.3	Caractéristique de la Salicylidéneaniline et l'acide caprique	32
III.2.3.1	Synthèse et caractéristique de la Salicylidéneaniline	32
III.2.3.1.1	Réaction de cette analyse	33
III.2.3.1.2	Spectroscopie infrarouge	34
III.2.3.2	Caractéristique de l'acide caprique (AC)	34
III.2.4	Préparation des solutions	35
III.2.4.1	Préparation d'une solution de concentration $C = 100\text{ppm}$ de sulfate de cuivre de formule générale ( $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ )	35
III.2.4.2	Préparation d'une solution 0.1 M d'hydroxyde de sodium (NaOH)	36
III.2.4.3	Préparation d'une solution 1 M de l'acide caprique (AC)	36
III.2.4.4	Préparation d'une solution 0.3 M de salicylidéneaniline (HSA)	37
III.2.5	Procédure analytique de l'extraction	38
III.3.	DISCUSSION DES RESULTATS	38
III.3.1	Extraction de cuivre par HSA seule dans le cyclohexane	38
A.1	Principe	38
A.2	Effet du Ph	39
A.3	Effet de la concentration de salicylidéneaniline	40
III.3.2	Extraction du cuivre (II) par le mélange du HSA et l'acide caprique dans le cyclohexane	41
B.1	Principe	41
B.2	L'effet de pH	42
B.3	Efficacité de l'extraction	44
B.4	L'effet de la concentration de AC	45

---

## II.1 LE CUIVRE:

### II.1.1 Caractéristique de cuivre:

Le cuivre (Cu) a été découvert depuis des milliers d'années, est un élément pur présent sur ses surfaces fraîches une teinte rosée à pêche. C'est un métal ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages.

Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement +II ( $\text{Cu}^{+2}$ ), par les quels ils confèrent une couleur bleu ou verte aux minéraux qu'ils constituent.

Le sulfate de cuivre et ses formes hydratées font partie des sels de cuivre les plus courant. C'est un composé formé par la combinaison d'un ion cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et d'un ion sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Les formes les plus commercialisé du sulfate de cuivre sont ses formes soit hydratées; pentahydraté de formule  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et avec une ou trois molécules d'eau d'hydratation. Soit anhydre de formule  $\text{CuSO}_4$  [3,4].

### I.1.2 Propriétés chimiques et physiques du cuivre [5] :

Symbole chimique	<b>Cu</b>
Numéro atomique	29
Masse atomique $\text{g.mol}^{-1}$	63.546
Masse volumique $\text{g.cm}^{-3}$ à 20°C	8,96
Température de Fusion °C	1084.62
Température d'ébullition °C	2562
Configuration électronique	[Ar] $3d^{10} 4s^1$
Isotopes	de 63 à 67
Conductivité électrique (S/m)	$59.6 \cdot 10^6$

## I.2- GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX::

### II.2.1 Introduction

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est un procédé de transfert d'une ou de plusieurs espèces métalliques (soluté) entre deux phases liquides non miscibles:

Une phase aqueuse de cations métalliques, et une phase organique appelée solvant, contenant un ou plusieurs extractants en solution dans un diluant organique.

L'extraction par solvant s'effectue en deux étapes:

- La première consiste à mettre en contact intime des deux phases par brassage (agitation) durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre et à réaliser le passage de soluté métallique (M) d'une phase à une autre.
- Au cours de la seconde, on sépare les deux phases par décantation naturelle sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces (force centrifuge).

Le passage du substrat de la phase aqueuse vers la phase organique est appelé extraction. L'opération inverse s'appelle dés-extraction.

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages: c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances [6,7].

### I.2.2 Principe de base de l'extraction liquide - liquide

Le principe de l'extraction liquide –liquide est fondé sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique augmente tandis 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 [8]:

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

$\mu$ : Potentiel chimique.

org: Désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

aq: Désigne 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.

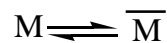
$R$ : Constante des gaz parfaits.

$P$ : Constante de partition.

### I.2.3 Paramètres de l'extraction :

#### I.2.3-1 Expression du partage :

Nous supposerons dans un premier temps, un partage par simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple) selon:



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique  $K$ :

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

Avec:

$a_M$  : Activité de M dans la phase aqueuse

$a_{\overline{M}}$  : 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

$\gamma_M$  : Coefficient d'activité de l'espèce M.

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

$C_0$  : Concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L<sup>-1</sup>.

L'expression (1') devient alors:

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

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<sup>-1</sup>, 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:

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

- 2) 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:

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

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

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

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

Pour évaluer le degré d'extraction, on utilise le coefficient de distribution  $D$ , qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément  $M$  dans chaque phase.

Si l'espèce métallique  $M$  n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre  $D$  est alors défini comme étant le coefficient de distribution, 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.

Une extraction dite faible, si le coefficient de distribution est inférieur à 1 ( $D < 1$ ).

Une forte extraction, si le coefficient de distribution est supérieur à 1 ( $D \gg 1$ ) [9].

### I.2.3.2 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  $E$  met en évidence le rapport des phases organique et aqueuse.

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

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

### I.2.3.3 Facteur de séparation :

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité  $\alpha_{MN}$  de deux éléments M et N est défini comme étant le rapport de leur coefficient de distribution respectifs  $D_M$  et  $D_N$  établis dans les mêmes conditions:

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

$D_M$  : Coefficient de distribution de l'espèce M.

$D_N$  : Coefficient de distribution de l'espèce N.

### I.2.4 Classification des différents systèmes d'extraction

La classification est basée sur la nature des interactions entre les espèces métalliques extraites et les extractants. On distingue principalement quatre types d'extraction [10]:

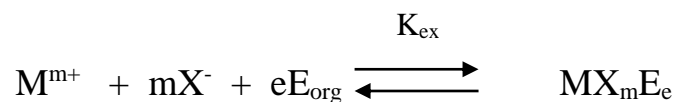
- ✓ Extraction par solvation;
- ✓ Extraction par échange de cations;
- ✓ Extraction par chélation;
- ✓ Extraction par échange d'anions.
- ✓

#### I.2.4.1 Extraction par solvation

Un composé organique extractant est dit solvant s'il possède un atome (d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore) susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison de coordination avec certains atomes métalliques.

Un tel composé possède en général des propriétés extractives vis-à-vis des sels métalliques neutres.

Si on note E le composé organique extractant,  $M^{m+}$  cation métallique à extraire et  $X^-$  l'anion qui lui est associé en phase aqueuse, l'équilibre d'extraction s'écrit de la façon suivante:



Dont la constante d'extraction est:

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



Le coefficient de distribution du métal s'écrit:

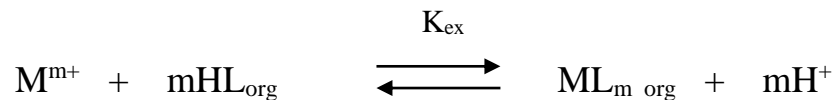
$$D_M = \frac{[MX_m E_e]_{org}}{M^{m+}} = K_{ex} [X^-]^m [E_{org}]^e$$

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.

#### I.2.4.2 Extraction par échange de cations

L'extractant est un acide organique HL, doté d'une acidité suffisante. Il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres portons selon la réaction d'équilibre suivante:



De constante d'équilibre d'extraction:

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

Et de coefficient de distribution:

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

D'où la relation:

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

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.

#### I.2.4.3 Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part

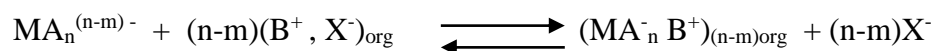
et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique, ce qui neutralise ses charges. Le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination. La formation du complexe crée ainsi un cycle qui sera d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six liaisons. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

#### I.2.4.4 Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce type d'extraction est régi par l'équilibre:



Les espèces anioniques formées ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique. L'équilibre d'extraction s'écrit:



#### I.2.5 Choix du diluant

L'extractant est dissous dans un hydrocarbure de haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.

Les caractéristiques physico-chimiques généralement souhaitables d'un solvant, permettant de former une phase organique non miscible à la phase aqueuse, on peut citer:

- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre la phase organique et la phase aqueuse.
- Le bon pouvoir solvatant vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits.
- La faible volatilité.
- La faible viscosité.
- Le point éclair élevé

Le solvant est alors non seulement utilisé comme porteur de l'extractant et de complexe organométallique extrait, mais participe aussi au processus d'extraction dans quelque cas [11].

Dans le tableau 1, on donne les principaux solvants organiques utilisés dans les opérations d'extraction liquide-liquide des métaux.

**Tableau I.1** : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide [12]

		Masse volumique (g.cm <sup>-1</sup> )	Constante diélectrique E	Solubilité dans l'eau (g/l d'eau)
<b>Hydrocarbure</b>	n- hexane	0.66	1.9	0.15
	n- heptane	0.68	1.9	0.05
	Cyclohexane	0.78	2.0	0.1
	Benzène	0.89	2.3	1.8
	Toluène	0.86	2.4	0.5
	Mésitylène	0.86	2.0	<0.1
<b>Hydrocarbures substitué</b>	Dichlorométhane	1.33	9.1	20
	Chloroforme	1.50	4.8	10
	Tétrachlorure de carbone	1.60	2.2	0.8
	Dichloroéthane 1,2	1.26	10.4	9
	Nétraméthane	1.14	36	10
<b>Alcools</b>	Hexanol-1	0.82	13.3	7
	Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
<b>Ether</b>	Diéthylique	0.72	4.2	75
	di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.7
<b>Cétones</b>	Diéthylecétone	0.81	17	47
	Méthylisobutycétone	0.8	13.11	16
	Cyclohexanone	0.95	18.5	50

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés.

Selon les interactions spécifiques avec le soluté, on peut classer les solvants en:

- **solvants protiques** (hydrogène mobile): eau, acides, ammoniac, alcools, phénols, amides non substitués;

- **solvants aprotiques dipolaires** (ne peuvent pas donner de protons mais sont fortement polaires): cétones, nitriles, sulfones;
- **solvants aprotiques apolaires** particulièrement les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.

### I.2.6 Effet de la force ionique:

Il est connu dans la littérature que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des ions métalliques. Comme cette concentration est liée à la force ionique du milieu aqueux par la relation ci-dessous [13].

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

$\mu$  : Etant la force ionique du milieu aqueux.

$Z_i$  : Nombre de charge de l'espèce  $i$ .

$C_i$  : Concentration molaire l'espèce  $i$ .

### I.2.7 Mélanges d'extractants et le synergisme:

L'extraction liquide-liquide utilisé généralement un système extractif composé d'un seul extractant. L'ajout d'une seconde espèce en phase organique a pour but d'améliorer le procédé. Les phénomènes induits par l'ajout d'un second composé peuvent être de nature chimique ou/et physique.

❖ Ils seront physiques si l'espèce ajoutée implique de forts changements de viscosité, tension inter-faciale ou simplement des modifications liées à la polarité de la solution.

- Un changement de viscosité ou de tension inter-faciale peut permettre d'augmenter la surface d'échange et conduire ainsi à une modification de la vitesse globale d'extraction.
- Un changement de polarité de la phase organique peut parfois éviter l'apparition d'une "Troisième phase".

❖ Ils seront chimiques si extractant additionné est impliqué dans le mécanisme d'extraction.

- Le changement est de type thermodynamique si le complexe extrait a une structure différente de celle obtenue avec un seul extractant. Nous parlerons alors de synergisme thermodynamique.

- Le changement est de type cinétique si le second extractant est effectivement impliqué dans le schéma réactionnel, sans toutefois induire un changement de la structure chimique du complexe extrait. Ce phénomène est à la base de la catalyse chimique.

### I.2.7.1 Définition de la synergie:

La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal, et l'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme [14].

On quantifié le phénomène en déterminant le coefficient de synergie SC:

$$SC = \frac{D_{12}}{D_1 + D_2}$$

Avec:

$D_1$ : Coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 1.

$D_2$ : Coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 2.

$D_{12}$ : Coefficient de distribution de l'espèce extraite par le mélange d'extractants 1 et 2.

$SC > 0$ : Synergie positive.

$SC < 0$ : Synergie négative ou antagonisme.

$SC = 0$ : Pas d'effet (synergie nulle).

### I.2.7.2 Système synergique

T.V. Healy [15], en s'appuyant sur les trois grandes classes d'extractants acide, neutre et anionique, a établi une liste comprenant 6 couples d'extractants susceptibles d'engendrer un synergisme :

1. Extractant échangeur de cations/ Extractant neutre.
2. Extractant échangeur de cations/ Extractant échangeur d'anion.
3. Extractant échangeur d'anion/ Extractant solvatant.
4. Deux extractants échangeurs de cations.
5. Deux extractants neutres.
6. Deux extractants échangeurs d'anions.

Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans le système synergique sont les suivants [15]:

- L'équilibre d'extraction de  $M^{n+}$  par HL seul:



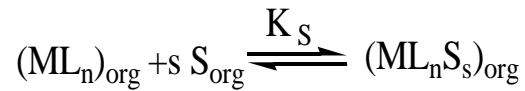
$K_{ex}$  : Constante d'équilibre d'extraction.

- L'équilibre d'extraction de  $M^{n+}$  par le mélange HL et S:



$K_{exS}$  : Constante d'équilibre d'extraction synergique.

- De ces deux équilibres dérive l'équilibre synergique suivant:



$K_S$  : Constante de synergie.

## **II.1 INTRODUCTION :**

Les activités industrielles ont contribué au développement des pays mais ils ont aussi générés plusieurs types de pollutions. Un grand nombre d'industries utilisent et rejettent des quantités importantes de métaux lourds, ce qui les rend une véritable menace pour l'environnement. Ces polluants ont un fort impact toxicologique sur nos sources hydriques. Les métaux lourds se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel, et par conséquent la présence de ces derniers dans l'environnement peut être nuisible à plusieurs variétés d'espèces vivantes. Pour cela des recherches scientifiques ont été développées afin de minimiser leurs concentrations.

Dans ce chapitre sont donnés quelques généralités sur les métaux lourds, notamment leurs origines, leurs effets sur l'environnement et la santé. Quelques procédés d'élimination de ces métaux.[16]

## **II.2 GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS :**

Les métaux lourds sont des éléments naturels, des minéraux, puisqu'ils font partis des roches et des sols. Premièrement, il faut savoir que les métaux sont issus des minéraux ou de d'autres métaux. Les métaux lourds ont une densité plus élevée. Les métaux lourds ne sont pourtant pas que des métaux, certains font aussi partis de la catégorie des éléments métalliques naturelles ou des metalloïdes, lorsque leur masse volumique est supérieure à 5 grammes par cm<sup>3</sup>. Ils peuvent se retrouver partout dans notre environnement, mais en général ils ne sont pas en grande quantité. Malgré le fait que ces métaux font partis de la nature, ils sont très mauvais pour l'environnement. Ils peuvent même s'avérer très toxique pour les humains, tout comme pour la faune et la flore qui nous entourent.

Par contre, il faut préciser que ceux-ci nous ont été très utiles pour bâtir la civilisation que nous avons aujourd'hui et que nous utilisons toujours autant les métaux lourds. En effet, la peinture, les pièces de monnaie, les vitraux, les miroirs et même des canalisations peuvent être fabriqués grâce à l'utilisation des métaux lourds. Ils existent de nombreux métaux lourds, le fer, le plomb, le cadmium, le mercure, l'uranium, l'arsenic, le cobalt, le manganèse, le chrome, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le titane et le nickel en sont de bons exemples. Certain d'entre eux sont totalement toxiques pour l'homme, comme par exemple le mercure, le cadmium et le plomb. Nous devons donc y faire bien attention [17].

Poser la question des conséquences des métaux lourds sur l'environnement peut paraître à certains égards incongrus dans la mesure où les métaux lourds sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement, l'air, l'eau, les sols.

## II.2.1 Les sources naturelles

### II.2.1.1 Les gisements de métaux lourds

Si l'on s'intéresse aux effets sur la santé de quelques microgrammes de métal (0,000001 gramme), les gisements des métaux lourds au sein de la biosphère se chiffrent par millions de tonnes. Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Selon les métaux, les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. On estime le gisement de mercure à 300 milliards de tonnes dont 99 % se trouvent dans les sédiments océaniques.

Les métaux lourds, comme tout minerai, sont présents dans les roches, et sont diffusés avec l'érosion. Les métaux lourds en surface ne viennent cependant pas tous de la roche, puisqu'il peut y avoir cumul entre ce qui vient du sous-sol et ce qui est apporté par l'air, qui peut provenir de très loin (plomb dans les glaces des pôles).

En règle générale, les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes. Il y a d'une part, les oxydes et silicates, peu altérables en climat tempéré. Les oxydes sont libérés de la roche par érosion et transportés tels quels dans les sols et sédiments. Il y a d'autre part, les sulfures et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement. Les métaux changeront de support. Une partie soluble sera évacuée avec l'eau, vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique. Une partie sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau [18].

### II.2.1.2 Le passage du minerai au contaminant

Ces gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels à quatre occasions :

- l'exploitation (les mines) et l'utilisation,
- l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments,
- les prélèvements d'eau. En puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes, on peut tomber sur une nappe contaminée par une roche très chargée en métaux lourds. Cette source de mobilisation des métaux lourds est la moins connue, mais aujourd'hui l'une des plus fréquentes,



Les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines. Une éruption volcanique libère surtout de grosses quantités de gaz carbonique et de soufre, mais aussi des métaux lourds. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde, de 800 à 1.400 tonnes de cadmium, 18.800 à 27.000 tonnes de cuivre, 3.200 à 4.200 tonnes de plomb, et 1.000 tonnes de mercure dans l'atmosphère[19].

Il y a donc des sources de contamination naturelles. Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air, océan.

Les échanges sont permanents et se chiffrent par milliers ou centaines de milliers de tonnes. Les flux naturels sont complétés par les flux d'origine anthropique.

### **II.2.2 Origine anthropique :**

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes Chimiques (ou spéciation) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de Dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments. Les origines anthropiques des métaux lourds sont diverses [20].

#### **II.2.2.1 L'industrie :**

Les combustions de charbon engendrent des effluents gazeux qui peuvent contenir (As, Hg, Mo, Se). D'autres émissions gazeuses viennent des fonderies : (Ta, Cr, Pb).

Les industries de traitement de surface (cadmiage, zingage, galvanisation, chromage, étamage, nickelage, anodisation de l'aluminium) peuvent rejeter des effluents liquides contenant du (Cr, Zn, Cd, etc.). Les sites de traitement du bois peuvent rejeter du Cu et du Cr notamment.

Les pigments pour peintures et encres peuvent contenir du (Cd, Pb, Zn, Cr). Les tanneries peuvent rejeter des effluents chargés de (Cr<sup>3+</sup>). Notons que la plupart des industries font des efforts d'épuration des eaux et des gaz. Il est également possible de modifier les procédés de fabrication pour les rendre moins polluants (technologies propres) [21].

#### **II.2.2.2 Les transports :**

On observe, sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts provenant de l'usure des pneus; On peut observer une

contamination en Pb et Cd sur une bande de 10 à 20 m le long de l'axe routier. [22]

Les eaux de ruissellement des chaussées urbaines et autres peuvent être assez chargées en polluants. En milieu urbain, les eaux de pluie peuvent également emporter les métaux des toitures (Pb, Zn, Cu).

### **II.2.2.3 L'agriculture :**

L'épandage d'engrais peut amener des métaux (Sr, Ba, Mn, F, Zn, Cd) provenant des craies phosphatées, phospho-gypse. Les effluents d'élevage peuvent également apporter du Cu, Zn, et Mn. En effet, les rations alimentaires des porcs, volailles et des bovins sont enrichies en Cu (35 à 175 ppm) et en Zn (150 à 250 ppm) qui se retrouvent intégralement dans les lisiers et fumiers. Les produits phytosanitaires peuvent également apporter du cuivre (cas bien connu de la bouillie bordelaise : sulfate de cuivre additionné de chaux). Ce composé est utilisé comme fongicide (vigne, pomme de terre,.....) L'étain et l'arsenic peuvent également entrer dans la formulation de certains pesticides [23].

### **II.2.2.4 Les décharges de déchets ménagers**

Les métaux lourds sont régulièrement présents dans les décharges. Des études ont montré qu'il restait 99,9% du stock des métaux dans la décharge au bout de 30 ans [24].

On a déterminé un ordre de «mobilité» (facilité de transfert dans la phase aqueuse) : Ni>Zn>Cd>Cr>Pb>Cu. [3] Le pH, le potentiel redox, la présence de sulfures, la complexation sont des facteurs qui influencent grandement la possibilité de retrouver ces métaux dans les milieux aquatiques.

### **II.2.2.5 Les exploitations minières**

Les éléments métalliques sont en concentration très importante sur les sites miniers. Lorsque les métaux sont inclus dans les minerais, ils sont peu altérables donc peu mobiles.

Les risques résultent de l'érosion des sulfures qui, par oxydation à l'air, forment de l'acide sulfurique qui solubilise ainsi le métal

### **II.2.2.6 Corrosion des canalisations :**

Il s'agit ici des canalisations qui amènent l'eau potable vers le robinet. Certaines canalisations en cuivre se recouvrent intérieurement de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et de  $\text{CuCO}_3$ . Les soudures

(Pb-Sn) peuvent s'oxyder en carbonate de plomb. Les tuyaux de plomb sont éliminés de plus en plus en raison de la toxicité de ce métal [25].

**Tableau II.1 :**

Liste non exhaustive de la provenance des métaux lourds et métalloïdes dans l'environnement (Sparks, 1998)

Elément	Sources
As	Sous-produit minier, pesticides, déchets chimiques, préservateur de bois
Cd	Extraction et fonderie du plomb et du zinc, décharges industrielles, déchets miniers
Cr	Additif des eaux de refroidissement
Cu	Déchets domestiques et industriels, mine, lixiviation de minéraux
Hg	Déchets industriels, mines, pesticides, charbon
Ni	Sources géologiques naturelles, industrie, mine
Pb	Industrie, mines, plomberie, charbon, essence
Se	Sources géologiques naturelles, charbon
Zn	Déchets industriels, plomberie

Bien que la compréhension de ce qui constitue la source de pollution soit une information très pertinente, elle n'est pas toujours disponible. L'exemple présenté au 4.4 illustre parfaitement la façon dont la modélisation géochimique peut aider à élucider l'historique d'un épisode de pollution.

**Tableau II.2 :** Flux des métaux lourds dans l'environnement

Eléments	Eléments Flux anthropogénique (1)	Flux naturel (2)	Rapport (1)/ (2)
As	150	90	1.7
Cd	43	4.5	9.6
Cr	7810	810	9.6
Cu	9162	375	24.4
Pb	3665	180	20.4
Hg	17.8	0.9	19.8

Ni	1134	255	4.4
Zn	7467	540	13.8

On constate que les rapports (flux anthropogénique/ flux naturel) sont tous supérieurs à 1 c'est à dire que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand. L'influence de celles-ci est marquée par une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments des rivières et des lacs (liée à leur faible solubilité aux pH habituels des eaux (5 à 9)). Dans le sol, la pollution est plus sournoise puisque ce compartiment a la propriété de fixer les métaux. On risque donc d'observer des effets de bioaccumulation [26].

**Tableau II.3 :** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, F
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

### II.3 TOXICITE DES METAUX LOURDS :

À une concentration plus élevée que la normale, les métaux lourds peuvent entraîner des nuisances plus ou moins graves pour l'être humain, la faune et la flore. Le plomb, le cadmium et le mercure sont considérés comme toxiques ou très toxiques.

On distingue deux types de toxicité: la toxicité aiguë et la toxicité chronique. La première concerne les effets nocifs provoqués par une seule exposition à une forte dose de métal lourd (par ingestion, voie respiratoire ou cutanée), de caractère plutôt accidentel.

La seconde désigne les effets nocifs dus à une exposition répétée. Dans ce dernier cas, c'est l'accumulation de petites doses dans le corps qui provoque à long terme des effets indésirables.

L'absorption peut résulter de l'ingestion d'aliments contenant des métaux lourds à doses trop importantes, suite à une accumulation dans la chaîne alimentaire. Les plantes et animaux absorbent en effet les métaux lourds présents dans les sols et les accumulent dans leurs tissus (bioaccumulation). L'absorption de quantités trop importantes peut entraîner des perturbations pour le métabolisme de ces organismes (ralentissement de la croissance des végétaux, diminution de la fertilité du sol, etc.), et peut ainsi s'avérer nocive pour les «consommateurs» de ces organismes<sup>4</sup>. Si un bovin ingère de l'herbe contaminée par du plomb, ce dernier se stockera dans les tissus de l'animal ou sera éliminé dans le lait. Il sera ensuite absorbé par le consommateur de la viande ou du lait. En se répétant, ce scénario engendre à long terme une accumulation de métal dans le corps humain [27].

Les cas de contamination du milieu naturel par des métaux lourds sont dus à des sources d'émissions anthropiques. Les activités industrielles ont provoqué un changement dans la répartition des métaux lourds et leur concentration en certains lieux, mais elles n'ont pas modifié les quantités présentes sur terre. Les métaux sont émis dans l'atmosphère (plomb des gaz d'échappement, cadmium et plomb issus du stockage de batteries et accumulateurs dans des décharges à ciel ouvert, etc.),

En Suisse, la législation régleme les rejets de métaux lourds dans le milieu naturel.

## II.4 IMPACTS DE L'ACTIVITE MINIERE SUR L'ENVIRONNEMENT

L'activité minière destinée à l'extraction des métaux lourds est devenue indispensable pour de nombreuses industries (colorants, composés informatiques, fabrication, coloration et tannage du cuir, métallurgie, etc.). Malheureusement, beaucoup de ces métaux finissent leur vie dans des décharges, alors qu'ils pourraient être revalorisés pour être réutilisés. Cet «usage unique» entraîne une pression excessive sur les ressources naturelles.

Il faut extraire 10 à 100 fois plus de matière (terre, pierres, roches, etc.) que le souterraines à nuisances dues aux transports des zones d'extraction vers les zones de transformation.

Le niveau des connaissances scientifiques et la technologie permettent de prévenir une partie de ces impacts ou de les compenser (remise en état des terres, contrôle des émissions polluantes, etc.). Ces mesures ne sont toutefois pas appliquées dans toutes les exploitations poids du minerai utile – par exemple environ 100 tonnes de matériaux pour une tonne de cuivre et 10 tonnes pour une tonne de zinc. L'exploitation minière engendre donc divers impacts: les émissions polluantes pour les sols, les eaux et l'atmosphère provenant de l'extraction et des fonderies à modification et perturbation des paysages à acidification des sols entraînant une certaine toxicité pour la végétation et la faune à dégradation de la qualité des eaux de surface et minières.

L'extraction a lieu dans un environnement rude et parfois toxique, dans l'obscurité et l'humidité et à diverses températures. La prise en compte de la sécurité et de la santé du travailleur est trop souvent négligée. Selon les estimations de l'Organisation Internationale du Travail (OIT), près d'un million d'enfants dans le monde travaillent dans de petites exploitations minières et des carrières[28].

## **II.5 IMPACTS SUR LA SANTE DES TRAVAILLEURS :**

Malgré la législation, on constate la persistance de maladies professionnelles provoquées par l'exposition aux métaux lourds. Les travailleurs de l'industrie de l'électronique sont notamment exposés au plomb et au mercure entrant dans la composition des ordinateurs, ce qui peut provoquer des maladies irréversibles (cancers, problèmes respiratoires). La production de ces pièces s'effectue en grande partie dans les pays asiatiques, notamment en Chine, où les équipements de protection individuelle ne sont pas systématiquement fournis aux travailleurs.

Une enquête révèle que les travailleuses de l'électronique enregistrent des taux de fausses couches, d'irritations cutanées et de problèmes respiratoires ou oculaires plus élevés que la moyenne [29].

## **II.6 LES EFFETS SUR LA SANTE HUMAINE:**

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie.

En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite or les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sont cancérigènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie.

Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations.

Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne. Certains d'entre eux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité. Comme nous le voyons donc, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement [30].

**Tableau II.4** : Effets de certains métaux lourds sur la santé

Effet sur la santé	Effet sur la santé
<b>Arsenic</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cancérigène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau...);</li> <li>- Pas d'organes cibles pour les expositions de longues durées ;</li> </ul>
<b>Cadmium</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Potentiel toxique élevé ;</li> <li>- Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ;</li> <li>- Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérigènes ;</li> </ul>
<b>Chrome</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme ;</li> <li>- Trouble dermatologiques, anémie ;</li> <li>- Composés avec du chrome VI responsable d'eczéma ;</li> <li>- Cr VI cancérigène (groupe A1: cancer prouvé chez l'homme) ;</li> </ul>
<b>Cuivre</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Effet irritant par inhalation, allergie par contact ;</li> <li>- Lésion du foie par voie orale sur période longue ;</li> </ul>
<b>Mercure</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses ;</li> <li>- Cerveau et rein touchés ;</li> <li>- Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles</li> </ul>

	<p>sur le système nerveux central et périphérique;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus ;</li> </ul>
<b>Nickel</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible ;</li> <li>- Composés du nickel sont cancérigènes (groupe A1) pour le nez, poumon ;</li> </ul>
<b>Plomb</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Entraîne l'anémie forte dose ;</li> <li>- Perturbe le système nerveux et les reins ;</li> <li>- Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale);</li> </ul>
<b>Zinc</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation;</li> <li>- Mais, le chromate de zinc est cancérigène.</li> </ul>
<b>Vanadium</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches ;</li> </ul>

Les métaux lourds font partie des composants élémentaires de la lithosphère et ils ne peuvent pas être désignés à priori comme des substances polluantes (Baize, 1997); en effet chaque sol renferme une certaine teneur en métaux lourds selon la composition de sa roche mère (tableau 2) et selon ses transformations chimiques (Meyer, 1991).

De nos jours, les métaux lourds sont introduits dans le sol sous forme d'immissions provenant de la circulation et de l'industrie ou sous forme de boues d'épuration et de compost produits à partir de déchets, ils s'y accumulent dans des proportions supérieures à la normale, ce qui entraîne une véritable contamination ou pollution des écosystèmes du sol (Schuepp *et al.* 1990 ; in Meyer, 1991) [31].

Contrairement aux composés organiques, les métaux lourds ne se décomposent pas. Pour Baize (1997), il paraît absurde d'employer la formule de "pollution naturelle" lorsqu'on se trouve en présence d'un fond pédogéochimique à très fortes concentrations métalliques [32].

## II.7 CONTAMINATION DE L'AIR :



Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombent ailleurs, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule de mercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber.

Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes :

- soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée;
- soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion.

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes.

Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, véhicules.

Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules.

Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [33].

## II.8 CONTAMINATION DE L'EAU :

Les métaux présents dans l'eau peuvent exister sous forme de complexes, de particules ou en solutions.

Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption.

Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, et température) [34].

Les métaux lourds subissent de nombreuses transformations: réduction par processus biochimique, méthylation, déméthylation et oxydation d'espèces de métaux isolées.

Des réactions redox peuvent aussi faciliter certaines transformations.

Les processus biochimiques sont effectués par des micro-organismes et par des algues.

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes :

- Les eaux usées domestiques et industrielles,

- La production agricole.
- Les polluants atmosphériques.
- Les anciennes décharges.

## II.9 LES PRINCIPALES SOURCES ET EFFETS DES METAUX

### LOURDS [35]:

#### II.9.1 L'arsenic :

- **Sources :** combustion de l'arséniate dans le traitement des matériaux de construction, combustion du charbon, spray contre les insectes, les pesticides, la terre riche en arsenic, fruits de mer dans les eaux côtières, en particulier les moules, les huîtres et les crevettes.
- **Effets:** douleur abdominale, anorexie, ongles cassants, diarrhée, nausées, vomissements, anémie chronique, sensation de brûlure dans la bouche / oesophage / estomac / l'intestin, confusion, convulsions, dermatites, somnolence, inhibition enzymatique, odeur d'ail pour l'haleine / les selles, perte de cheveux, maux de tête, hyper-pigmentation des ongles et de la peau, augmentation du risque de cancer foie / poumon / peau, légère fièvre, mucus dans le nez et la gorge, douleurs musculaires / spasmes / faiblesse, nervosité, infections des voies respiratoires, difficulté à avaler, goût métallique, constriction de la gorge.

#### II.9.2 Le beryllium :

- **Sources :** combustion du charbon, l'industrie, produits ménagers, poussières industrielles.
- **Effets:** perturbation du métabolisme du calcium et de la vitamine D, épuisement du magnésium, cancer du poumon, infection pulmonaire, rachitisme, dysfonctionnement des organe vitaux .

#### II.9.3 Le cadmium :

- **Source :** contaminants dans l'air industriel, piles, bonbons, céramique, fumée de cigarette, colas, intoxication congénitale, raffineries de cuivre, alliages de cuivre, alliages dentaires, l'eau potable, la galvanoplastie, les engrais, alimentation issue de sols contaminés, fongicides, incinération de pneus / caoutchouc / plastique, café instantané, toits en fer, marijuana, viande transformée, lait évaporé, huile à moteur,

huîtres, peintures, pesticides, tubes galvanisés, aliments transformés, céréales / farines de céréales raffinées, caoutchouc, produits de la mer (cabillaud, églefin, huîtres, thon), eaux usées, eau douce, soudures (y compris dans les boîtes de conserve), tabac, distributeurs automatiques de boissons gazeuses, outils, lampes à vapeur, eau (ville, adoucie, de puits), soudage des métaux.

- **Effets:** alcoolisme, alopécie, anémie, arthrite (ostéo et la polyarthrite rhumatoïde), maladie des os, douleurs osseuses au milieu de l'os, cancer, maladies cardiovasculaires, des cavités, hémorragie cérébrale, cirrhose, diabète, troubles digestifs, l'emphysème, élargissement du cœur, symptômes de type grippal, troubles de la croissance, maux de tête, taux élevé de cholestérol, comportement hyperkinétique, hypertension, hypoglycémie, impuissance, inflammation, stérilité, maladie rénale, troubles d'apprentissage, dommages au foie, maladies pulmonaires, migraine, dommages aux cellules nerveuses, ostéoporose, dysfonctionnement de la prostate, troubles de la reproduction, schizophrénie, accidents vasculaires cérébraux.

#### II.9.4 Le cuivre :

- **Sources :** pilule contraceptive, intoxication congénitale, ustensiles de cuisine en cuivre, tubes en cuivre, alliages dentaires, fongicides, machines à glaçons, émissions industrielles, insecticides, piscines, eau (ville / puits), soudage, avocats, bière, bluefish, farine d'os, chocolat, huile de maïs, crabes, gélatine, céréales, agneau, foie, homard, margarine, lait, champignons, noix, abats, huîtres, perche, graines, coquillages, graines de soja, tofu, germes de blé, levure.
- **Effets:** acné, insuffisance surrénalienne, allergies, alopécie, anémie, anorexie, anxiété, arthrite (ostéo et polyarthrite rhumatoïde), autisme, cancer, frissons, fibrose kystique, dépression, diabète, troubles digestifs, bouche sèche, problèmes d'insuline, domination des œstrogènes, fatigue, craintes, fractures, champignons, crise cardiaque, hypertension artérielle, taux élevé de cholestérol, maladie de Hodgkin, hyperactivité, hypertension, hyperthyroïdie, faible acide chlorhydrique, hypoglycémie, infections, inflammation, insomnie, perte de fer, ictère, troubles rénaux, libido diminuée, lymphome, maladie mentale, migraine, fluctuations de l'humeur, sclérose en plaques, infarctus du myocarde, nausées, nervosité, ostéoporose, dysfonction pancréatique, crises de panique, de paranoïa, phobies, PMS, schizophrénie, sénilité,

dysfonctionnement sexuel, bégaiement, accidents vasculaires cérébraux, carie dentaire, toxémie de la grossesse, infections des voies urinaires, infections à levures.

### II.9.5 Le fer :

- **Sources :** eau potable, ustensiles de cuisine en fer, tuyaux en fer, soudure, aliments: farine d'os, sons, ciboulette, palourdes, légumes-feuilles, légumineuses, viande, mélasse, abats, huîtres, vin rouge, aliments raffinés, crustacés, soja, germe de blé, farines complètes.
- **Effets:** aménorrhée, colère, arthrite rhumatoïde, malformations congénitales, saignements des gencives, cancer, constipation, diabète, étourdissements, problèmes émotionnels, fatigue, maux de tête, endommagement du cœur, insuffisance cardiaque, hépatite, hypertension artérielle, hostilité, hyperactivité, infections, insomnie, irritabilité, douleur articulaire, maladie du foie, perte de poids, problèmes mentaux, goût métallique en bouche, myasthénie grave, nausées, endommagement du pancréas, maladie de Parkinson, vieillissement prématuré, schizophrénie, scorbut, essoufflement, entêtement.

### II.9.6 Le plomb :

- **Sources :** cendres, gaz d'échappement automobile, fabrication des piles, farine d'os, chocolat, sachets de thé, conserves de fruits et jus de fruits, batteries de voiture, fumée de cigarette, combustion du charbon, encres de couleur, intoxication congénitale, cosmétiques, ustensiles, galvanoplastie, poussière, production de verre, teintures capillaires, émissions industrielles, conduites en plomb, poterie en terre cuite vernissée avec plomb, foie, mascara, métal poli, lait, papier journal, peinture, crayons, pesticides, mastic, l'eau de pluie, pvc conteneurs, raffineries, fonderies, boîtes de conserve avec plomb de scellement (comme les jus de fruits, légumes), tabac, dentifrice, jouets, eau (ville / puits), vin.
- **Effets:** douleurs abdominales, insuffisance surrénalienne, allergies, anémie, anorexie, anxiété, saturnisme, arthrite (polyarthrite rhumatoïde et ostéo), trouble déficitaire de l'attention, autisme, maux de dos, troubles du comportement, la cécité, les maladies cardiovasculaires, destruction du cartilage, perte de coordination, perte de concentration, constipation, convulsions, surdité, dépression, dyslexie, instabilité

émotionnelle, encéphalite, épilepsie, fatigue, goutte, des hallucinations, maux de tête, à l'hostilité, hyperactivité, hypertension, hypothyroïdie, impuissance, suppression immunitaire, baisse de quotient intellectuel, indigestion, infertilité, insomnie, irritabilité, douleurs articulaires, troubles d'apprentissage, atteinte hépatique, perte de volonté, perte de mémoire (à long terme), problèmes menstruels, sautes d'humeur, douleurs musculaires, faiblesse musculaire, dystrophie musculaire, sclérose en plaques, myélopathie (pathologie la moelle épinière), nausées, néphrite, cauchemars, engourdissement, maladie de Parkinson, neuropathies périphériques, psychose, dysfonctionnement psychomoteur, dysfonction rénale, agitation, retard, schizophrénie, stérilité, mort-nés, mort subite du nourrisson, picotements, carie dentaire, vertiges, perte de poids involontaire.

### II.9.7 Le nickel :

- **Sources** : beurre, engrais, transformation des aliments, combustion du diesel, matières grasses hydrogénées et huiles, imitation de crème fouettée, déchets industriels, margarine, dispositif d'essais nucléaires, huîtres, ustensiles de cuisine en acier inoxydable, sachets de thé, fumée du tabac.
- **Effets**: anorexie, dysfonctionnement rénal, apathie, la perturbation des hormones et du métabolisme lipidique, fièvre, hémorragies, maux de tête, crise cardiaque, cancer, tension artérielle basse, les spasmes musculaires, les nausées, problèmes de peau, vomissements.

### II.9.8 L'aluminium :

- **Sources** : Feuille d'aluminium, aliments pour animaux, antiacides, aspirine, gaz d'échappement automobile, levure, bière, farine blanchie, cannettes, céramique, filtres de cigarette, additifs de couleur, matériaux de construction, ustensiles de cuisine, cosmétiques, amalgames dentaires, déodorants, eau potable, poussière, isolation du câblage, médicaments, produits laitiers, spray nasal, pesticides, pollution, sel, eau du robinet, fumée du tabac, dentifrice, eau traitée, vanille en poudre.
- **Effets** : maladie d'Alzheimer (en savoir plus relation aluminium et Alzheimer cliquez ici), anémie, perte d'appétit, problèmes de comportement, cavités, rhumes, colite, confusion, constipation, démence, bouche sèche, peau sèche, perte d'énergie, transpiration excessive, flatulences, maux de tête, brûlures d'estomac, hyperactivité,

inhibition des systèmes enzymatiques, dysfonctionnement rénal, réduction de l'immunité, difficultés d'apprentissage, dysfonctionnement du foie, pertes de mémoire, troubles neuromusculaires, engourdissement, ostéoporose, paralysie, maladie de Parkinson, ulcère peptique, psychose, réduction de l'activité intestinale, sénilité, problèmes de peau, douleur à la rate, l'estomac, faiblesse musculaires.

### II.9.9 Le thallium :

Le thallium comme ses voisins, mercure et plomb, fait partie des métaux lourds et est hautement toxique comme eux. C'est aussi donc comme eux un poison pour le système nerveux central des animaux et c'est un poison cumulatif.

- **Sources :** Des sels de thallium sont présents dans certains insecticides et ont été autrefois utilisés dans la mort aux rats. Ils ont aussi parfois été utilisé en tant que poison car, réduit en poudre, la plupart sont inodores, incolores et la dose létale se situe à 1 gramme de thallium. Ainsi, pur à l'état métallique, le simple fait de le toucher est déjà extrêmement dangereux.

L'usage du thallium en tant qu'insecticide ou de mort aux rats tend à disparaître depuis que son effet toxique a été démontré.

Le thallium 201 est un isotope radioactif se fixant notamment sur le muscle et qui est donc utilisé en scintigraphie cardiaque et musculaire.

Le corps humain absorbe le thallium très efficacement, spécialement à travers la peau, les organes respiratoires et l'appareil digestif.

- **Effets :** en cas d'empoisonnement, des maux d'estomac apparaissent et le système nerveux est endommagé. Dans certains cas, les dommages sont tellement irréversibles que la personne meurt peu après. Quand quelqu'un survit à un empoisonnement au thallium, des conséquences de la perturbation des systèmes nerveux, tels que des tremblements, des paralysies ou des modifications de comportement vont persister. Chez l'embryon, un empoisonnement au thallium peut provoquer des désordres congénitaux.

Lors d'une accumulation de thallium dans l'organisme, il peut y avoir des effets chroniques tels que de la fatigue, des maux de tête, des dépressions, un manque d'appétit, des douleurs aux jambes, des pertes de cheveux et la perturbation de la vue. D'autres effets pouvant être liés à l'empoisonnement au thallium sont des douleurs

aux nerfs et aux articulations. Ce sont des conséquences de l'absorption de thallium se trouvant dans la nourriture.

#### II.9.10 Le mercure :

- **Sources** : Germicides, déchets industriels, insecticides, laxatifs, mercurochrome, peintures, pesticides, préparation H, produits de la mer (en particulier le thon et l'espadon), les eaux usées, crèmes pour la blanchiment de la peau, adhésifs, filtres à air conditionné, algicides, antiseptiques, fabrication des piles, poudres corporelles, thermomètres cassés, combustion des journaux et des matériaux de construction, céréales, cosmétiques, amalgames dentaires, adoucisseurs de tissu, feutres, cires pour le sol, fongicides, solution pour lentilles de contact, suppositoires, tannage du cuir, tatouages, eau (contaminée), produits de préservation du bois.
- **Effets**: dysfonctionnement des surrénales, allergies, alopecies, anorexie, anxiété, malformations congénitales, timidité, lésions cérébrales, cataractes, paralysie cérébrale, manque de coordination / mouvements saccadés, surdité, dépression, dermatite, découragement, étourdissements, somnolence, eczéma, troubles émotionnels, excès de salive, fatigue, saignements et douleurs de gencive, maux de tête (bande), perte d'audition, hyperactivité, hypothyroïdie, oubli, dysfonction immunitaire, insomnie, irritabilité, douleurs articulaires, dommages aux reins, perte de maîtrise de soi, perte de mémoire, retard mental, goût métallique goût, nervosité, dégénérescence des fibres nerveuses, engourdissements, douleurs dans les membres,  rptions cutanées, rétinite, schizophrénie, timidité, troubles de la parole, tendances suicidaires, picotements, tremblements (paupières, lèvres, langue, doigts, extrémités), perte de vision, faiblesse.

### III.1 INTRODUCTION:

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du cuivre (II) en milieu sulfate par la salicylidèneaniline dans le cyclohexane seul, et en présence de l'agent synergique l'acide caprique.

Dans un premier temps, l'étude de l'extraction de cuivre (II) a été réalisée dans le cyclohexane seul, puis dans un second temps, nous avons voulu mettre à profil la phénomène de synergisme qui a lieu lorsque l'agent synergique l'acide caprique est ajouté au mélange.

### III.2 PARTIE EXPERIMENTALE:

#### III.2.1 Techniques et appareillages utilisés:

- ✓ Spectroscopie électronique UV- visible

Le dosage du cuivre (II) a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre PYE UNICAM SP6-350 visible spectrophotomètre (PHILIPS) (Figure III.1).



**Figure III.1 :** Spectrophotomètre PYE UNICAM SP6-350

- ✓ Les variations du pH de la phase aqueuse ont été suivies à l'aide d'un pH mètre modèle pH S-3<sup>E</sup> (figure III.2)





**Figure III.2:** pH mètre modèle pH S-3<sup>E</sup>.

### III.2.2 Les produits utilisés:

- Cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>): M = 84.16 g/mol.
- Sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O) : M = 142.06 g/mol.
- Sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): M = 142 g/mol, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.33M.
- Acide caprique (CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>.COOH): M = 172.27 g/mol.
- Hydroxyl de sodium (NaOH): M = 40g/mol, [NaOH] = 0.2M.
- Salicylidène aniline (HSA) (C<sub>13</sub>H<sub>11</sub> ON) :M = 197.27 g/mol.

### III.2.3 Caractéristique de la Salicylidéaniline et l'acide caprique :

#### III.2.3.1 Synthèse et caractéristique de la Salicylidéaniline :

La Salicylidéaniline a été synthétisé selon le mode opératoire suivant [36-37]. Des quantité équimolaires d'aldéhyde salicylique et d'aniline sont dissoutes dans le minimum d'éthanol pur est placées dans un ballon tricol muni d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre gradué.

L'ensemble est maintenu au reflux est sous agitation pendant environ deux heures. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante puis concentré par élimination du solvant à l'aide de l'évaporation. Le produit solide obtenu est alors filtré puis recristallisé deux fois dans le minimum d'éthanol pur.



Figure III.3: Montage de préparation de (SA).

### III.2.3.1.1 Réaction de cette analyse:

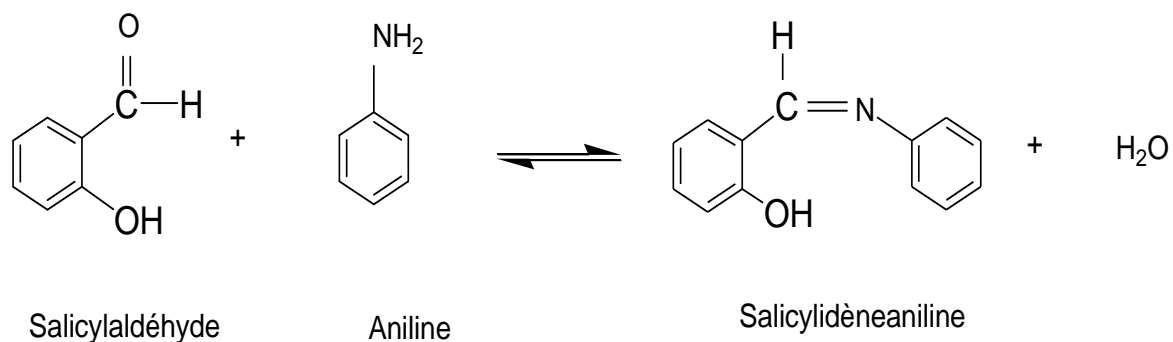


Figure III.4 : Schéma sur la synthèse de l' anilinesalicylidène .

Les caractéristique de l'anilinesalicylidène sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Caractéristique physique et Spectroscopie IR de l'anilinesalicylidène.

Aspect et couleur	Tp de fusion(C)	Spectroscopie IR. $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
		>C=N-	OH
Cristaux jaunes	50-49	1613	3440

**III.2.3.1.2 Spectroscopie infrarouge:**

Parmi les bandes les plus importantes caractérisant notre extractant, celle correspondant hydroxyle phénolique et azomethine  $>C=N-$ .

En réponse à la bande au voisinage de  $3440\text{cm}^{-1}$  correspond au OH phénoliques.

La vibration de valence de la double liaison  $>C=N-$  est caractérisée par une bande au voisinage de  $1613\text{cm}^{-1}$ .

Outre ces deux fonction principales, les bandes de faibles intensités observées dans la région  $1480-1395\text{cm}^{-1}$  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  $750-686\text{cm}^{-1}$  respectivement.

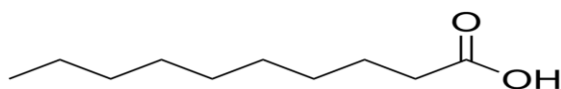
**III.2.3.2 Caractéristique de l'acide caprique (AC):**

L'acide décanoïque (déca = 10 atomes de carbone) ou acide caprique est un acide carboxylique, sa formule brute  $C_{10}H_{20}O_2$ . Les sels sont appelés décanoates

Cet acide se comporte comme un tensio-actif. En effet, la chaîne carbonée est lipophile (tandis que la fonction acide présente un caractère hydrophile du fait de sa polarité).

Dans un mélange biphasique (huile-eau), cette molécule se disposera donc de sorte à minimiser les interactions négatives : la chaîne carbonée se placera dans l'huile tandis que la fonction carboxylique dans l'eau.

Cet acide est donc intéressant notamment dans l'industrie du savon.



**Figure III.5:** Schéma formule semi développée d'acide caprique.

**Tableau III.2:** Propriétés physico-chimique de AC

Propriétés	Valeur
Masse molaire	172.27 g/mol
Température d'ébullition	269 °C (542K)
Masse volumique	0.893 g/cm <sup>3</sup> à 25°C

Point d'éclair	112°C
Pression de vapeur	15mmHg à 160°C
Saturante	160°C

### III.2.4 Préparation des solutions:

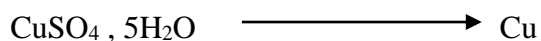
#### III.2.4.1 Préparation d'une solution de concentration $C = 100\text{ppm}$ de sulfate de cuivre de formule générale ( $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ):

- Calcul de la masse de nécessaire de ( $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ):

$$1000 \text{ ppm} \longrightarrow 1 \text{ g/l}$$

$$100 \text{ ppm} \longrightarrow C$$

$$C = (100 \times 1) / 1000 = 0.1 \text{ (g/l)}$$



$$249.6 \text{ g} \longrightarrow 63.54 \text{ g}$$

$$m (\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}) \text{ g} \longrightarrow 0.1 \text{ g}$$

$$m (\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}) = 0.392 \text{ g dans 1 l.}$$

La masse de ( $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ) dans 500 ml est :

$$m (\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}) = (0.392 \times 0.5) / 1 = 0.196 \text{ g}$$

$$m (\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}) = 0.196 \text{ g}$$

- calcul de la masse nécessaire de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

On a:

$$M = 142.04 \text{ g/mol}$$

$$C = 0.33 \text{ M}$$

$$V = 500 \text{ ml}$$

$$C = n/V \text{ et } n = m/M \quad C = m/V \times M \quad m = C \times V \times M$$

$$\text{Donc: } m = 0.33 \times 0.5 \times 142.04 = 23.437 \text{ g}$$

$$m (\text{Na}_2\text{SO}_4) = 4.687 \text{ g}$$

#### III.2.4.2 Préparation d'une solution 0.2 M d'hydroxyde de sodium (NaOH):

- Calcul de la masse nécessaire de NaOH .On a:

$$M = 40 \text{ g/mol}$$

$$C = 0.2 \text{ M}$$

$$V = 50 \text{ ml}$$

$$C = n/V \text{ et } n = m/M \quad C = m/V \times M \quad m = C \times V \times M$$

$$\text{Donc: } m = 0.2 \times 0.05 \times 40 = 0.4 \text{ g}$$

$$m (\text{NaOH}) = 0.4 \text{ g}$$

#### III.2.4.4 Préparation d'une solution 1 M de l'acide caprique (AC):

- Calcul de la masse nécessaire de AC.

On a:

$$M = 172.27 \text{ g/mol}$$

$$C = 1 \text{ M}$$

$$V = 100 \text{ ml}$$

$$C = n/V \text{ et } n = m/M \quad C = m/V \times M \quad m = C \times V \times M$$

$$\text{Donc: } m = 1 \times 0.1 \times 172.27 = 17.227 \text{ g}$$

$$m \text{ (AC)} = 17.227 \text{ g}$$

$$\text{On a: } C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad V_1 = C_2 \cdot V_2 / C_1$$

À partir d'une simple dilution de l'AC 1 M, nous avons préparé des solutions de 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.2, 0.4 et 0.8 en diluant dans le cyclohexane.

### III.2.4.5 Préparation d'une solution 0.3 M de salicylidèneaniline (HSA):

Calcul de la masse nécessaire de HSA.

On a:

$$M = 197.27 \text{ g/mol}$$

$$C = 0.3 \text{ M}$$

$$V = 250 \text{ ml}$$

$$C = n / V \text{ et } n = m / M \quad C = m / V \times M \quad m = C \times V \times M$$

$$\text{Donc: } m = 0.3 \times 0.25 \times 197.27 = 24.625 \text{ g}$$

$$m \text{ (HSA)} = 24.625 \text{ g}$$

Le tableau ci-dessous montre les différents volumes de cyclohexane, salicylidèneaniline (HSA) de concentration 0.3 M, et de l'acide caprique AC 1M pour préparer la phase organique

**Tableau III.3:** les différents volumes de cyclohexane, HSA, et AC.

	C=0M (30ml)	C=0.01 (30ml)	C=0.02 (30ml)	C=0.04 (30ml)	C=0.08 (30ml)	C=0.2 (30ml)	C=0.4 (30ml)	C=0.8 (30ml)
$V_{AC} \text{ (ml)}$	0	0.3	0.6	1.2	2.4	6	12	24
$V_{HSA} \text{ (ml)}$	1	1.	1	1	1	1	1	1
$V_{C_6H_{12}} \text{ (ml)}$	29	28.7	28.4	27.8	26.6	23	17	5

### III.2.5 Procédure analytique de l'extraction:

Dans une cellule thermo-réglée à 25°C, 30ml de phase aqueuse contenant 100ppm du cuivre(II) de force ionique  $\mu=1$  ( $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$ ) sont agités avec 30ml de solvant organique contenant 0.01, 0.02, 0.04M de HSA.

L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique. La variation du pH de la phase aqueuse est ajustée par l'ajoute d'une petite quantité de  $[\text{NaOH}] = 0.2\text{M}$ .

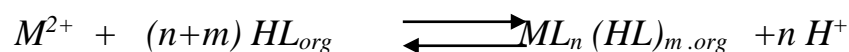
Au bout de 20 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint on fait prélèvement de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du cuivre (II) au pH considéré.

### III.3 DISCUSSION DES RESULTATS:

#### III.3.1 Extraction de cuivre par HSA seule dans le cyclohexane:

##### A.1 Principe :

L'extraction d'une espèce métallique  $M^{2+}$  par extractant  $HL_{org}$ , est décrite par l'équilibre suivant:



Qui a pour constante:

$$K_{ex} = \frac{[ML_n (HL)_m]_{org} [H^+]^n}{[M^{+2}][HL]_{org}^{n+m}}$$

Le coefficient de distribution du métal est défini par:

$$D = \frac{[ML_n (HL)_m]_{org}}{[M^{+2}]_{aq}}$$

Après le remplacement de coefficient de distribution on (D) dans l'expression de constante d'équilibre et après les simplifications on obtient:

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

### A.2 Effet du pH :

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction du cuivre(II) par salicylidèneaniline dans le cyclohexane en milieu sulfate de force ionique égale à 1 a été réalisé par l'établissement de courbe  $\log D = f(\text{pH})$  à 25°C pour diverses concentration de la (HSA).

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux suivants:

**Tableau III.4:** [HSA]= 0.01 M.

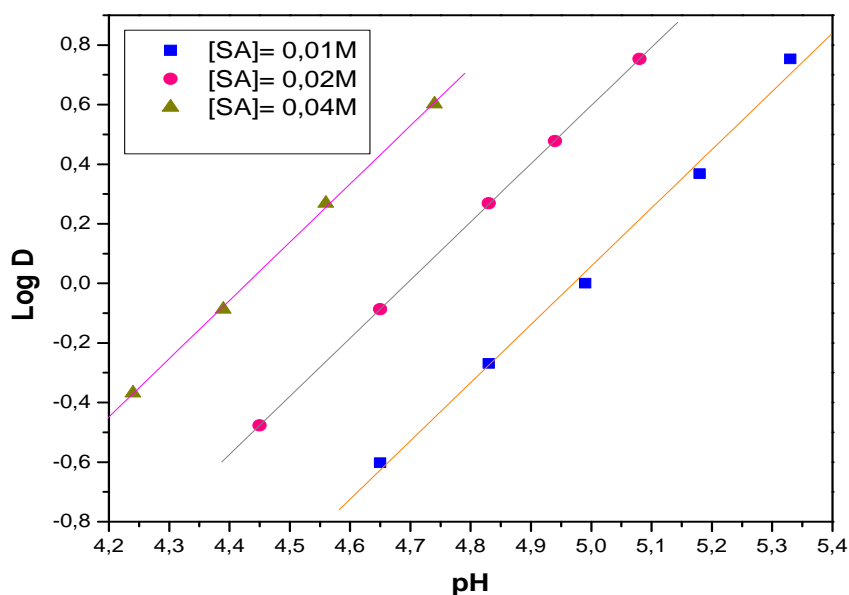
pH	4.65	4.83	4.99	5.18	5.33
log D	-0.602	-0.268	0	-0.367	0.753

**Tableau III.5:** [HSA]= 0.02 M

pH	4.45	4.65	4.83	4.94	5.08
log D	-0.477	-0.087	0.268	0.477	0.753

**Tableau III.6 :** [HSA]= 0.04 M.

pH	4.27	4.39	4.56	4.74
log D	-0.367	-0.087	0.268	0.620



**Figure III.6:** Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M par la salicylidèneaniline dans le cyclohexane à T=25°C.



On remarque que l'extraction de cuivre (II) augmente avec l'augmentation de PH et la concentration de l'extractant.

Les courbes obtenues sont des droites de pente 2, indiquent l'échange de deux protons entre l'extractant et l'ion métallique  $\text{Cu}^{2+}$  c-à-d ( $n=2$ ).

### A.3 Effet de la concentration de salicylidèneaniline :

Pour étudier l'influence de la concentration en base de Schiff (SA), nous avons suivi les variations de log D en fonction de log  $[\text{HL}]_{\text{org}}$  à pH constant de l'extraction du cuivre dans le milieu sulfate du force ionique unitaire dans le cyclohexane.

**Tableau III.7 :** pH= 4,6

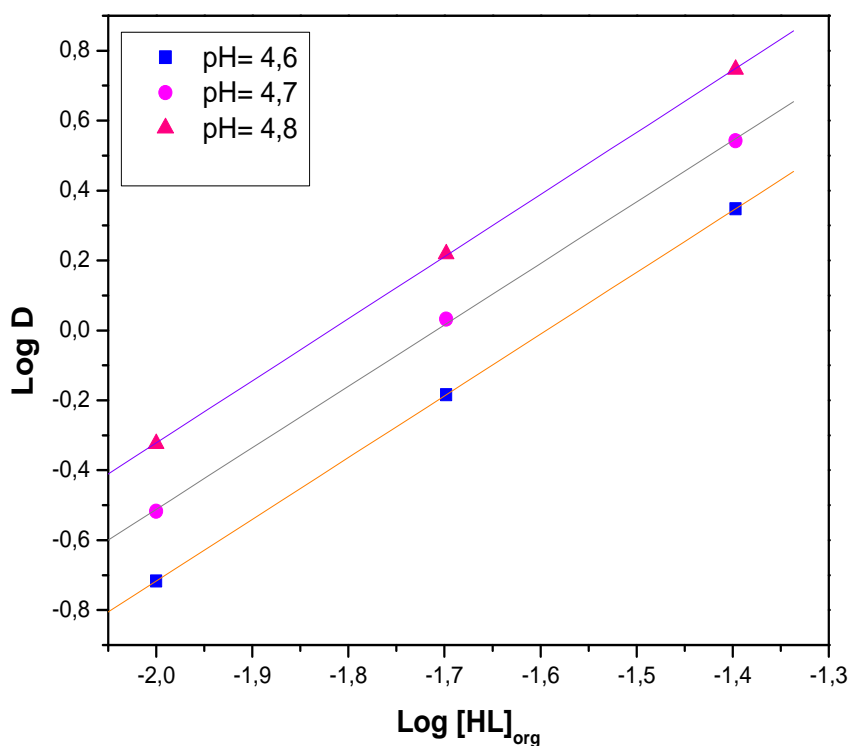
$[\text{HL}]_{\text{org}}$	0.01	0.02	0.04
$\log[\text{HL}]_{\text{org}}$	-2	-1.698	-1.397
log D	-0.717	-0.184	0.348

**Tableau III.8 :** pH= 4,7

$[\text{HL}]_{\text{org}}$	0.01	0.02	0.04
$\log[\text{HL}]_{\text{org}}$	-2	-1.698	-1.397
log D	-0.518	0.032	0.542

**Tableau III.9:** pH= 4,8

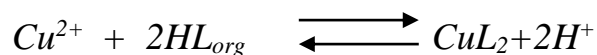
$[\text{HL}]_{\text{org}}$	0.01	0.02	0.04
$\log[\text{HL}]_{\text{org}}$	-2	-1.698	-1.397
log D	-0.324	0.219	0.747



**Figure III.7:** Extraction de cuivre (II), milieu sulfate 0.33 M, par la salicylidèneaniline dans le cyclohexane à pH constant

Les courbes obtenues (figure III.7) s'avèrent des droites de pente 2 ce qui confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation du complexe métallique.

Donc: L'extraction d'une espèce métallique  $\text{Cu}^{2+}$  par  $\text{HL}_{\text{org}}$  ( $\text{HSA}_{\text{org}}$ ) dans le cyclohexane, décrite par l'équilibre suivant:

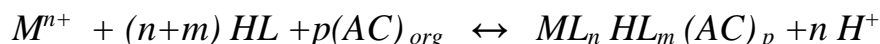


### III.3.2 Extraction du cuivre (II) par le mélange du HSA et l'acide caprique dans le cyclohexane:

#### B.1. Principe :

Afin de déterminer les types des complexes extraites, et de confirmer le nombre de molécules de l'extractant qui entrent dans la coordination du Cu(II), nous avons fait intervenir l'agent

synergique l'acide caprique. Le pouvoir complexant de cet agent dû au groupement hydroxylé(-OH) qui fixe un métal suivant l'équilibre suivant :



Qui a la constante d'équilibre :

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

Le coefficient de distribution du métal est défini par :

$$D_M = \frac{[ML_n HL_m (AC)_p]_{org}}{[M^{n+}]}$$

D'où :

$$\text{Log } D_M = \text{Log } K_{ex} + (n+m) \text{Log } [HL] + p \text{Log } [AC] + n \text{PH}$$

### B.2.L'effet de pH :

Nous avons réalisé l'extraction de Cu(II), par HSA en présence de AC en milieu sulfate (force ionique =1) à 25 °C , en faisant varier les concentrations de l'agent synergique AC comme suit : 0.01,0.02, 0.04 0.08,0.2 ,0.4 et 0.8 M.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous :

**Tableau III.10 : [AC]=0 M**

pH	5.13	5.27	5.47	5.65	4.84
log D	-0.778	-0.505	-0.124	0.124	0.628

**Tableau III.11 : [AC]=0.01 M**

pH	5.12	5.27	5.44	5.60	5.77	6.11
log D	-0.628	-0.301	-0.041	0.210	0.397	0.977

**Tableau III.12 : [AC]=0.02 M**

pH	4.83	5.01	5.17	5.31	5.48	5.63	5.80
log D	-0.977	-0.628	-0.301	-0.124	0.124	0.397	0.977

**Tableau III.13 : [AC]=0.04 M**

PH	4.76	4.95	5.10	5.25	5.39	5.57	5.79
log D	-0.977	-0.628	-0.397	-0.041	0.124	0.397	0.778

**Tableau III.14 : [AC]=0.08 M**

pH	4.72	4.87	4.99	5.14	5.27	5.40
log D	-0.778	-0.505	-0.301	-0.041	0.124	0.397

**Tableau III.115 : [AC]=0.2 M**

pH	4.53	4.65	4.77	4.91	5.06	5.21
log D	-0.778	-0.397	-0.124	0.124	0.397	0.778

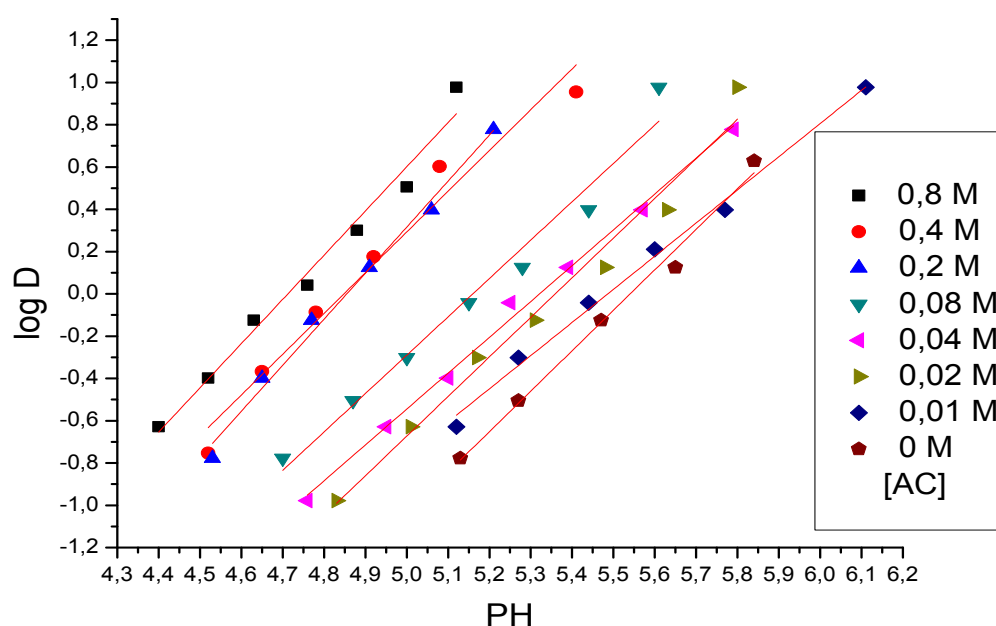
**Tableau III.16 : [AC]=0.4 M**

pH	4.51	4.65	4.78	4.92	5.08	5.41
log D	-0.753	-0.368	-0.087	0.176	0.602	0.954

**Tableau III.17 : [AC]=0.8M**

pH	4.40	4.50	4.61	4.73	4.92	5.11
log D	-0.628	-0.397	-0.124	0.041	0.301	0.977

La figure (III.8), nous représente les variations de  $\log D = f(\text{PH})$ .



**Figure III.8 :** Extraction du cuivre (II) par le mélange AC/HSA dans cyclohexane.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2. Deux protons sont donc échangés entre le cation métallique et l'extractant .

L'allure des courbes obtenues, nous permet de déduire, qu'en présence de l'agent synergique AC , l'effet synergique est observé .

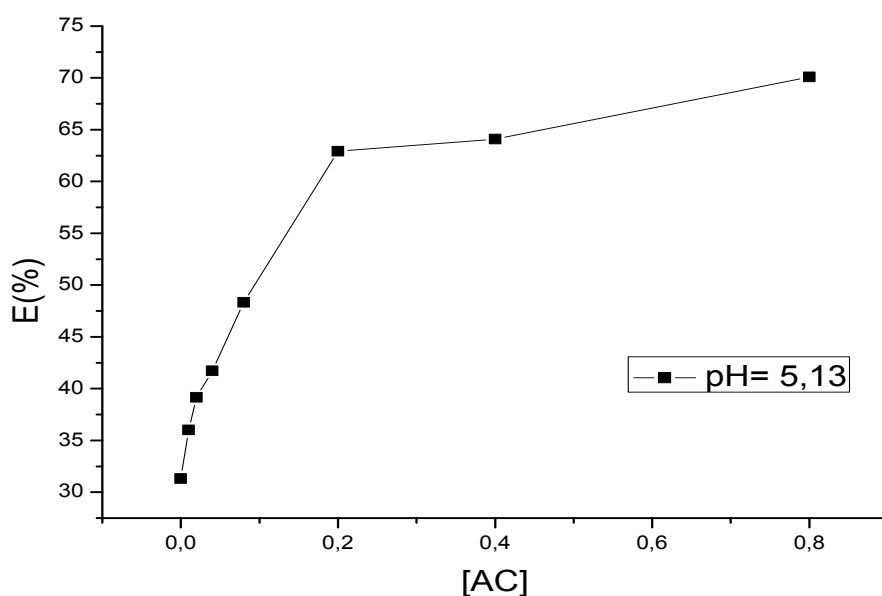
### B.3.Efficacité de l'extraction :

La variation de l'efficacité de l'extraction synergique du cuivre (II) en fonction de concentration de l'agent synergique AC à pH = 5.13 est représentée dans la figure (III.8) , ou :

$$E\% = 100 * D_M / ( D_M + 1 )$$

**Figure III.18 :** pour pH = 5.13

[AC] (M)	0	0.01	0.02	0.04	0.08	0.2	0.4	0.8
E%	31.31	36.02	39.16	41.72	48.32	62.92	64.08	70.1



**Figure III.9 :** Efficacité de l'extraction synergique .

D'après la courbe précédente, nous remarquons que l'efficacité de cette extraction est meilleure lorsque la concentration de l'agent synergique (AC) augmente.

\* L'effet synergique est observé pour toutes les concentrations .

#### B.4. L'effet de la concentration de AC:

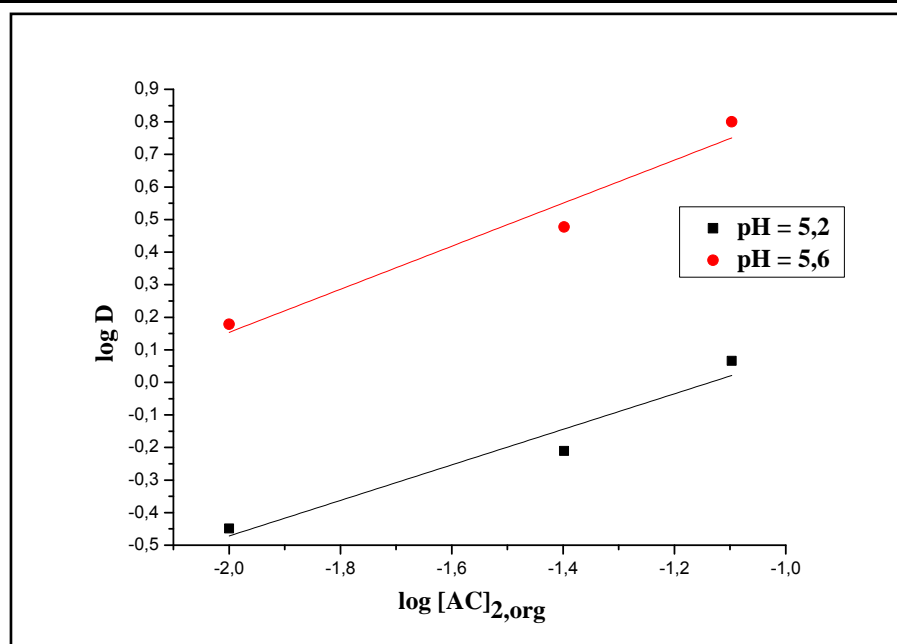
Nous avons étudié les variations de  $\log D$  en fonction de  $\log [AC]$  à  $\text{pH}= 5.2$  et  $\text{pH}= 5.6$  de cuivre (II) dans le mélange HSA/AC .Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci dessous

**Tableau III.19 :**  $\text{pH}= 5.2$

$[AC]_{2,\text{org}}$ (M)	0.005	0.01	0.02
$\log [AC]_{2,\text{org}}$	-2.301	-2	-1.69897
$\log D$	-0.449	-0.193	-0.210

**Tableau III.20 :**  $\text{pH}= 5.6$

$[AC]_{2,\text{org}}$ (M)	0.005	0.01	0.02
$\log [AC]_{2,\text{org}}$	-2.301	-2	-1.69897
$\log D$	0.178	0.459	0.477



**Figure III.10 :** Influence de la concentration en acide caprique (AC) .

Les courbes obtenues s'avèrent des droites de pente 0,4 et 0,5. Cela implique qu'une molécule de l'acide caprique est entrée dans la coordination du métal ou aucune molécule de l'agent synergique n'a entrée dans la coordination du métal .En fonction de la concentration de AC, les complexes extraits sont donc de type  $CuL_2$  et  $CuL_2 (AC)$ .

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'extraction synergique du cuivre (II) en milieu sulfate par la salicylidèneaniline (SA) dans le cyclohexane seul, puis associée avec l'agent synergique l'acide caprique (AC).

Dans un premier temps, l'étude de l'extraction du cuivre (II) par le HSA a été réalisée, en faisant varier le pH et la concentration de l'extractant, a conduit aux résultats suivants :

- L'extraction augmente avec l'élévation de la concentration de l'extractant et le pH du milieu
- En traçant la courbe  $\log D=f(\text{pH})$ , nous avons trouvé des droites des pentes égales à ou voisines de deux ( $n=2$ ), ce qui indique que deux protons sont échangés entre l'extractant et le cation métallique.
- En traçant la courbe  $\log D=f(\log [(\text{HL})_{\text{org}}])$ , nous avons trouvé des droites des pentes égales à 2, ce qui confirme la participation de deux molécules de l'extractant dans la formation du complexe organométallique  $\text{CuL}_2$ .

Puis dans un second temps, les mesures qui ont été réalisées en fonction du pH et de la concentration de l'agent synergique l'acide caprique ont conduit aux résultats suivants :

- La courbe  $\log D=f(\text{pH})$  que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant
- L'extraction du cuivre (II) par le mélange HSA/ AC dans le cyclohexane augmente avec le pH.
  - Effet synergique pour les concentrations
- En traçant la courbe  $\log D=f \log(\text{AC})$ ; nous avons trouvé une droite de pentes égales à 0,54 et 0,66 c'est-à-dire qu'une molécule de AC est entrée dans la coordination du Cu (II), et l'espèce extraite est de type  $\text{CuL}_2(\text{AC})$ . ou aucune participation de l'agent synergique dans cette coordination.



- [1] DJ. Laiadi . Extraction synergique de cuivre (II) par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique et le topo, mémoire de magister en chimie industrielle , Département de chimie industrielle, option génie chimique, université de biskra. **2008**
- [2] Y.Boukraa et T.Benabdallah , extraction liquide - liquide de quelque cations métalliques en milieu de sulfate par des bases de schiff bidentées , Département de chimie industrielle, faculté des sciences , Université d'Oran.
- [3] F.A. Cotton, G.Wilkinson, Advanced Inorganic chemistry, Fifth ed. John Wiley and sons, **1988**.
- [4] E.J.Underwood, N.F.Suttle, Copper. In: The mineral nutrition of livestock. Ed. 3, CABI Publishing, Wallingford,UK, 283-342, **1999**.
- [5] J. D. Donaldson, D.Beyersmann "Cobalt and Cobalt Compounds" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ed. Wiley-VCH, **2005**.
- [6] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, ed. Relie, **2009**.
- [7] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome , **1993**.
- [8] Y. Marcus, A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, New York, **1969**.
- [9] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, **2001**.
- [10] A. B.Idrissi, Thèse Doctorat en Sciences des Agroressources, Université Toulouse, France, 2006.
- [11] M.A. Buch, Thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris , **2001**.
- [12] J.Rydberg, M.Cox, C.Musikas, G.R.Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York, **2004**.
- [13] M. Aguilar, Graphical Treatment of Liquid-Liquid Equilibrium Data. In Developments in Solvent Extraction, Ed. Alegret, S. Ed., Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, West Sussex, UK, **1988**.
- [14] M. Taube, S. Siekierski, Nukleonika , **1961**.
- [15] T.V. Healy, Gmelin handbuch, band 21 Teil D2 n°21, Springer Verlag Berlin, p.360, **1975**.
- [16] La situation mondiale de l'alimentation et l'agriculture, **1997**... Département économique et social\_ [fao.org/documents/en](http://fao.org/documents/en)

- [17] J.B.Sirven, Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser
- [18] Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information n° 261 (2000-2001) de M. Gérard Michel et plusieurs de ses collègues déposé le 5 avril **2001**
- [19] <http://metauxlourds.e-monsite.com/pages/metaux-lourds-et-environnement.html>
- [20] [http://ipcc.ch/publications\\_and\\_data/ar4/wg1/fr/faq-7-1.html](http://ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/fr/faq-7-1.html) .
- [21] [universalis.fr/encyclopedie/pollution/3-les-principales-causes-de-pollution/](http://universalis.fr/encyclopedie/pollution/3-les-principales-causes-de-pollution/).
- [22] La gestion et l'exploitation des ressources naturelles au Gabon : vers une réorganisation spatiale des activités productives ,Coudel-Koumba, 256 | **Octobre-Décembre 2011** : Varia.
- [23] Désintensification et préservation des ressources naturelles (eau et sols), Anne Lacroix et Nicolas Beaudoin INRA, Économie et sociologie rurales, université Pierre-Mendès-France, BP 47, 38040 Grenoble.
- [24] [Perso.univ-rennes1.fr/jean-luc.le-garrec/zfiles/29.pdf](http://perso.univ-rennes1.fr/jean-luc.le-garrec/zfiles/29.pdf) .
- [25] Introduction à l'étude de la corrosion des canalisations d'eau potable en fonte grise, ing. petre bradosche, toury-lurcy, franta
- [26] Contribution a l'evaluation de la contamination par les metaux lourds, de trois especes de poissons, des sediments et des eaux. food and nutrition **2009**.
- [27] Les métaux lourds, quels risques pour la santé ?.
- [28] Métaux lourds et metalloïds.
- [29] Impact social de l'exploitation minière industrielle et artisanale, c.t. dolet nyembo mafuta  
Expert en Dév.Eco.Local / Groupe One
- [30] Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, [senat.fr/rap/100-261/100-26150.html](http://senat.fr/rap/100-261/100-26150.html).
- [31] Environmental variables regulating soil carbon dioxide efflux following clear-cutting a Pinus radiata plantation journal of geophysical research vol. 103, no. d5, pages 5695-5705, march20, **1998** .
- [32] D. Baize - Les sols développés dans la couverture des plateaux jurassiques de Bourgogne. Science du Sol n° 1.
- [33] Les métaux lourds : une pollution de long terme, [ctu-Environnement.com](http://ctu-Environnement.com) - Publié le **05/07/2010**.
- [34] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Pollution\\_de\\_l'eau](http://fr.wikipedia.org/wiki/Pollution_de_l'eau).
- [35] [http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89ment-trace\\_m%C3%A9tallique](http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89ment-trace_m%C3%A9tallique).

[36] M.D.Hurtvitz, chem.Abstr046, 8146(19158).

[37] F.S.Kamounah and S.R.salman ,spectrosc, Lett 29(4), 659(1996).

## **Résumé :**

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide-liquide du cuivre (II) par une base de Schiff type salicylidèneaniline en milieu sulfate, et cela afin de déterminer les meilleures paramètres d'extraction pour ce métal.

L'extraction du cuivre (II) par la salicylidèneaniline a été étudié en fonction du pH, de la concentration de l'extractant .

- Effet de pH : l'extraction du cuivre (II) est proportionnelle au pH du milieu aqueux.
- Effet de concentration de l'extractant : l'extraction augmente avec la concentration de l'extractant.
- L'étude de l'extraction du cuivre (II) par le mélange HSA/AC a montré que l'effet synergique est observé pour les concentrations utilisés l'hors de ce travail.

## **Mots clés:**

**Extraction liquide- liquide; synergie; Salicylidèneaniline; cuivre (II) ; l'acide caprique.**