

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

**Option : Génie de l'environnement**

*Effet du diluant sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) par  
l'acide octanoïque*

Présenté par : Zerroug louiza

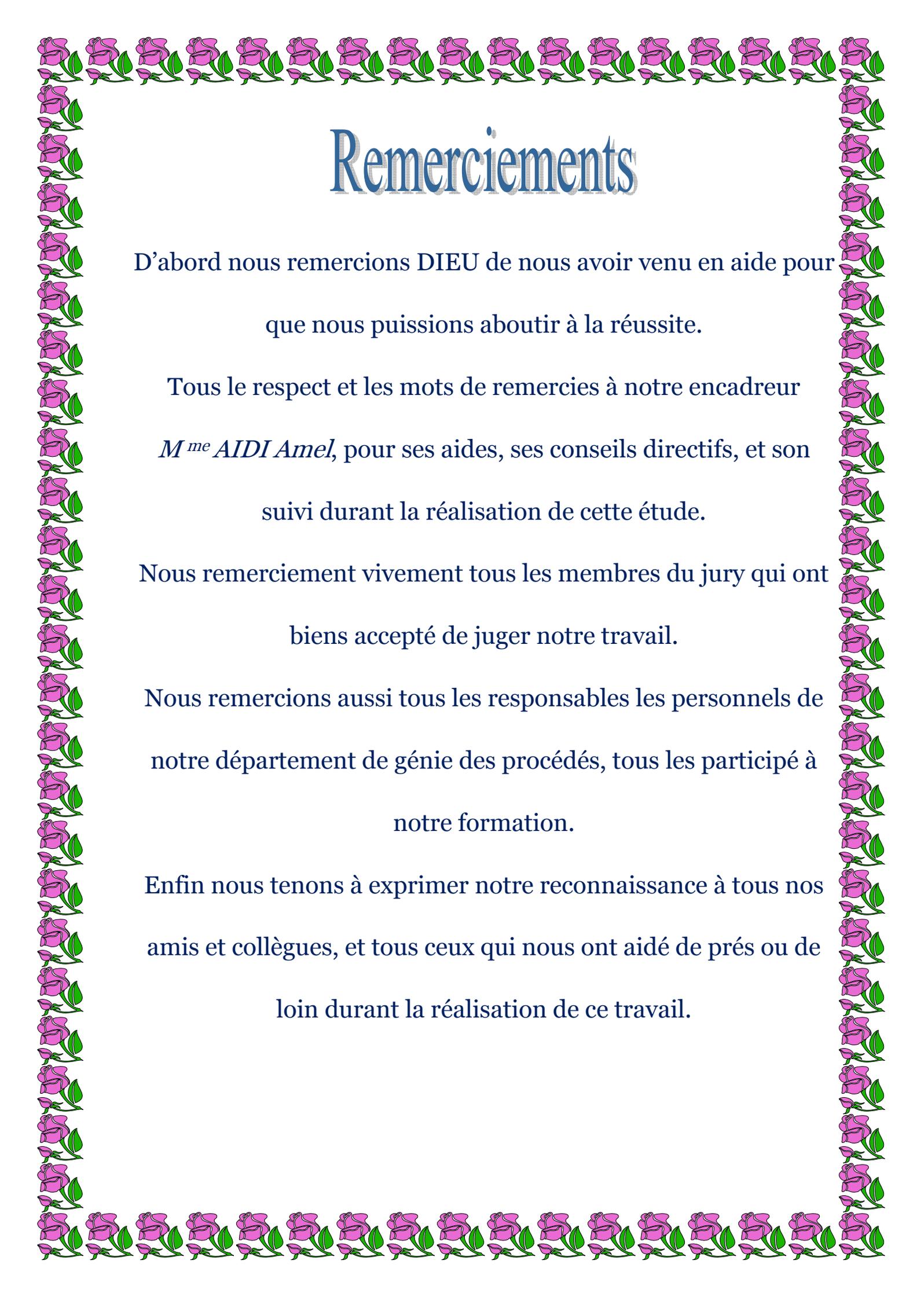
**Devant le jury composé de :**

**Président : Dr ADJEL Fatima**

**Encadreur : Dr AIDI Amel**

**Examineur : Dr GHEBGHOUB Fatima**

**Promotion Juin 2015**



# Remerciements

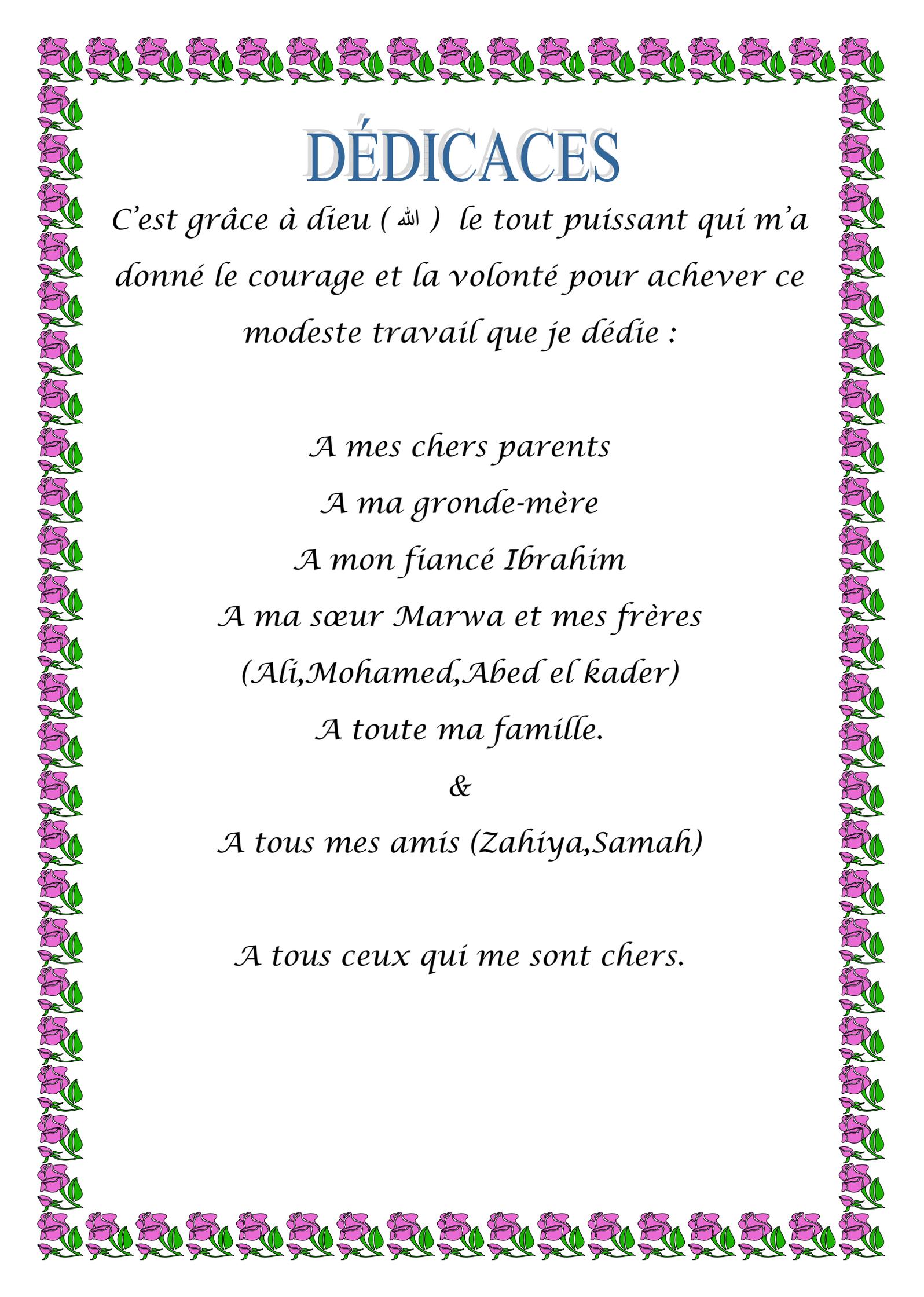
D'abord nous remercions DIEU de nous avoir venu en aide pour  
que nous puissions aboutir à la réussite.

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

Nous remercier 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.



# DÉDICACES

*C'est grâce à dieu ( الله ) le tout puissant qui m'a  
donné le courage et la volonté pour achever ce  
modeste travail que je dédie :*

*A mes chers parents*

*A ma gronde-mère*

*A mon fiancé Ibrahim*

*A ma sœur Marwa et mes frères*

*(Ali, Mohamed, Abed el kader)*

*A toute ma famille.*

*&*

*A tous mes amis (Zahiya, Samah)*

*A tous ceux qui me sont chers.*

# ***SOMMAIRE***

# SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 1

## CHAPITRE I

### Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux

I-Introduction	3
I.1 Définitions	3
a) Extraction	3
b) Extractant	3
c) Diluant	3
<b>I.2. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE</b>	<b>4</b>
<b>I.2.1 Classification des différents systèmes d'extraction</b>	<b>4</b>
a) Extraction par solvatation	4
b) Extraction par échange de cation	5
c) Extraction par chélation	6
d) Extraction par échange d'anions	7
I.2.2 Choix des solvants et leur classification	7
I.2.2.1 Choix du solvant	7
<b>I.2.2.2 Classification des solvants selon leur composition</b>	<b>8</b>
a) Les solvants inorganiques	8
b) Les solvants organiques	8
<b>I.3 EFFET DE LA FORCE IONIQUE</b>	<b>9</b>
<b>I.4 LES DILUANTS ET LEUR ROLE</b>	<b>9</b>
<b>I.5 APPLICATION INDUSTRIELLES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE</b>	<b>10</b>

a) Applications en chimie minérale	10
b) Applications en chimie organique	10
<b>I.6 AVANTAGE ET DESAVANTAGE DE L'EXTRACTION</b>	<b>11</b>
<b>LIQUIDE-LIQUIDE</b>	
I.6.1 Les avantages de l'extraction liquide-liquide	11
I.6.2 Désavantages des extractions liquides-liquide	11
<b>I.7 LES METAUX LOURDS</b>	<b>11</b>
I.7.1 Définition	12
I.7.2 Toxicité des métaux lourds	14
I.7.2.1 Généralités	14
I.7.2.2 Toxicité des métaux lourds sur les êtres vivants	14
I.7.3 Le cuivre	15
I.7.3.1 Propriétés physico-chimiques du cuivre	15
I.7.3.2 Propriétés biologiques	15
I.7.3.3 Utilisation	15
I.7.3.4 Sources naturelles et anthropiques	16
I.7.3.5 Comportement dans l'eau	16
I.7.3.6 Devenir dans l'organisme	17
<b>I.8 CONCLUSION</b>	<b>18</b>

## CHAPITRE II

### Les éléments bibliographiques

<b>II.1 INTRODUCTION</b>	<b>19</b>
L'éléments bibliographiques	19
<b>II.2 CONCLUSION</b>	<b>28</b>

## CHAPITRE III

### **Etude de l'extraction liquide-liquide du cuivre (II) par l'acide octanoïque**

<b>III.1. PARTIE EXPERIMENTALLE</b>	<b>29</b>
III.1.1. Généralité sur le cuivre	29
III.1.2. Caractéristique de l'acide octanoïque AOCou (HL)	30
III.1.3. Techniques et appareillages utilisés	31
III.1.4. Les produits utilisés	32
III.1.5. Extraction et procédure analytique	32
<b>III.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	<b>32</b>
III.2.1. Extraction du cuivre(II) par l'acide octanoïque dans le cyclohexane	33
III.2.1.1. Effet du pH	33
III.2.1.2. Effet de la concentration de l'extractant	34
III.2.2. Extraction du cuivre (II) par l'acide octanoïque dans chloroforme	36
III.2.2.1. Effet du pH	36
III.2.2.2. Effet de la concentration de l'extractant	37
III.2.3. Extraction du cuivre (II) par l'acide octanoïque dans le toluène.	39
III.2.3.1. Effet du pH	39
III.2.3.2. Effet de la concentration de l'extractant	40
III.2.3.3. Effet du diluant	41
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>44</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>45</b>

# ***LISTE DES FIGURES***

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1:</b>	Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime	22
<b>Figure 2:</b>	Isomères syn et anti de l'oxime	22
<b>Figure 3:</b>	Shéma Structure et formule semi développée d'acide octanoïque	30
<b>Figure 4:</b>	spectrophotomètre PYE UNICAM SP6-350	31
<b>Figure 5:</b>	Montage de l'extraction liquide-liquide	31
<b>Figure 6:</b>	Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le cyclohexane à T=25°C.	34
<b>Figure 7:</b>	Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le cyclohexane à pH constant.	35
<b>Figure 8:</b>	Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le chloroforme à T=25°C	37
<b>Figure 9:</b>	Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le chloroforme à pH constant.	38
<b>Figure 10:</b>	Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le toluène à T=25°C..	40

## LISTE DES FIGURES

- Figure 11:** Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, 41  
par l'acide octanoïque dans le toluène à pH constant
- Figure 12:** Extraction de cuivre(II) en milieu sulfate 0.33 M 42  
par l'acide octanoïque 0.01M dans différents solvants

# ***LISTE DES TABLEAUX***

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1:</b>	Classification périodique des éléments	14
<b>Tableau 2:</b>	Valeurs de $\log K_{ex}$ du zinc(II), du cadmium(II) et du cuivre(II) dans différents diluants.	25
<b>Tableau 3:</b>	Paramètres thermodynamiques d'extraction du $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Co^{2+}$ , et $Ni^{2+}$ par H2MEHP dans l'o-xylène.	26
<b>Tableau 4:</b>	Paramètres thermodynamiques d'extraction du cuivre(II), par CYANEX 302 dans le kérosène à partir des différents milieux aqueux.	27
<b>Tableau 5:</b>	Propriétés physico-chimique cuivre	29
<b>Tableau 6:</b>	Propriétés physico-chimique AOC	30
<b>Tableau 7:</b>	Effet du pH [AOC] = 0.01M	33
<b>Tableau 8:</b>	Effet du pH [AOC] = 0.02M	33
<b>Tableau 9:</b>	Effet du pH [AOC] = 0.04M	34
<b>Tableau10:</b>	Effet de la concentration de l'extractant Pour pH = 5.7	35
<b>Tableau11:</b>	Effet de la concentration de l'extractant pour pH = 5.8	35
<b>Tableau12:</b>	Effet du pH [AOC] = 0.01M	36

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau13:</b> Effet du pH [AOC] = 0.02M	36
<b>Tableau14:</b> Effet du pH [AOC] = 0.04M	36
<b>Tableau15:</b> Effet de la concentration de l'extractant Pour pH = 5.7	37
<b>Tableau16:</b> Effet de la concentration de l'extractant Pour pH = 5.8	38
<b>Tableau17:</b> Effet du pH [AOC] = 0.01M	39
<b>Tableau18:</b> Effet du pH [AOC] = 0.02M	39
<b>Tableau19:</b> Effet du pH [AOC] = 0.04M	39
<b>Tableau20:</b> Effet de la concentration de l'extractant Pour pH = 5.7	40
<b>Tableau21:</b> Effet de la concentration de l'extractant Pour pH = 5.	40
<b>Tableau22:</b> Valeurs de log $K_{ex}$ d'extraction du cuivre(II) pour 0.01 M de AOC en milieu sulfate 0.33 M à 25°C.	42

# ***INTRODUCTION GENERALE***

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation qui demeure la plus fortement utilisée, recouvrant ainsi un champ d'applications industrielles et analytiques très importants, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, la récupération et la concentration d'éléments métalliques. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

Cette méthode est particulièrement bien connue d'être l'une des techniques prometteuses pour séparer et concentrer les éléments des ions métalliques à partir de la solution aqueuse. Depuis les premières applications de l'extraction liquide-liquide dans l'industrie nucléaire (séparation, récupération et purification d'éléments radioactifs remontant aux années 40, elle est maintenant largement utilisée aussi bien dans les laboratoires de chimie analytique que pour les industries pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques. La flexibilité et les possibilités de la technique ont permis d'étendre l'extraction liquide-liquide aux traitements hydro métallurgiques des minerais et à la détoxification des effluents solides ou liquides. En réalité, quelques développements majeurs ont été menés aux besoins de la prévention contre la pollution (déchets nucléaires, métaux lourds toxiques) et comprend l'utilisation d'une grande variété d'agents extractants organiques sophistiqués et hautement sélectives. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques.

Tout au long du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques.

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'extraction du cuivre(II), en milieu sulfate par l'acide octanoïque. Le but consiste à déterminer pour ce métal les principaux paramètres d'extraction.

La détermination et l'amélioration de ces paramètres se feront par la variation du pH, de la concentration de l'extractant, la variation de la nature du diluant. Sur la base de ces données, la présentation de notre travail est scindée en trois chapitres principaux.

Le premier chapitre, concerne les généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

Le deuxième chapitre, comprend les éléments bibliographiques.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide octanoïque en fonction des paramètres pH, concentration de l'extractant et la variation de la nature du diluant.

Nous terminons enfin cette présente mémoire par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

# CHAPITRE I

## *Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux*

## I. INTRODUCTION

Les méthodes d'extraction sont parmi les plus utilisées en analyse immédiate. Elles sont utilisées depuis de nombreuses années à des fins de la récupération, séparation et purification d'un composé en utilisant les différences de solubilités mutuelles de certains liquides au laboratoire et dans les domaines de l'industrie chimique, pharmaceutique et nucléaire. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement. D'autre part elle nécessite une dépense d'énergie moins importante.

### I.1 DEFINITIONS

#### a) Extraction:

l'extraction liquide-liquide des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métallique (solutés), jouant sur leur distribution inégale entre deux phases liquides non miscibles.

#### b) Extractant :

c'est un composé qui possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique [1].

#### c) Diluant :

c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions des ions métalliques que par ces propriétés physiques conformément à la règle de Taube [2]. Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extraction, minimise et stabilise la formation d'émulsions [3]. Le diluant peut aussi changer la nature de l'extraction. Comme exemple, les acides organophosphorés sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane,...), aromatiques (benzène, toluène,...) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène...).

## I.2 PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide  $L_0$  vers un autre liquide non miscible  $S_0$  (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichit en soluté et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R).

La solution initiale  $L_0$  et le solvant pur  $S_0$  sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur.

La durée d'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté de la phase aqueuse vers la phase organique pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de la décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles.

### I.2.1 Classification des différents systèmes d'extraction

Il est basé sur la nature des interactions entre les espèces métalliques extraites et les extractants. On distingue principalement quatre types d'extraction :

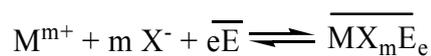
- Extraction par solvation.
- Extraction par échange de cations.
- Extraction par chélation.
- Extraction par échange d'anions .

#### a) Extraction par solvation

L'extractant agit par son pouvoir donneur. Il s'agit d'une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métallique neutres dans la phase aqueuse .

L'espèce extraite se trouve solvate sous une forme moléculaire électriquement neutre.

Dans le cas d'extractant E, d'un cation métallique  $M^{m+}$  et d'un anion  $X^-$ , l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



dont la constante est:

$$K_{ex} = \frac{[\overline{MX_mE_e}]}{[M^{m+}][X^-]^m[\bar{E}]^e} \quad (1)$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit:

$$D_M = \frac{[\overline{MX_mE_e}]}{[M^{m+}]} = K_{ex} [X^-]^m [\bar{E}]^e \quad (2)$$

Donc:

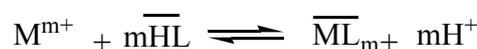
$$\text{Log}D_M = \text{Log}K_{ex} + m\text{Log}[X^-] + e\text{Log}[\bar{E}] \quad (3)$$

L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre .

### b) Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organo-solubles. Ce sont essentiellement des acides carboxyliques et de acides phosphoriques. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse .

Cette réaction est régie par l'équilibre suivant:



De constante d'équilibre:

$$K_{ex} = \frac{[\overline{ML_m}][H^+]^m}{[M^{m+}][\bar{HL}]^m} \quad (4)$$

Et de coefficient de distribution:

$$D = \frac{[\overline{ML}_m]}{[M^{m+}]} \quad (5)$$

D'où la relation:

$$\text{Log}D = \text{Log}K + mpH + m\text{Log}[\overline{HL}] \quad (6)$$

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

L'extraction est favorisée par un pH élevé tandis que la des extraction s'effectue avec des solutions suffisamment acides [4].

Le facteur de séparation  $\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N}$  de deux cations métalliques  $M^{m+}$  et  $N^{n+}$  obéit à la relation:

$$\text{Log} \alpha_{MN} = \text{Log} \frac{D_M}{D_N} = \text{Log} \frac{K_M}{K_N} + (m-n)pH + (m-n)\text{Log}[\overline{HL}] \quad (7)$$

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 constantes K d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait .

### c) Extraction par chélation

La molécule d'extraction se comporte ici à la fois comme échangeur de cation et comme solvant, elle possède donc une fonction acide et un groupement donneur.

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 .

L'extraction sera particulièrement facilitée si la charge et la coordinence du métal sont simultanément neutralisées et saturées

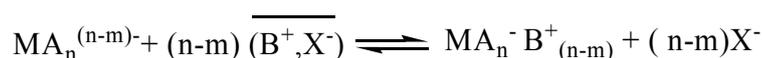
#### d) Extraction par échange d'anions

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



Avec:  $n > m$

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.2.2 Choix des solvants et leur classification

### I.2.2.1 Choix du solvant

En général, la phase d'alimentation initiale est imposée, et les possibilités se limitent au choix du solvant possédant si possible les propriétés suivantes[5]:

- une capacité d'extraction importante avec un rapport de distribution compris entre 5 et 50.
- une grande sélectivité vis-à-vis des solutés indésirables caractérisée par les *facteurs de séparation*.
- une solubilité négligeable dans le raffinat.
- une bonne stabilité chimique lors des opérations requises.
- des caractéristiques physiques telles que les temps de séparation de phase et dispersion soient acceptables : viscosité, tension superficielle, masse volumique.
- un impact minimal vis-à-vis de l'environnement, de la sécurité et de la tenue des matériaux.

Un solvant satisfaisant à ces conditions faisant souvent défaut, c'est le meilleur compromis qui est retenu. Il est également possible de recourir à des mélanges comme l'addition d'un diluant modifiant les propriétés physiques comme l'abaissement de la viscosité et de la masse volumique de la phase solvant.

### I.2.2.2 Classification des solvants selon leur composition [6]

#### a) Les solvants inorganiques

Ce sont des solvants ne contenant pas de carbone. L'eau, les solutions aqueuses contenant des additives (tensioactifs, solution tampon...) et l'acide sulfurique concentré sont les solvants inorganiques les plus connus.

#### b) Les solvants organiques

Ce sont des solvants contenant du carbone. Ils sont classés en trois familles:

##### ➤ Les solvants hydrocarbure

- Les hydrocarbures aliphatiques : alcanes, alcènes
- Les hydrocarbures aromatiques : benzène (on utilise plutôt le toluène à la place aujourd'hui), toluène, xylène

##### ➤ Les solvants oxygénés

- Les alcools : éthanol, méthanol
- Les cétones : acétone
- Les acides : acide acétique
- Les esters : acétate d'éthyle
- Les éthers : éther... mais aussi les éthers de glycol
- Les autres solvants oxygénés : DMF, DMSO et HMPT

##### ➤ Les solvants halogénés

Les hydrocarbures halogénés (fluorés, chlorés, bromés ou iodés) : perchloroéthylène, trichloréthylène, dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorométhane (nocifs pour la couche d'ozone).

### I.3 EFFET DE LA FORCE IONIQUE

Il est connu dans 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 [7].

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

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

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

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

### I.4 LES DILUANTS ET LEUR ROLE [8-9]

L'extractant est dissous dans un hydrocarbure de haute inertie chimique, peu inflammable et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de l'extractant à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions.

Parmi la caractéristique généralement souhaitable d'un diluant, on peut citer :

- Le bon pouvoir solvatant vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits.
- La densité éloignée de celle de la phase aqueuse.
- La faible viscosité.
- La tension interfaciale avec l'eau suffisamment élevée pour faciliter la décantation.
- La faible volatilité.
- Le point éclair élevé.

## I.5 APPLICATION INDUSTRIELLES DE L'EXTRACTION de LIQUIDE-LIQUIDE [10]

Bon nombre d'applications industrielles, en chimie minérale et en chimie organique, sont décrites en détail dans de nombreux ouvrages généraux.

### a) Applications en chimie minérale [10]

L'essor industriel des procédés d'extraction par solvant en chimie minérale a pour origine les besoins de l'industrie nucléaire en sels de grande pureté. La première unité américaine de raffinage de l'uranium, en 1942, a utilisé l'éther éthylique, remplacé ensuite par la méthylisobutylcétone (MIBC) et enfin par le TBP. D'autres installations ont réalisé la séparation et la purification du plutonium et de l'uranium à partir des combustibles irradiés (procédé Purex) et la préparation de matériaux annexes (séparations zirconium-hafnium et niobium-tantale).

En 1956, la première usine de concentration d'uranium, à partir de liqueurs sulfuriques de lixiviation des minerais, a été mise en service. Une vingtaine d'usines construites entre 1956 et 1960 ont mis en oeuvre les nouveaux complexants (alkylphosphates et amines) étudiés pour l'industrie nucléaire : procédés Amex, Dapex, Bufflex et Purlex.

### b) Applications en chimie organique [10]

En chimie organique, l'extraction liquide-liquide a trouvé des applications nombreuses et importantes, tant du point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries agroalimentaires et pharmaceutiques, récupération de polluants dans les effluents):

- séparation des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques (plus de 100 unités industrielles);
- raffinage des huiles de graissage;
- séparation de l'acide acétique des acides obtenus par oxydation catalytique de coupes pétrolières;
- séparation des isomères du xylène;
- récupération des antibiotiques dans les liqueurs de fermentation;
- production de vitamines ou d'alcaloïdes;
- traitement d'effluents : récupération de phénol ou de colorants azoïques par exemple.

## I.6 AVANTAGE ET DESAVANTAGE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE [11]

### I.6.1 Les avantages de l'extraction liquide-liquide

- **Grande capacité** de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple : séparation paraffiniques/aromatique dans l'industrie pétrolière.
- **Sélectivité**, en particulier quand d'autres procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie) ; par exemple, cas de production de pyridine anhydre.
- **Des produits thermosensibles** peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple, production de vitamines)
  
- **Cas de produits lourds et très dilués**, et en particulier pour des solutions aqueuses ; dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple d'élimination du phénol dans des effluents aqueux.

### I.6.2 Désavantages des extractions liquides-liquide

- nécessité de grands volumes de solvants.
- le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau difficile à automatiser.

## I.7 LES METAUX LOURDS [12]

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Les organes cibles des métaux lourds sont variés: les ions métalliques se fixent sur les globules rouges (Pb, Cd, Hg, Cu...). Les métaux s'accumulent dans le foie et les reins (organes très vascularisés), les dents et les os accumulent le plomb. D'autre part, les métaux solubles dans les lipides comme le plomb tétraéthyle ou le méthylmercure peuvent pénétrer

dans le système nerveux central. Le danger est encore plus grand pour les enfants car chez eux la barrière (intoxication au plomb possible). Par diffusion passive et grâce à leur solubilité dans les lipides, le cadmium, le plomb, le nickel, le méthyl-mercure, traversent le placenta et peuvent s'y concentrer.

Il a donc été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. Il existe aussi des teneurs limites des effluents en métaux lourds comme nous le verrons dans la partie sur la réglementation.

Les origines anthropiques des métaux sont diverses, on peut citer notamment l'industrie du traitement de surface (source : "l'eau et les ateliers de traitement de surfaces" par M. Joy de la société d'études et de recherches en traitements de surfaces).

L'industrie du traitement de surface (galvanoplastie, peintures...) est une source de pollution par les métaux lourds particulièrement importante. La part la plus importante de pollution industrielle apportée par cette activité est celle par les métaux (36 %). Les industries doivent rendre au milieu une eau non toxique, respectant des valeurs seuils en constituants.

Pour que les normes soient respectées il est nécessaire de faire des mesures. Les DRIRE ont encouragé la mise en place de mesures d'autocontrôle, il faut donc que les industriels soient équipés pour cela : l'utilisation de spectromètres est alors recommandable car ils sont faciles d'emploi et donnent des résultats fiables. Mesure des métaux lourds .

Les métaux lourds sont aussi issus des combustions car on les trouve, à l'état de traces, dans le charbon . Ils se retrouvent dans les cendres et dans les cheminées.

### **I.7.1 Définition [13]**

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ( $Z=11$ ),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ( $C_6H_5N$ ).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure

(Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn). Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme.

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité...) au métal étudié. En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple :  $Pb^{2+}$ ), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences) mais aussi sous forme de complexes (exemple : le salicylate de plomb, provenant de la complexation du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélates (exemple : complexe de plomb-EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soient les transformations qu'elles subissent lors de leur cheminement dans l'environnement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité. L'étude de toutes ces formes de métaux lourds constitue une discipline à part entière, connue actuellement sous le terme d'étude de la spéciation des métaux lourds.

Nous exposerons successivement les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement, ainsi que les impacts observés ou supposés chez l'homme .

Tableau 1 : Classification périodique des éléments [14]

Bloc s												Bloc p					
H		<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> <b>Métaux lourds de densité &gt; 5</b>															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

## I.7.2 Toxicité des métaux lourds

### I.7.2.1 Généralités

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité.
- leur toxicité à faible concentration.
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [15].

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe.

L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des ligands. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal [16].

### **I.7.2 .2 Toxicité des métaux lourds sur les êtres vivants**

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion ou par inhalation. Le tableau 1 donne les informations sur les sources de pollution et de toxicité de quelques métaux sur les êtres vivants .

## **I.7.3 Le cuivre [17]**

### **I.7.3.1 Propriétés physico-chimiques du cuivre**

C'est un métal de couleur rougeâtre, de symbole Cu et numéro atomique 29 il possède une haute conductivité thermique et électrique (à température ambiante, le seul métal pur ayant une meilleure conductivité électrique est l'argent).

Moyennement abondant dans la croûte terrestre, le cuivre est inégalement réparti à la surface du globe et la plupart des gisements sont situés dans l'hémisphère sud.

### **I.7.3.2 Propriétés biologiques**

A très faible dose, Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal, impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un co-facteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure (OMS ICPS, 1998).

Il a une importance capitale dans l'entretien des processus biologiques. Chez les mollusques, le sang renferme un pigment respiratoire à base de cuivre, l'hémocyanine.

### **I.7.3.3 Utilisation**

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et de sa conductibilité électrique et thermique.

A l'état métal, le cuivre est principalement employé en électricité, en métallurgie pour la composition d'alliage.

Sous forme de sels cuivreux ou cuivrique, on l'utilise dans l'industrie, en agriculture ou enfin en pharmaceutique dans le domaine industriel, le cuivre peut servir de catalyseur, comme stabilisant chimique ou en électrolyse, il peut entrer dans la composition de pigments, sert en photographie, enfin, il peut être un agent antirouille ou de préservation du bois. En agriculture, le cuivre entre dans la composition de produits tel que les fongicides ou insecticides avec par exemple la bouillie bordelaise utilisée pour le traitement des vignes. Enfin il peut être utilisé comme antiseptique externe.

#### **I.7.3.4 Sources naturelles et anthropiques [18]**

Le cuivre est présent dans l'environnement de manière ubiquiste. Sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 mg.kg. Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Les principales sources anthropiques sont l'industrie du cuivre et des métaux en général, l'industrie du bois, l'incinération des ordures ménagères, la combustion du charbon, d'huile et d'essence et la fabrication de fertilisants (phosphate).

Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau (68%), de la contamination par le sulfate de cuivre (13%) et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du cuivre, même après traitement.

L'utilisation de l'oxyde cuivreux  $\text{CuO}$  comme matière active des peintures antisalissures marines constitue une source importante d'introduction dans les zones portuaires.

#### **I.7.3.5 Comportement dans l'eau**

Dans le milieu aquatique le cuivre existe sous forme particulaire, colloïdale et dissoute. L'oxyde cuivreux est insoluble ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) dans l'eau [19]

En revanche, le cuivre est légèrement soluble dans l'acide dilué et lentement soluble dans l'eau ammoniacale. Les formes  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  $\text{CuCl}_2$  sont solubles dans l'eau.[20].

Il a tendance à former des complexes avec des bases fortes telles que carbonates, nitrates, sulfates, chlorures. Le cuivre est introduit sous forme particulaire dans les océans. Etant rapidement adsorbé sur les sédiments riches en ligands, tels qu'hydroxydes de fer et de

manganèse, les niveaux de présence peuvent atteindre des valeurs très élevées dans les zones sous influence des apports.

### **I.7.3.6 Devenir dans l'organisme**

#### **a) Absorption**

Le cuivre d'origine alimentaire est absorbé au niveau de l'estomac et l'intestin, la captation du cuivre se fait après sa complexation sur les acides aminés . [18]

#### **b) Distribution**

Le cuivre est stocké principalement dans le foie avec des concentrations allant de 10 à 50 ppm poids sec en générale (exception faite des ruminants et de certains poissons dont les concentrations hépatiques en cuivre varient de 100 à 400 ppm poids sec) [21].

#### **c) Excrétion**

La principale voie d'élimination du cuivre est la bile, l'élimination urinaire étant faible.

La toxicité vis-à-vis des organismes marins dépend de la forme chimique du cuivre et de son état d'oxydation. Les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, dureté) agissent sur le degré de dissociation entre les formes métalliques et ioniques. Le cuivre complexé est moins toxique que le cuivre à l'état ionique.[18]

## I.8 CONCLUSION

De nombreuses méthodes et technique de dépollution sont développées au cours de ces dernières années .parmi ces technique ,il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique ,la floculation ,l'échange d'ions ,l'adsorption ,l'extraction ....etc.

En conclusion, l'extraction par un solvant présente de nombreux avantages qui rendent son utilisation très générale.

C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à de très nombreuses substances.

En outre, ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement de quantités importantes de substances que pour celui de traces infimes.

La séparation désirée peut, de plus, être rendue plus sélective en ajustant un certain nombre de paramètres chimiques tels que le solvant d'extraction, le pH ou en favorisant la formation de chélates, de paires d'ions, etc.

## **CHAPITRE II**

### ***Les éléments bibliographiques***

## II ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

### II.1 INTRODUCTION

Au cours du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques. La littérature, particulièrement prolifique dans ce domaine, comporte un nombre considérable de publications, de mises au point et d'ouvrages.

- ❖ Les acides carboxyliques (RCOOH) peuvent extraire les ions métalliques par échange cationique grâce à leur fonction acide, mais aussi par solvatation en impliquant le doublet libre de la fonction C=O.

L'étude de l'extraction liquide-liquide des cations métalliques par différents acides carboxyliques a été évoquée par de nombreux auteurs [22,23].

J. L. Rocca et M. Porthault [24] ont étudié l'extraction liquide-liquide de Cu(II) par l'oxyde de (carboxy-2-éthyl)diphénylphosphine en solution dans le chloroforme. Pour des concentrations en phase organique de  $4 \cdot 10^{-6} \text{M}$  à  $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ , le cuivre(II) se trouve sous une forme  $(\text{CuA}_2 \cdot \text{HA})_2$ . La constante d'extraction est  $\log K = -8.2 \pm 0.2$ .

J.S. Preston [25] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique10, 2-bromodécanoïque et di-isopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un  $\text{pH}_{1/2}$  de 4,49. Avec d'autres composés, le  $\text{pH}_{1/2}$  est supérieur à 5,26 et atteint 6,34 dans le cas de l'acide versatique.

Une étude de la sélectivité d'extraction des métaux divalents à partir de milieu sulfate par un mélange d'acides versatique10 et 4-(5-nonyl) pyridine a été réalisée. L'ordre d'extraction est le suivant:  $\text{Cu} (\text{pH}_{1/2} = 3.16) > \text{Ni} (\text{pH}_{1/2} = 4.73) > \text{Zn} (\text{pH}_{1/2} = 4.94) > \text{Co} (\text{pH}_{1/2} = 5.41) > \text{Fe} (\text{pH}_{1/2} = 5.65) > \text{Mn} (\text{pH}_{1/2} = 6.45) > \text{Ca} (\text{pH}_{1/2} = 7.96) > \text{Mg} (\text{pH}_{1/2} = 8.43)$  [26].

S. Przeszlakowski et coll. [27] sont intéressés à l'extraction du cobalt, du zinc, du cuivre, du fer et du nickel en milieu ammoniacal ( $\text{NH}_4\text{SO}_4$ ) avec Hostarex. Ces auteurs ont montré que le fer(II) était le mieux extrait pour un  $\text{pH}_{1/2}$  de 1,55, suivi du cobalt(II) pour un  $\text{pH}_{1/2}$  de 4,0. Le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) ont approximativement le même  $\text{pH}_{1/2}$  d'extraction ( $\text{pH}_{1/2} = 6,6$ ). A partir d'un pH de 8, l'extraction diminue fortement, en raison de l'apparition de complexes ammoniacaux non extractibles.

❖ Les acides organophosphorés soufrés et organophosphorés oxygénés sont utilisés à l'échelle industrielle dans l'extraction des radioéléments des métaux lourds, et des terres rares. Grâce à leurs bonnes propriétés physico-chimiques, ces agents extractants se classent parmi les plus performants dans les procédés de traitement des minerais [28-29].

K. Tait Brian [30] a étudié en 1993 l'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) par les Cyanex 301 [di-(2,4,4-tri-méthylpentyl) thiophosphinique] et les Cyanex 302 [di-2,4,4-tri-méthylpentyl monothiophosphinique] dans le toluène en présence de sulfate d'ammonium. Il a montré que le Cyanex 301 est l'extractant le plus puissant vis-à-vis du nickel et du cobalt.

L'étude de l'extraction liquide-liquide du nickel(II) par di-(2-ethylhexyl) phosphonique a été faite par de nombreux auteurs [31,32]. Ils ont constaté que la stoechiométrie des complexes extraits a été déterminée suivant la concentration de l'extractant.

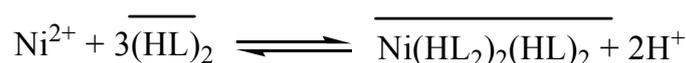
Si la concentration de l'extractant entre:

\* 0.25 mol.L<sup>-1</sup> et 0.30 mol.L<sup>-1</sup>, n = 2;

\* 0.38 mol.L<sup>-1</sup> et 1,00 mol.L<sup>-1</sup>, n = 3;

\* 1.00 mol.L<sup>-1</sup> et 2.00 mol.L<sup>-1</sup>, n = 4.

Pour n=3 l'équilibre est donné par la forme suivante:



En 1988, G.P. Giganov et coll. [33] 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 montré 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.

En 1970, le laboratoire ORNL (Oak Ridge National Laboratory), a développé un procédé de récupération de l'uranium à partir du mélange D2EHPA-TOPO.

Ce même procédé s'est développé rapidement et a vu son application s'accroître davantage durant les années 1980 [34-35].

R. Govind et N. Itoh [36] sont intéressés à l'extraction du nickel(II) (0.5M) par bis(2-ethylhexyl) phosphorique (HR) dans le kérosène à partir du milieu sulfate à 25°C. La stœchiométrie de l'espèce organométallique extraite a été déterminée par la méthode des pentes, il s'agit d'un mélange de deux types de complexes NiR<sub>2</sub>(HR)<sub>3</sub> et NiR<sub>2</sub>(HR)<sub>4</sub>.

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

$$D = \frac{[\text{NiR}_2(\text{HR})_3] + [\text{NiR}_2(\text{HR})_4]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

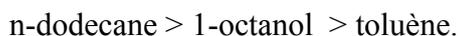
Les études ont montré que le D2EHPA dans les solvants non polaires, peut exister sous forme d'un dimère, et dans le cas des solvants organiques polaires, le D2EHPA existe sous forme monomérique [37,38].

E. Horwitz et G. Vandegrift [39] ont montré que les espèces sous forme monomères de D2EHPA sont plus actives à interface que les espèces présentes sous la forme dimère.

L'étude de l'extraction liquide-liquide des cations métalliques divalents tels que le Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) et Ni(II) dans des milieux aqueux différents, 1M (Na, H)NO<sub>3</sub> et 1M (Na, H)Cl par le D2EHPA dans le dodécane. Les stœchiométries des espèces extraites sont: ZnL<sub>2</sub>HL, ZnL<sub>2</sub>2HL, CuL<sub>2</sub>2HL, CoL<sub>2</sub>2HL, CdL<sub>2</sub>3HL et NiL<sub>2</sub>4HL dans les deux milieux aqueux [40].

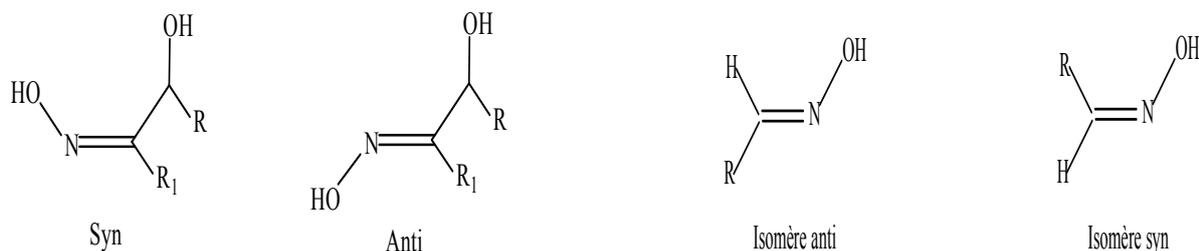
Le complexe du cuivre(II) à une structure plane carrée dans l'hexane et une structure tétraédrique dans le 1-décanol avec l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique. Par contre le complexe du cobalt(II) à une structure octaédrique dans le 1-decanol et une structure tétraédrique dans l'hexane [41].

En 2003 T. Wang et coll. [42] ont montré que l'extraction du Cu(II) en milieu perchlorate l'acide di-(2-ethylhexyl)phosphorique dans différents diluants (n-dodecane, toluène, 1-octanol), donne des complexes extraits de types  $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$  dans le toluène et le n-dodecane, et  $\text{CuL}_2$  dans le 1-octanol, la constante d'extraction a diminué dans l'ordre:



❖ Lorsque l'extraction de l'ion métallique est réalisée par formation de liaison N-métal, l'extractant agit généralement en tant que solvant. Cependant, d'autres atomes donneurs présents dans la molécule, tels que l'oxygène ou le soufre, sont susceptibles d'induire également une liaison avec le métal à extraire. Dans ce groupe, on trouve les hydroxyoximes, les oximes, les pyrazols et les hydroxy bases de Schiff.

▪ Les hydroxyoximes et les oximes (schéma 1,2) se sont avérées aussi plus utilisés comme extractants dans l'extraction liquide – liquide vis-à-vis du cuivre(II), cobalt(II), nickel(II), zinc(II) et les lanthanides.



Avec:  $R > R_1$  et R ou  $R_1$  et un groupement hydroxyle.

**Figure 1:** Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime. **Figure 2:** Isomères syn et anti de l'oxime

En 1992, une étude sur l'extraction du Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) et Mn(II) dans un milieu sulfate par la N-phénylhydroxamique dans le toluène. A montré que seul le cuivre(II) est extrait à de faible pH ( $pH_{1/2} \text{ Cu(II)} = 2,3$ ). Tous les autres métaux sont extraits pour des  $pH_{1/2}$  supérieurs ou égaux à 5.

L'extraction des ions métalliques peut être décrite par la réaction générale suivante [43]:



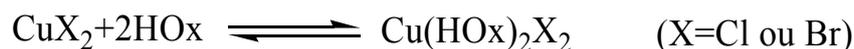
Avec: HL = N-phénylhydroxamique.

M. Nishida et coll. [44] ont trouvé des complexes de stœchiométrie  $ML_2$  pour le cuivre, le cobalt ( $CuL_2$ ,  $CoL_2$ ) et  $ML_2(HL)$  pour le nickel ( $NiL_2(HL)$ ) lors de l'extraction des ces métaux par l'acide N-phénylhydroxamique.

L'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) dans un milieu chlorure par la 5-8-diéthyl-7-hydroxydodecan-6-oxime (LIX 63) dans le kérosène a été étudiée par M. Ito et ses collaborateurs [45].

Les résultats obtenus ont montré que le cuivre est mieux extrait que le nickel et le cobalt(II). L'équilibre est atteint en 2 heures pour le nickel et 20 minutes pour le cuivre et le cobalt. Le coefficient de distribution du Cu(II), Ni(II) et Co(II) augmente lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique augmente, jusqu'à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

En 1986 le cuivre(II) a été extrait à l'aide de la 2-éthylhexanal oxime (EHO) à partir d'un milieu chlorure ou bromure. Cependant la cinétique de cette extraction est relativement lente, entre 2 et 6 heures pour atteindre l'équilibre [46].



Où; HOx: oxime.

A. Tayeb [47] et B. Diantouba [48] ont étudié 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. Les résultats obtenus ont montré que les meilleures extractions sont obtenues avec le HL-8-LH comparé à la HPMBP.

L'extraction du cuivre(II), du cobalt(II), du nickel(II) et du fer(III) en milieu sulfate par la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) dans le chloroforme ou dans un mélange de 80% de chloroforme et 20% d'alcool benzylique, a été largement explorée par M.C. Ogwuegbu et coll. [49].



Avec M: Ni(II), Co(II) et Cu(II).

Pour le fer(III) on a:

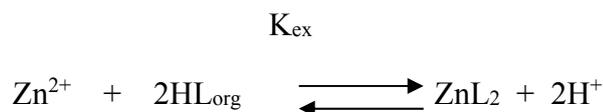


Les résultats obtenus ont montré que le Cu(II), le Co(II) et le fer(III) sont quantitativement extraits par HNPz, par contre l'extraction du nickel est faible. Par exemple avec le chloroforme seul, moins de 40% du nickel sont extrait. Cependant, un mélange de chloroforme (80%) et d'alcool benzylique (20%) permet d'extraire 100% du nickel.

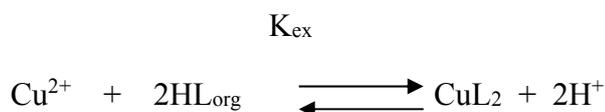
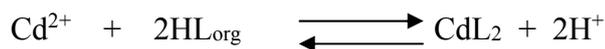
D. Barkat et coll. [50,51] se sont intéressés à l'extraction des métaux de transition tels que le zinc(II), le cadmium(II) et le cuivre(II) en milieu sulfate par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en fonction de la concentration de l'extractant, la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse.

Les équilibres globaux de l'extraction de ces métaux dans les différents diluants.

peuvent être formulés comme suit:



$K_{ex}$



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

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

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

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

MIBK > toluène ~ chloroforme.

En 1981, J. Aggett et R.A. Richardson [52] ont extrait l'ion métallique de cuivre(II) en utilisant une série de bases de Schiff tétradentées. Parmi ces derniers, on peut citer : la bis(acétylacétone)-éthylenediimine, la bis(salicylaldehyde)-éthylenediimine, la bis(benzoyl-acétone)-propylenediimine et la bis(salicylaldehyde)-o-phenylenediimine.

En 1993, S. Abe et coll. [53] ont étudié l'extraction liquide-liquide des ions métalliques tel que le cuivre(II), le manganèse (II), le cobalt (II), le nickel (II) et le zinc (II) par deux types de bases de Schiff; acyclique et macrocyclique, contenant des groupements

phénoliques. Les groupements phénoliques dans le macrocycle ont conduit à une grande augmentation de l'extraction de ces ions.

En 2004, E. O. Otu et coll. [54] ont étudié l'extraction de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , et  $Ni^{2+}$  à partir du milieu aqueux d'acide nitrique par mono-2-éthylhexyle phosphorique acide (H2MEHP) dissous dans l'o-xylène. L'agrégation de l'extractant a été étudiée aussi en fonction de la température entre 25 et 60 °C. Ces auteurs ont montré que l'extraction de ces métaux est en fonction de la concentration de la acide nitrique du milieu aqueux, ainsi que la concentration de extractant H2MEHP dans le milieu organique. Ils ont montré aussi que la température n'a aucun effet sur l'équilibre global de l'extraction (la stœchiométrie des complexes) de ces métaux par H2MEHP.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  ont été calculées et regroupées dans le tableau 8.

**Tableau 3:** Paramètres thermodynamiques d'extraction du  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , et  $Ni^{2+}$  par H2MEHP dans l'o-xylène.

Ion métallique	$\Delta H^\circ(kJmol^{-1})$	$\Delta S^\circ(JK^{-1}mol^{-1})$	$\Delta G^\circ(kJmol^{-1})$
$Pb^{2+}$	$-6.74 \pm 0.98$	$8.3 \pm 3.1$	$-9.3 \pm 0.5$
$Cd^{2+}$	$-12.52 \pm 0.99$	$-35.5 \pm 3.2$	$-2.0 \pm 0.2$
$Cu^{2+}$	$-11.91 \pm 0.96$	$-35.9 \pm 3.0$	$-1.3 \pm 0.1$
$Co^{2+}$	$-19.87 \pm 1.37$	$-65.8 \pm 4.4$	$-0.2 \pm 0.2$
$Ni^{2+}$	$21.71 \pm 1.59$	$-75.4 \pm 5.1$	$0.2 \pm 0.2$

N. E. El-Hefny et J. A. Daoud [55] ont procédé en 2007, à l'extraction par solvants du Cu (II) par CYANEX 302 (bis(2,4,4-triméthylpentyl)monothiophosphinique acide) dans le kérosène à partir des différents milieux aqueux. Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ), ont été calculés et regroupés dans le tableau 6.

**Tableau 4:** Paramètres thermodynamiques d'extraction du cuivre(II), par CYANEX 302 dans le kérosène à partir des différents milieux aqueux.

	Milieu sulfate	Milieu chlorure	Milieu nitrate
$\Delta H^\circ$ , kJ mol <sup>-1</sup>	21.6 ± 1.6	28.9 ± 2.2	25.4 ± 2.0
$\Delta G^\circ$ , kJ mol <sup>-1</sup>	39.38 ± 0.12	31.20 ± 0.12	34.50 ± 0.10
$\Delta S^\circ$ , JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	-59 ± 1.6	-8 ± 2.2	-30 ± 2.0

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  calculées dans chaque milieu suit l'ordre décroissant suivant:

$$\Delta H^\circ_{\text{chlorure}} < \Delta H^\circ_{\text{nitrate}} < \Delta H^\circ_{\text{sulfate}}$$

## II.2 CONCLUSION

L'extraction liquide-liquide s'est montrée comme une méthode de séparation physicochimique très répandue à l'échelle industrielle. Elle permet d'extraire des espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique même à l'échelle de micro-traces.

La mise en oeuvre des techniques d'extraction liquide-liquide nécessite des connaissances en chimie analytique. Le choix du solvant par rapport à un soluté donné obéit à certains critères et nécessite une bonne connaissance de paramètres chimiques tels que: l'état physique du solvant. La non miscibilité à l'eau du solvant, la meilleure solubilité du soluté dans le solvant extractant.

Dans cette chapitre nous expose les études bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par les bases de schiff ainsi que par les acides organophosphorés et les acides carboxyliques, décrites dans la littérature.

En fin cette étude bibliographique, permet en outre à la lumière des résultats de la littérature de situer le sujet traité dans ce travail et de mettre en exergue à la fois son importance ainsi que les originalités que nous avons apportées.

## **CHAPITRE III**

*Etude l'extraction liq-liq du cuivre (II) par  
l'acide octanoïque*

### III.1. PARTIE EXPERIMENTALLE

#### III.1.1 Généralité sur le cuivre

Le cuivre est un métal rougeâtre, malléable et ductile, qui conduit bien la chaleur et l'électricité. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze .

Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution.

**Tableau 5 :** Propriétés physico-chimique cuivre

Propriétés	Valeur
Point d'ébullition	2562 °C
Masse volumique	8,96 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
numéro atomique Z	29
Masse molaire	63.55 g/mol
Masse atomique	63,54 u
Point de la fusion	1084,62°C
Conductivité thermique	401 W.m <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup>

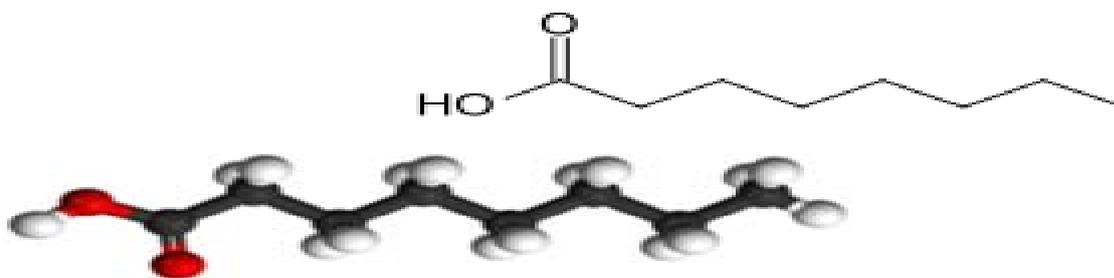
### III.1.2. Caractéristique de l'acide octanoïque AOC ou (HL)

L'acide octanoïque ou acide caprylique est un acide gras saturés sont acide carboxylique, sa formule brute  $C_8H_{16}O_2$  et de formule semi-développée  $H_3C - (CH_2)_6 - COOH$ .

Il est présent naturellement dans la noix de coco et l'huile de palme. C'est un liquide huileux, très peu soluble dans l'eau, ayant un goût rance légèrement désagréable.

L'acide caprylique est utilisé commercialement dans la fabrication d'esters utilisés en parfumerie et dans la fabrication de colorants.

L'acide caprylique a été découvert par le chimiste français Jules Bouis.[56]



**Figure 3** : Shéma Structure et formule semi développée d'acide octanoïque..

**Tableau 6** : Propriétés physico-chimique AOC [57]

Propriétés	Valeur
Masse molaire	144.21 g/mol
Température d'ébullition	238 °C
Densité	0.91 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Point d'éclair	130 °C
Solubilité	0.68 g/l (20 °C)

### III.1.3. 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 12).



Figure 4 : 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 13).



Figure 5 : Montage de l'extraction liquide-liquide .

### III.1.4. Les produits utilisés

- Toulène (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>): Mr= 92.14 g/mol.
- Chloroforme (CHCl<sub>3</sub>): Mr = 119.4 g/mol.
- Cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>): Mr = 84.16 g/mol.
- Sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O) : Mr = 142.06 g/mol.
- Sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): Mr = 142 g/mol, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.33M.
- L'acide octanoïque C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>: Mr= 144.21 g/mol.
- Hydroxyl de sodium (NaOH): Mr = 40g/mol, [NaOH] = 0.2M.

### III.1.5. Extraction et procédure analytique

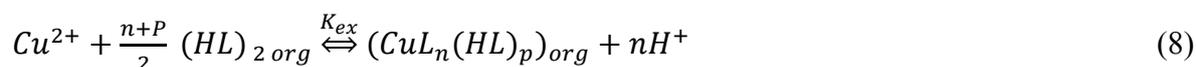
Dans une cellule thermorégulée à 25°C, 30ml de phase aqueuse contenant 100ppm du cuivre(II) de force ionique  $\mu=1$  ([Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0.33M) sont agités avec 30ml de solvant organique contenant 0.01 ,0.02, 0.04 M de AOC.

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 soude ( $2 \times 10^{-1}$ 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.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'étude de l'extraction du cuivre (II) (Cu<sup>2+</sup>) à partir d'un milieu sulfate par l'acide octanoïque dans les solvants moins polaire est décrite par l'équilibre suivant :



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

$$K_{ex} = \frac{[CuL_n(HL)_p]_{org} [H^+]^n}{[Cu^{2+}] [(HL)_{2\ org}]^{\frac{n+p}{2}}} \quad (9)$$

- Le coefficient de distribution du métal est défini par:

$$D = \frac{[CuL_n(HL)_p]_{org}}{[Cu^{2+}]_{aqu}} \quad (10)$$

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

$$\log D = \log \frac{[CuL_n(HL)_p]_{org}}{[Cu^{2+}]_{aqu}} = \log K_{ex} + \frac{n+p}{2} \log [(HL)_2]_{org} + n pH \quad (11)$$

$$\log K_{ex} = \log D - n pH - \frac{n+p}{2} \log [(HL)_2]_{org} \quad (12)$$

Pour déterminer les coefficients stoechiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisés la méthode des pentes qui consiste à 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. Les pentes des droites obtenues, nous permettrons de déduire la stoechiométrie de l'espèce extraite.

### III.2.1. Extraction du cuivre(II) par l'acide octanoïque dans le cyclohexane

#### III.2.1.1. Effet du pH

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide octanoïque dans le cyclohexane en milieu sulfate de force ionique  $\mu = 1$ , a été réalisée par l'établissement des  $\log D = f(pH)$  à 25°C, pour diverses concentration de l'extractant (figure 14).

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux suivants:

**Tableau 7:** Effet du pH [AOC] = 0.01M

<b>pH</b>	5,64	5,84	5,93	6,04	6.17	6.28
<b>log D</b>	-0.698	-0,544	-0,301	0	0.196	0.544

**Tableau 8:** Effet du pH [AOC] = 0.02M

<b>pH</b>	5,33	5,59	5,73	5,84	6	6.03
<b>log D</b>	-0,753	-0,477	0	0,176	0,602	0,703

Tableau 9: Effet du pH [AOC] = 0.04M

<b>pH</b>	4,84	5,23	5,36	5,47	5,64
<b>log D</b>	-0,954	-0,602	-0,268	0,176	0,602

On remarque que :

- l'extraction de cuivre(II) augmente avec l'élévation du pH.
- l'extraction de cuivre(II) augmente avec la concentration de l'extractant.
- les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 indiquant l'échange de deux protons entre l'extractant et l'ion métallique  $Cu^{2+}$  c-à-d ( $n=2$ ).

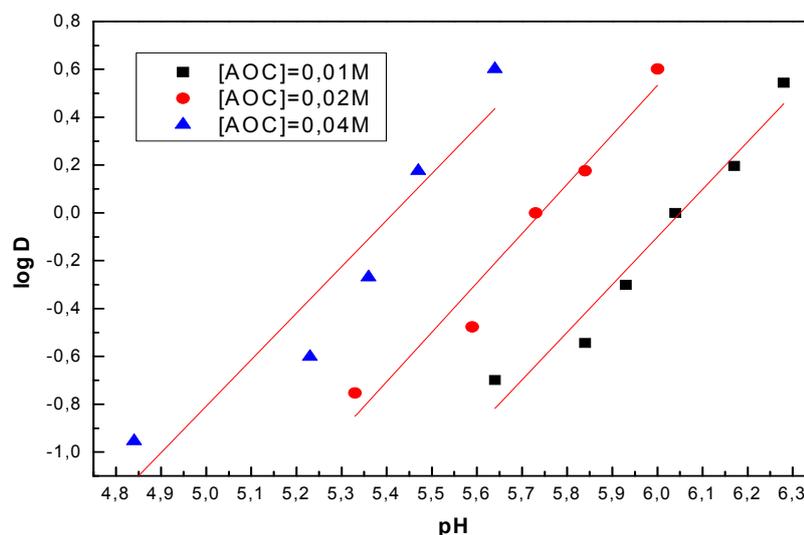


Figure 6 : Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le cyclohexane à T=25°C.

### III.2.1.2. Effet de la concentration de l'extractant

Sur la (figure15), Nous représentons les variations de  $\log D$  en fonction de  $\log [(HL)_2]_{org}$  à pH= 5.7 et à pH= 5.8 de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate de force ionique unitaire par l'acide octanoïque. dans le cyclohexane.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux suivants:

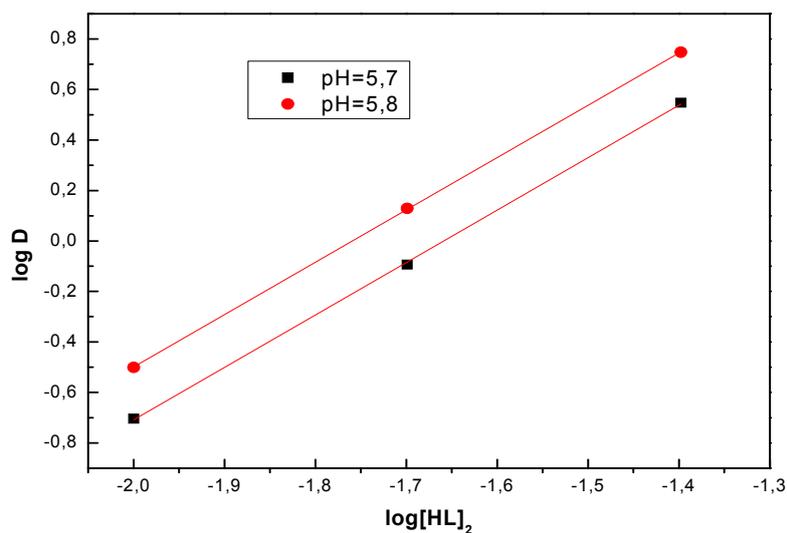
**Tableau 10:** Effet de la concentration de l'extractant Pour pH = 5.7

$[\text{HL}]_2 \text{ org [M]}$	$5.10^{-3}$	$1.10^{-2}$	$2.10^{-2}$
$\log[(\text{HL})_2] \text{ org}$	-2.301	-2	-1.698
$\log D$	-0,704	-0,093	0,547

**Tableau 11:** Effet de la concentration de l'extractant pour pH = 5.8

$[\text{HL}]_2 \text{ org [M]}$	$5.10^{-3}$	$1.10^{-2}$	$2.10^{-2}$
$\log [(\text{HL})_2] \text{ org}$	-2,301	-2	-1,698
$\log D$	-0,501	-0,129	0,747

Les courbes obtenues (figure 15) s'avèrent des droites de pente  $\frac{n+p}{2} \approx 2$ , c.à.d,  $p = 2$ , ce qui confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :

**Figure 7 :** Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le cyclohexane à pH constant.

### III.2.2. Extraction du cuivre (II) par l'acide octanoïque dans chloroforme

#### III.2.2.1. Effet du pH

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de cuivre(II) par acide octanoïque dans le chloroforme en milieu sulfate de force ionique  $\mu = 1$ , a été réalisée par l'établissement des  $\log D = f(pH)$  à 25°C, pour diverses concentration de l'extractant (figure16).

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux suivants:

**Tableau 12:** Effet du pH [AOC] = 0.01M

<b>pH</b>	5,68	5,91	6,06	6,26	6,44
<b>log D</b>	-0,727	-0,447	0,047	0,335	0,727

**Tableau 13:** Effet du pH [AOC] = 0.02M

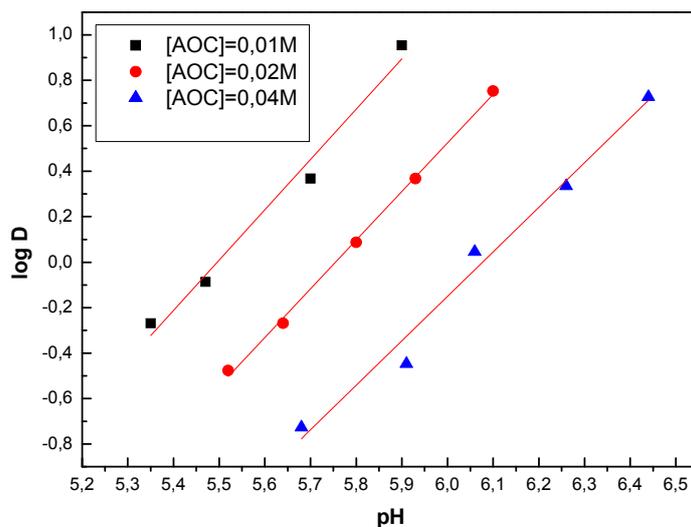
<b>pH</b>	5,52	5,64	5,8	5,93	5,1
<b>log D</b>	-0,477	-0,268	0,087	0,367	0,753

**Tableau 14:** Effet du pH [AOC] = 0.04M

<b>pH</b>	5.35	5.47	5,7	5,9
<b>log D</b>	-0,268	-0,0875	0.367	0,954

Tout comme dans le cas du cyclohexane on remarque que :

- l'extraction de cuivre(II) augmente avec l'élévation du pH.
- l'extraction de cuivre(II) augmente avec la concentration de l'extractant.
- les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 indiquant l'échange de deux protons entre l'extractant et l'ion métallique  $\text{Cu}^{2+}$  c-à-d ( $n=2$ ).



**Figure 8:** Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le chloroforme à T=25°C.

**III.2.2.2. Effet de la concentration de l'extractant**

Sur la (figure 17) , nous représentons les variations de log D en fonction de log[(HL)<sub>2</sub>]<sub>org</sub> à pH= 5.7 et à pH= 5.8 de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate de force ionique unitaire par l'acide octanoïque dans le chloroforme.

Les deux courbes sont des droites de pente  $\frac{n+p}{2} \approx 2$ , c.à.d,  $p = 2$  ce qui confirme la participation de deux molécule d'extractant dans la formation de l'espèce extraite.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux suivants:

**Tableau 15:** Effet de la concentration de l'extractant Pour pH = 5.7

<b>[HL]<sub>2</sub> org [M]</b>	5.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>
<b>log [(HL)<sub>2</sub>]<sub>org</sub></b>	-2,301	-2	-1,698
<b>log D</b>	-0,738	-0,117	0,459

Tableau 16: Effet de la concentration de l'extractant Pour pH = 5.8

$[\text{HL}]_2 \text{ org [M]}$	$5.10^{-3}$	$1.10^{-2}$	$2.10^{-2}$
$\log [(\text{HL})_2] \text{ org}$	-2,301	-2	-1,698
$\log D$	-0,533	-0,101	0,685

Les courbes obtenues (figure 17) s'avèrent des droites de pente  $\frac{n+p}{2} \approx 2, p = 2$  ce qui confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :

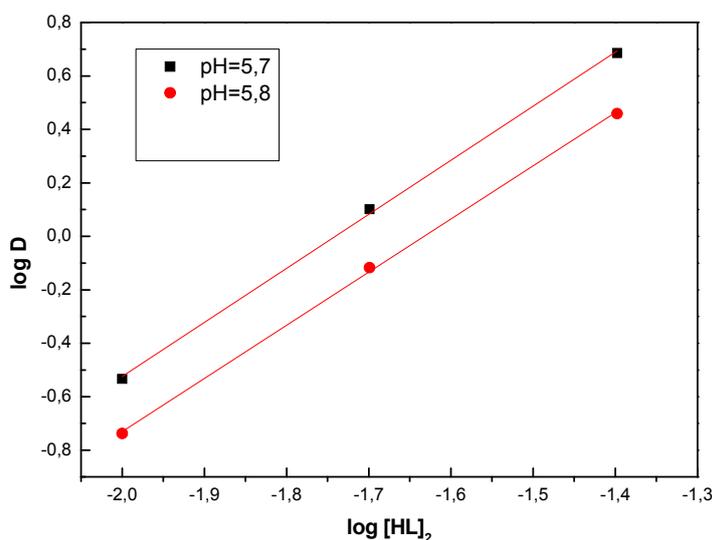
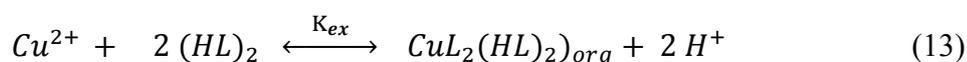


Figure 9: Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le chloroforme à pH constant.

**III.2.3. Extraction du cuivre (II) par l'acide octanoïque dans le toluène.**

**III.2.3.1. Effet du pH**

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de cuivre (II) par l'acide octanoïque dans le toluène en milieu sulfate de force ionique  $\mu=1$ , a été réalisée par l'établissement des  $\log D = f(\text{pH})$  à 25°C, pour diverses concentration de l'extractan(Figure 18).

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux suivants:

**Tableau 17 :** Effet du pH [AOC] = 0.01M

<b>pH</b>	5,61	5,88	6,02	6,18	6,38
<b>log D</b>	-0,977	-0,628	-0,124	0,210	0,505

**Tableau 18 :** Effet du pH [AOC] = 0.02M

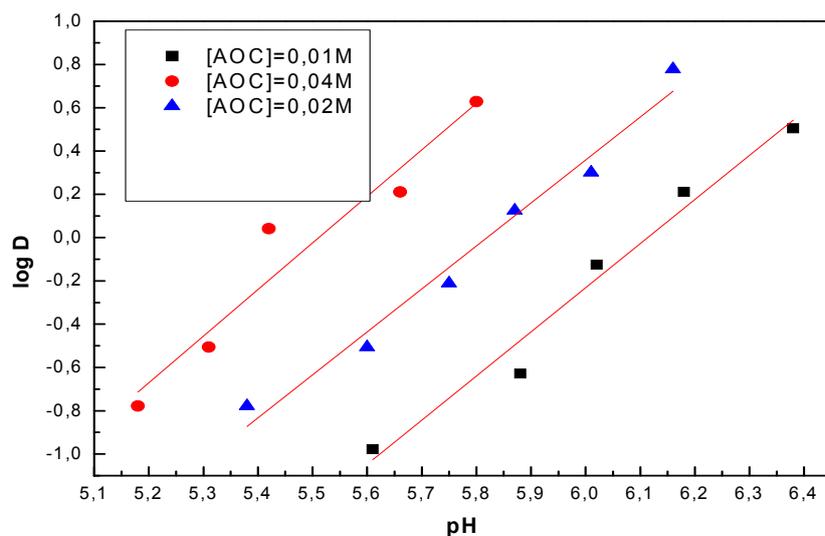
<b>pH</b>	5,38	5,6	5,75	5,87	6,01	6,16
<b>log D</b>	-0,778	-0,505	-0,210	0,124	0,301	0,778

**Tableau 19 :** Effet du pH [AOC] = 0.04M

<b>pH</b>	5,18	5,31	5,42	5,66	5,8
<b>log D</b>	-0,778	-0,505	0,0413	0,210	0,628

On remarque aussi dans le cas du toluène que :

- l'extraction de cuivre(II) augmente avec l'élévation du pH.
- l'extraction de cuivre(II) augmente avec la concentration de l'extractant.
- les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 indiquant l'échange de deux protons entre l'extractant et l'ion métallique  $\text{Cu}^{2+}$  c-à-d ( $n=2$ ).



**Figure 10:** Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le toluène à T=25°C.

### III.2.3.2. Effet de la concentration de l'extractant

Sur la (Figure 19), nous représentons les variations de log D en fonction de

log [(HL)<sub>2</sub>]<sub>org</sub> à pH= 5,7 ,5,8 de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate de force ionique unitaire par l'acide octanoïque dans le toluène.

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau suivant:

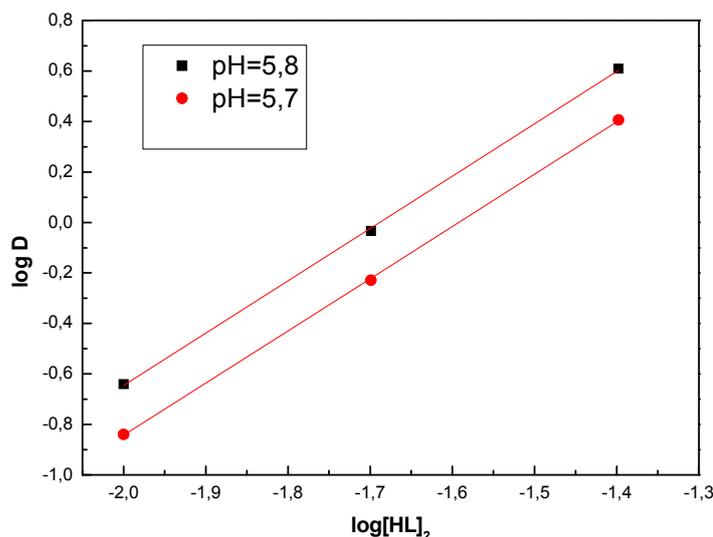
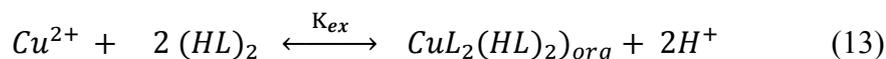
**Tableau 20 :** Effet de la concentration de l'extractant Pour pH=5,7

[HL] <sub>2 org</sub> [M]	5.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>
Log [(HL) <sub>2</sub> ] <sub>org</sub>	-2,301	-2	-1,698
Log D	-0,839	-0,229	0,406

**Tableau 21 :** Effet de la concentration de l'extractant Pour pH=5,8

[HL] <sub>org</sub> [M]	5.10 <sup>-3</sup>	1.10 <sup>-2</sup>	2.10 <sup>-2</sup>
Log [(HL) <sub>2</sub> ] <sub>org</sub>	-2,301	-2	-1,698
Log D	-0,640	-0,0346	0,609

- Les courbes obtenues (figure 19) s'avèrent des droites de pente  $\frac{p+n}{2} \approx 2$ , c-à-d (P=2), qui confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :



**Figure 11:** Extraction de cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le toluène à pH constant.

### III.2.3.3. Effet du diluant

L'effet du solvant sur l'extraction du cuivre(II) par (AOC) est étudié en utilisant : le chloroforme, le toluène, le cyclohexane (figure 20).

La constante d'extraction est établie en utilisant les relations suivant :

$$\log K_{ex} = \log D - 2 pH - 2 \log[(HL)_2] \quad (14)$$

Les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction ( $\log k_{ex}$ ) obtenues dans les différents solvants sont regroupées dans le tableau suivant :

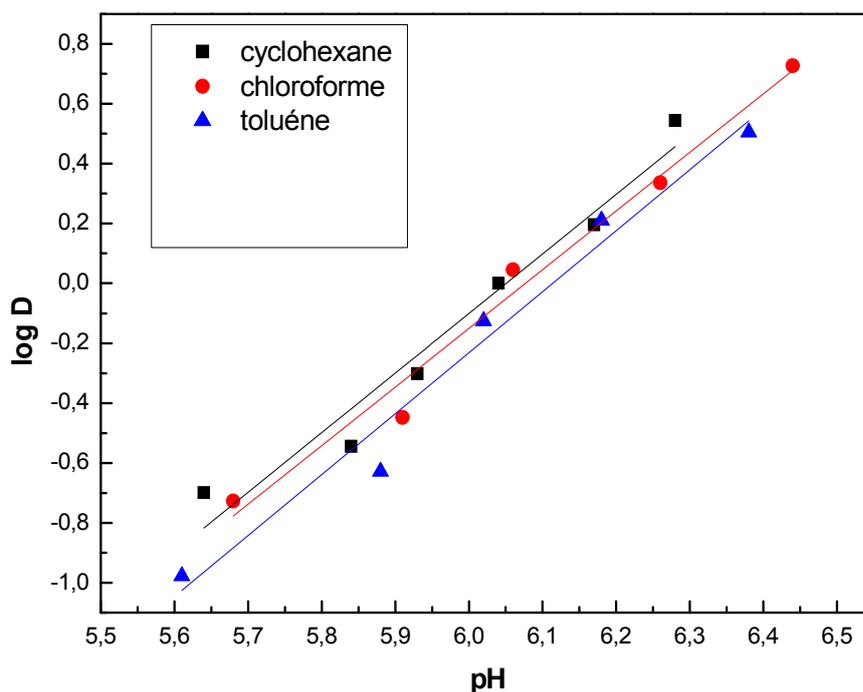
**Tableau 22 :** Valeurs de  $\log K_{ex}$  d'extraction du cuivre(II) pour 0.01 M de AOC en milieu sulfate 0.33 M à 25°C.

Diluant	Cyclohexane	Toluène	Chloroforme
$\log K_{ex}$	-8.33	-8.44	-8.55

Nous constatons que l'effet du solvant sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) a suit l'ordre suivant :

$$\text{Cyclohexane} > \text{Toluène} > \text{Chloroforme}$$

La meilleure extraction observée dans le cyclohexane et le chloroforme et cela serait due à la différence de distribution de l'extractant dans les trois solvants.



**Figure 12 :** Extraction de cuivre(II) en milieu sulfate 0.33 M par l'acide octanoïque 0.01M dans différents solvants.

Quand on prend le cyclohexane comme solvant l'extraction se trouve nettement améliorée. En effet, le cyclohexane qui a un moment dipolaire nul et une constante diélectrique plus faible que les deux autres solvants (lui conférera une certaine inertie chimique vis-à-vis de l'extractant) est plus favorable à la formation du complexe extrait  $Cu_2HL_2$ .

F. Ghebghoub et D. Barkat [58] ont étudié l'effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide Di-(2-ethylhexyl) phosphorique. Ils ont montré qu'il existe une influence très importante sur l'extraction de ce métal.

Pour le chloroforme, on observe que l'extraction du cuivre(II) est la plus faible. Ceci est probablement dû à l'entraînement des molécules d'eau en phase organique plus important dans le chloroforme que dans le toluène et le cyclohexane [59].

# ***CONCLUSION GENERALE***

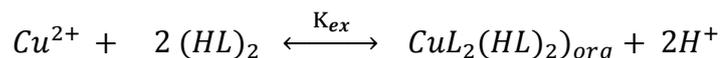
## *CONCLUSION GENERALE*

L'extraction liquide-liquide permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, la récupération et la concentration d'éléments métalliques. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet solvant sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) à partir du milieu sulfate par l'utilisation l'acide octanoïque en tant qu'extractant, et cela afin de déterminer les meilleurs paramètres d'extraction de cuivre(II).

Les mesures qui ont été réalisées en fonction des paramètres pH, concentration de l'extractant et le solvant ont conduit aux résultats suivants:

- L'étude de l'effet de la concentration en l'acide octanoïque sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) a montré que l'extraction augmente avec la concentration de l'extractant.
- La stœchiométrie de complexe extrait a été déterminée par la méthode des pentes, il s'agit des complexes organométalliques extraits dans la phase organique de type  $CuL_2(HL)_2$  dans les solvants, cyclohexane, toluène , chloroforme.
- Les équilibres de l'extraction pour les trois solvants peut être décrit comme suit:



Les valeurs des constantes d'extraction pour Cu(II) dans les différents solvants ont été diminuée selon l'ordre suivant :

Cyclohexane > Toluène > Chloroforme

$$\text{Pour } [AOC]_{org} = 0.01 \text{ M à } 25^\circ\text{C} : \left\{ \begin{array}{l} \log K_{ex} = -8.33 \text{ pour le cyclohexane.} \\ \log K_{ex} = -8.44 \text{ pour le toluène.} \\ \log K_{ex} = -8.55 \text{ pour le chloroforme.} \end{array} \right.$$

Enfin, le travail réalisé dans ce mémoire nous a permis de défricher relativement le comportement ainsi que le mode d'extraction liquide-liquide du cuivre(II) par l'acide octanoïque.

# ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] A. Hamdi, Thèse de Magister "Milieu phosphorique et Extraction de l'Uranium", Université Houari boumèdiene, Alger, **(1985)**.
- [2] Taube M., J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 174, **(1959)**.
- [3] J. Starryand E. Hlardky, Anal. Chem. Acta, 28, 227, **(1963)**.
- [4] Dietz Mark L., Freiser Henry, Langmuir, 7, 284-288, **(1991)**.
- [5] Lowery, T.H. and Richardson, K.S., Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper Publishers 3rd ed. **(1987)**.
- [6] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, **(2001)**.
- [7] Azeddine Bouraqadi Idrissi, Thèse Doctorat, institut national polytechnique De Toulouse, pages 37- 66. **(2006)**.
- [8] Département environnement, Faits marquants **(1993)**.
- [9] B.Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, p.139-195, 1993.
- [10] J.Rydberg, M.Cox, C.Musikas, G.R.Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York, **(2004)**.
- [11] **Fourest E.** Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés. Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France, **(1993)**.

- [12] **Crine M**, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. *Turbune de l'eau*, N°. 561, 3-19. **(1993)**.
- [13] Geldmacher-von Mallinckrodt M, Acute metal toxicity in humans, In: *Metals and their compounds in the environment*, Edit Merian E., VCH, Weinheim, Germany, 481-489. **(1991)**.
- [14] Morgan J. J. and Stumm W, *Chemical process in the environnement*, Edit Merian E, VCH, Weinheim, Germany, 67-103. **(1991)**
- [15] Sanders B. M Jenkins K. D; Sunda W. G and Costlow J. D, Free cupric ion activity in sea water : effects on methallothionein and growth in crab larvae, *science*, N°.222 , 53-55. **(1983)**
- [16] Bisson M., Houeix N., Gay G., Lacroix G., Lefevre J.P., Magnaud H., Migne V., Morin A., Tissot S **(2005)** Cuivre et ses dérivés.Fiche de données toxicologiques et Environnementales des substances chimiques INERIS, 66p.
- [17] Nakib Lydia, *Technique d'extraction des elements traces metalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotometrie d'absorption atomique*, Universite Mentouri Constantine, p 39-41,**(2010)**.
- [18] G. K. Schweitzer and F.C. Clifford, *Anal. Chim. Acta*, 45, 57, **(1969)**.
- [19] M. Tanaka, N. Nakasuka and S. Sasane, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 31, 2591, **(1969)**
- [20] J. L. Rocca, M. Porthault, *Anal. Chim. Acta*, 53, 55-62, **(1971)**.
- [21] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, 14, 171-188,**( 1985)**.
- [22] J.S. Preston, A.C. Preez, *Hydrometallurgy*, 58, 239–250, **(2000)**.
- [23] S. Przeszlakowski, H. Wydra, *Hydrometallurgy*, 8, 49-64, **(1982)**.
- [24] M.A. Didi, A. Elias, L. Meddour, M. Attou, A. Azzouz, *Science et technologie des*

- agents extractants organophosphorés, Office des Publication Universités, Alger  
35-55, ( 2004).
- [25] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 10, 187-204, (1983).
- [26] B. Yao, N. Yukio, S. Masatada, N. Akihiko, H. Kiyoshi, Solvent Extraction and Ion Exchange, 5, 849-870, (1996).
- [27] K. Tait Brian, Hydrometallurgy, 32, 365-372,( 1993).
- [28] B. Yao, N. Yukio, S. Masatada, N. Akihiko, H. Kiyoshi, Solvent Extraction and Ion Exchange, 5, 849-870, (1996).
- [29] D.B. Dreisinger, W.C. Charles, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2, 317-344, (1986).
- [30] G.P. Giganov, V.F. Travkin, A.A. Pushkov, V.V. Yakshin, V.V. Kravchenko, S.B. Kotukhov, V.P. Lanin, M.V. Loseva, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 3, 228-230, (1988).
- [31] F.J. Hurst, D.J. Crouse, Hydrometallurgy, 13, 15-32, (1984).
- [32] F.J. Hurst, D.J. Crouse, J.D. Navratil, W.W. Schulz, Ed. Actinide Recovery from Wast and Low Grade Sources, Harwood Academic Press, New york, 201-224, (1982).
- [33] R. Govind, N. Itoh, Ind. Eng. Chem. Res, 28 1557-1562,(1989).
- [34] S.G. Xin, C.A. Yu, S.S. Xiu, Y.Y. Hui, Y.Y. Zhao, Solvent Extraction and Ion Exchange, 3, 517-531, (2000).
- [35] A.E. Lemire, A.F. Janzen, K. Marat. Inorganica Chimica Acta, 110, 237-241, (1985).
- [36] Z. Kolarik, R. Grimm, J. Inorg. Nucl. Chem, 38, 1721–1727, (1976).
- [37] I. Van de Voorde, L. Pinoy, E. Courtijn, F. Verpoort, Hydrometallurgy, 78, 92-106, ( 2005).

- [38] T. Wang, Y. Nagaosa, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 273-290, (2003).
- [39] K. Tait Brian, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5, 799-809, (1992).
- [40] M. Nishida, A. Ayame, M. Murozumi, H. Watanabe, K. Haraguchi, *Proc. Symp. on Solvent Extraction, Hamamatsu, Japan*, 25, (1986).
- [41] M. Ito, T. Sato, K. Sato, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, 665-670, (1996).
- [42] K. Inoue, B. Yoshinari, O. Tetsuji, T. Makoto, D. Kunihiko, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 237-254, (1986).
- [43] V.G. Lambrev, V. S. Vlasvon, *Zh. Anal. Khim*, 25, 909, (1970).
- [44] B.A. Diantouba, *Thèse Doctorat de l'U. L. P. Strasbourg*, (1988).
- [45] M.C. Ogwuegbu, N.C. Oforika, *Hydrometallurgy*, 34, 359-367, (1994).
- [46] D. Barkat, Z. Derriche, *Turk. J. Chem (TUBITAK)*, 25, 381-389, (2001).
- [47] D. Barkat, Z. Derriche, A. Tayeb, *J.Soc.Tunisie*, 4, 100-106, (1998).
- [48] J. Aggett, et R.A. Richardson, *Analyst*, 105(1256), 1118, (1980).
- [49] S. Abe, T. Sone, K. Fujii and M. Endo, *Analytica Chimica Acta*, 274(1), 141-146, (1993).
- [50] Z. Cimerman, N.Galic, B. Bosner, *Anal. Chim. Acta*, 145,153, (1997).
- [51] D.J. White, N. Laing, H. Miller, S. Parson, S. Coles, P.A. Tasker, *Chem. Commun*, 2077, (1999).

- [52] G.M. Ritcey, G.H. Lucas, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, London, 3, 2437-2481, **(1974)**.
- [53] D. Barkat, M. Kameche, Physics and Chemistry of Liquids, 45(3), 289-293, **(2007)**.
- [54] N. E. El-Hefny, J. A. Daoud, Solvent Extraction and Ion Exchange, 25(6), 831-843, **( 2007)**.
- [55] M. D. Sabti, Eng. Tech, 26(5), 496-500, **(2008)**.
- [56] « [http://fr.wiktionary.org/w/index.php?title=acide\\_caprylique&oldid=18427237](http://fr.wiktionary.org/w/index.php?title=acide_caprylique&oldid=18427237) »
- [57] Merck Millipore est une division de Merck KGaA, Darmstadt, Allemagne, **(2015)**.
- [58] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, **(2001)**.
- [59] F. Ghebghoub, D.Barkat, J. Coord. Chem, 62,1449, **(2009)**

## *Résumé*

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet solvant sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) à partir du milieu sulfate par l'utilisation l'acide octanoïque en tant qu'extractant, et cela afin de déterminer les meilleurs paramètres d'extraction de cuivre(II).

L'étude de l'effet de la concentration en l'acide octanoïque sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) a montré que l'extraction augmente avec l'élévation de la concentration de l'extractant.

Les valeurs des constants d'extraction pour Cu(II) dans les différents solvants ont été diminuée selon l'ordre suivant :

Cyclohexane > Toluène > Chloroforme

**Mots clés** : Extraction liquide-liquide ; l'acide octanoïque ; cuivre(II)