

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**

**Effet du solvant sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) par  
L'acide laurique**

Présenté par :  
**BARI Ameer**

**Devant le jury composé de :**

**Président : Dr. SAKRI Adel**  
**Encadreur : Pr. BARKAT Djamel**  
**Invité : Dr. GHERDOUH Amel**  
**Examineur : Dr. DHIAFI Malika**

**Promotion Juin 2016**



# Dédicace



*Je dédie ce modeste travail en signe de respect et reconnaissance :*

*A mes **chers parents** que je remercie énormément pour leurs sacrifices, leur Soutien et leurs encouragements durant toutes ces années ; Puisse Dieu les garder.*

*A mes tantes et oncles*

*Toute ma famille.*

*Tous mes amis.*

*A la promotion chimie industrielle 2016.*

*Tous ceux qui me connaissent.*



**BARI  
AMEUR**





# REMERCIEMENTS



*Avant tout, je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire de master*

*D'abord, je tiens à offrir mes remerciements à mon père et ma très chère mère pour son soutien et son éducation qui m'ont permis d'atteindre à ce niveau d'enseignement.*

*Je tiens à remercier mon encadreur **Pr. DJAMEL BARKAT** d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens qui m'ont permis de mener à terme cette étude et aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements.*

*Ainsi, Le grand merci **Dr. GHERDOUH AMEL** pour le coencadrement de mon mémoire de master, pour le suivi continue tout le long de la réalisation de ce mémoire, et qui n'a pas cessé de me donner ses conseils et le remarques.*

*Mes remerciements vont également aux **Dr. ADEL SAKRI**, et **Dr. DHIAFI MALIKA** pour l'inter accordes à ce travail et d'avoir bien voulu m'honorer de leur présence dans ce jury.*

*Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement **REZGUI MOHMED**, **LAIADI AZEDDINE**, **BARKATI YOUNES** et **GHAYZ YOUNES** et ainsi à tous ceux qui nous ont aidé, de près ou de loin, à accomplir ce modeste travail.*

*Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de chimie industrielle qui ont attribué à ma formation.*

*Enfin je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous mes amis et collègues, pour le soutien moral et matériel.*



**BARI AMEUR**

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## CHAPITRE I

### GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I.1.GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX.....</b>	<b>3</b>
I.1.1.Introduction.....	3
I.1.2. Définitions.....	3
I.1.3. Historique.....	4
I.2. Détermination de l'équilibre liquide – liquide.....	4
I.3.Dimérisation de la molécule extractante en phase organique.....	5
I.4. Principe de base de l'extraction liquide – liquide.....	6
I.5. Domaine d'application de l'extraction liquide– liquide.....	8
I.6. Les diluants et leur rôle .....	9
I.7-Classification des différents systèmes d'extraction.....	12
I.7.1. Distribution par simple partage .....	12
I.7.2. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique) .....	12
I.7.3. Distribution impliquant une solvataion en phase organique.....	14
I.7.4 .Distribution par formation de paires d'ions.....	16
I.8. Paramètres de l'extraction.....	16
I. 8.1. Coefficient de distribution.....	16
I.8.2. Efficacité d'une extraction.....	18
I. 8. 3. Facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ ).....	18
I.9. Classification des systèmes d'extraction.....	18
I.9.1-Extraction par solvataion .....	19
I. 9. 2. Extraction par échange de cations.....	19

I. 9. 3. Extraction par chélation.....	20
I. 9. 4. Extraction par échange d'anions.....	20
<b>I.10. Phénomène de synergie et antagonisme.....</b>	<b>21</b>
I.10.1. Définition.....	21
I.10.2. Systèmes synergiques.....	21
<b>I.11. Avantages et Inconvénients de l'extraction liquide-liquide.....</b>	<b>22</b>
I.11.1.. Avantages.....	22
I.11.2. Inconvénients.....	22
<b>II.1.Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide du cuivre Par l'acide carboxylique .....</b>	<b>22</b>

## **CHAPITRE II**

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>II. Partie Expérimentale.....</b>	<b>26</b>
<b>II.1. caractéristiques de l'acide laurique.....</b>	<b>26</b>
II.1.1.Propriétés physiques.....	26
<b>II.2.caractéristiques de cuivre.....</b>	<b>27</b>
II.2.1.Propriétés physiques et chimiques .....	27
<b>II.3. Caractéristiques des solvants.....</b>	<b>28</b>
II.3.1. Caractéristiques du 1-octanol.....	28
II.3.2. Caractéristiques du chloroforme .....	29
<b>II .4.Produits et solutions .....</b>	<b>30</b>
<b>II.5. Préparation des solutions.....</b>	<b>31</b>
III.5.1. Préparation d'une solution 400 ppm de nitrate de cuivre.....	31
II.5.2. Préparation d'une solution 0.5M de l'acide laurique ( $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} \text{COOH}$ ). .....	32
II.5.3. Préparation d'une solution 0.3M d'hydroxyde de sodium (NaOH) .....	32
<b>II.6.Techniques et appareillages utilisés .....</b>	<b>33</b>
<b>II .7.Procédure analytique de l'extraction .....</b>	<b>34</b>

# **CHAPITRE III**

## **DISCUSSION DES RESULTATS**

<b>III.DISCUSSION DES RESULTATS.....</b>	<b>35</b>
<b>III.1.Traitement général d'équilibre d'extraction du cuivre(II) par acide laurique..</b>	<b>35</b>
<b>III .2. Détermination du degré de polymérisation.....</b>	<b>36</b>
<b>III.3.Effet du pH .....</b>	<b>38</b>
<b>III.4.Effet de la concentration de l'extractant .....</b>	<b>39</b>
<b>III.5.Effet du diluant.....</b>	<b>42</b>
<b>III.6.Spectre visible .....</b>	<b>44</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>46</b>
<b>REFERENCES BILIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>47</b>

# ***LISTE DES TABLEAUX***

## ***LES TABLEAUX DU CHAPITRE I***

**Tableau (1) :** Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide

## ***LES TABLEAUX DU CHAPITRE II***

**Tableau (2) :** Propriétés physico-chimiques d'acide laurique.

**Tableau (3) :** Les propriétés physico-chimiques de cuivre.

**Tableau (4) :** Propriétés physico-chimiques du 1-octane.

**Tableau (5) :** Propriétés physico-chimiques du chloroforme.

## ***LES TABLEAUX DU CHAPITRE III***

**Tableau (6) :** les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction  $\text{Log}K_{\text{ex}}$  du cuivre(II) par l'acide laurique dans les différents diluants.

---

# ***LISTE DES FIGURES***

## ***LES FIGURES DU CHAPITRE I***

**Figure (1):** Schéma représentatif des différentes étapes pour déterminer l'équilibre liquide-liquide (A: soluté, B: solvant, C: diluant).

**Figure (2):** Structure dimérique du RCO<sub>2</sub>H

## ***LES FIGURES DU CHAPITRE II***

**Figure (4) :** Structure chimique du 1-octanol.

**Figure (5) :** Structure chimique du chloroforme.

**Figure(6):** pH-mètre PHS-3

**Figure (7) :** spectrophotomètre PRIM SECOMAM RS 232

## ***LES FIGURES DU CHAPITRE III***

**Figure (8) :** Détermination du degré de polymérisation du complexe de cuivre dans le chloroforme.

**Figure (9) :** Détermination du degré de polymérisation du complexe de cuivre dans le 1-octanol.

**Figure (10):** Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique : l'acide laurique dans le chloroforme.

**Figure (11):** Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique : l'acide laurique dans le 1-octanol.

**Figure (12):** Influence de la concentration de l'acide laurique sur le coefficient de distribution D, phase organique: l'acide laurique dans le chloroforme.

**Figure (13):** Structure du complexe CuL<sub>2</sub>HL

**Figure (14):** Influence de la concentration de l'acide laurique sur le coefficient de distribution  $D$  phase organique: l'acide laurique dans le 1-octanol.

**Figure (15):** Structure du complexe  $\text{CuL}_2$

**Figure (16) :** Effet du pH sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide l'aurique dans différents

Solvants : [l'acide laurique] = 0.4 M

### INTRODUCTION GENERALE

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité, car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, constitués notamment de métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes.

Pour cela, diverses techniques de purification sont utilisées, parmi celle-ci la technique d'extraction liquide-liquide [1].

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique.

Dans l'industrie, elle concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc.

Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules. 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.

Cette méthode est, en général, plus économique que les procédés purement chimiques qui nécessitent souvent des produits coûteux.

L'acide laurique est un acide carboxylique. Il a été employé couramment dans l'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification des effluents liquides contenant les divers métaux.

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

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate par l'acide laurique.

Le but consiste à déterminer les principaux paramètres d'extraction de ces métaux.

Le travail réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale se divise en trois chapitres :

- Le premier chapitre : les généralités et rappels bibliographique sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

- Le deuxième chapitre : Partie Expérimentale.

Dans le troisième chapitre : Étude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans le chloroforme et le 1-octanol.

Enfin nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

## I.1. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

### I.1.1-Introduction

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux phases pratiquement non miscibles [1]. Cette technique de séparation est connue depuis longtemps déjà. Au début de ce siècle, les chimistes connaissaient quelques complexes de métaux non chargés tels que  $\text{HgCl}_2$  qui pouvaient être extraits et qui suivaient la loi de distribution de Nernst.

Un seul cas d'extraction d'un complexe formé d'une association d'ions était connu depuis 1842 : "l'extraction du nitrate d'uranyle par le diéthyl-éther".

La nouveauté depuis ces dernières années est que cette technique n'existe plus en tant que méthode isolée mais intervient de plus en plus en amont de différentes techniques d'analyses [2].

Actuellement, elle connaît un nouvel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie, consécutif à la hausse des coûts des matières premières et au souci permanent de la protection de l'environnement.

### I.1.2- Définitions

- **Extraction liquide-liquide:** L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique physicochimique de séparation et de concentration de composés ou d'éléments chimiques. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant encore appelée solvant [3].
- **Ex tractant:** 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 [3].
- **Diluant :** c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions métalliques que par ces propriétés physiques conformément à la règle de Taube [4].

Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extraction, minimise et stabilise la formation d'émulsions [5].

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.1.3. Historique**

Cette technique de séparation est connue depuis longtemps déjà. Au début de ce siècle, les chimistes connaissaient quelques complexes de métaux non chargés tels que  $\text{HgCl}_2$  qui pouvaient être extraits et qui suivaient la loi de distribution de Nernst.

Un seul cas d'extraction d'un complexe formé d'une association d'ions était connu depuis 1842 : "l'extraction du nitrate d'uranyle par le diéthyl-éther".

La nouveauté depuis ces dernières années est que cette technique n'existe plus en tant que méthode isolée mais intervient de plus en plus en amont de différentes techniques d'analyses [6].

Actuellement, elle connaît un nouvel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie, consécutif à la hausse des coûts des matières premières et au souci permanent de la protection de l'environnement [7].

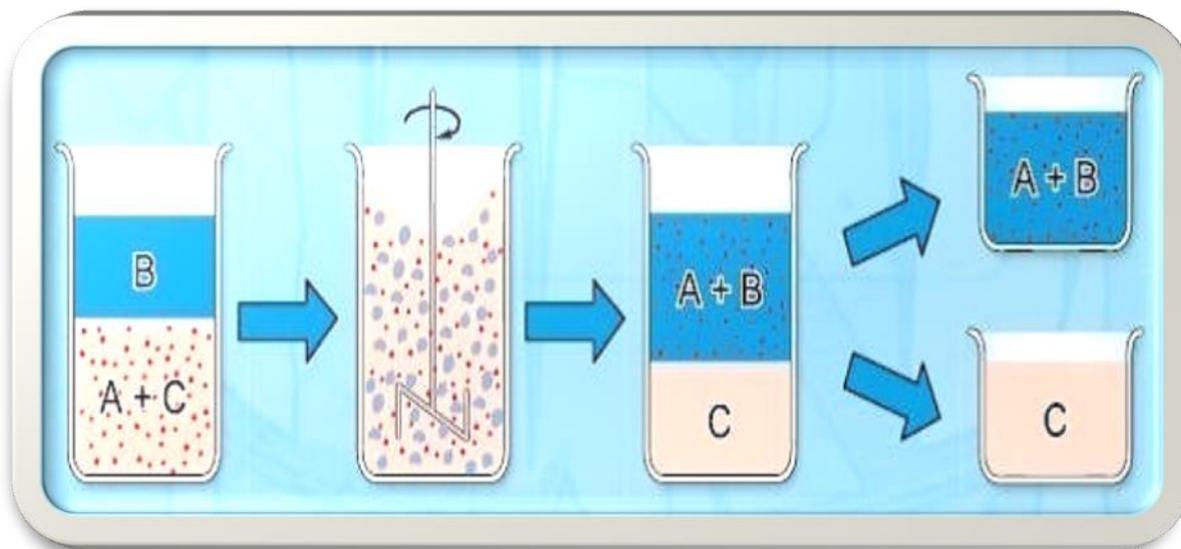
## **I.2. Détermination de l'équilibre liquide - liquide**

Pour réaliser cette extraction liquide-liquide deux opérations distinctes doivent être effectuées :

1. Le mélange intime de deux phases par brassage (agitation).
2. La séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles [8].

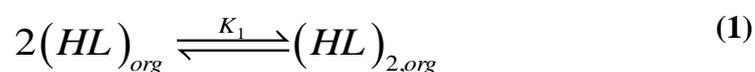
A l'équilibre, la phase aqueuse est dite (raffinat) et la phase organique (extrait) Figure(1) [9].



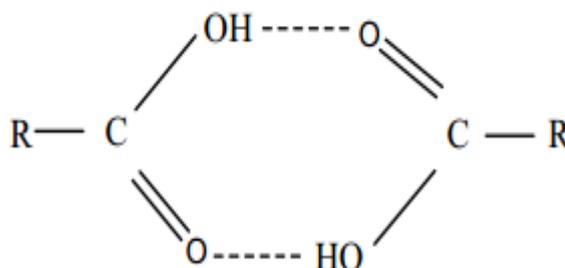
**Figure (1):** Schéma représentatif des différentes étapes pour déterminer l'équilibre liquide-liquide (A: soluté, B: solvant, C: diluant).

### I.3. Dimérisation de la molécule extractante en phase organique

Certaines molécules peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre:[10]



Les acides carboxyliques ( $RCO_2H$ ) comme exemple, peuvent subir une dimérisation par formation de liaisons hydrogène.



**Figure (2):** Structure dimérique du  $RCO_2H$

En effet, s'il y a par exemple formation de dimères  $(HL)_2$ , caractérisée par la constante d'équilibre (dans le solvant organique):

$$K_1 = \frac{[(HL)_{2,org}]}{[HL_{org}]^2} \quad (2)$$

Où le rapport de distribution  $d$ , est une forme alternative du coefficient de distribution exprimé par:

$$d = \left( [HL_{(org)}]_{monomère} + [HL_{(org)}]_{dimère} \right) / [HL] \quad (3)$$

La substitution de  $K_d$  et  $K_1$  dans l'expression donne:

$$d = K_d (1 + 2K_1 \cdot K_d [HL]) \quad (4)$$

Avec :

$$K_d = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_{aq}}$$

$K_d$ : représente la constante de distribution de la molécule  $[HL]$ .

#### I.4-Principe de base de l'extraction liquide - liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble, le sel ou l'acide minéral, dans un solvant organique en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes.

Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact aqueuse; il se L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules, d'agents complexant dont les groupement hydrophiles trempent dans la phase forme ainsi un front inter facial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides.

L'extraction liquide –liquide est fondée 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 s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives donc, approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans deux phases.

On peut donc écrire :

$$\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(org)} \quad (5)$$

Les indices (aqueuse) et (organique) désignent respectivement les phases aqueuse et Organique. Par définition :

$$\mu_{M,aq} = \mu_{M,aq}^0 + RT \log a_{M,aq} \quad (6)$$

$$\mu_{M,org} = \mu_{M,org}^0 + RT \log a_{M,org} \quad (7)$$

$\mu_M^0$  : Potentiel chimique standard de M dans la phase aqueuse et organique.

a : Activité thermodynamique de M dans la phase aqueuse et organique.

A l'équilibre d'extraction, les potentiels chimiques de M dans les deux phases sont égaux :

On obtient alors que :

$$\mu_{M,aq}^0 + RT \log a_{M,aq} = \mu_{M,org}^0 + RT \log a_{M,org} \quad (8)$$

Cela permet d'écrire :

$$\frac{a_{M,org}}{a_{M,aq}} = e^{-\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right)} = Cte \quad (9)$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits 8,314 (J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>).

T : température absolue (Kelvin).

$\Delta\mu^0$ : enthalpie libre standard de transfert d'une mole d'une phase à l'autre (J.mol<sup>-1</sup>).

La loi (9), dite loi de distribution implique qu'à température et pression constante, le rapport

$$a_{M(org)} / a_{M(aqu)}$$

Soit constant à l'équilibre :

$$a_{M(org)} / a_{M(aqu)} = P_M \quad (10)$$

$P_M$ : est la constante de distribution.

L'activité  $a_M$  dans chaque phase est liée à la concentration  $C_M$  par la loi de Berthollet Nernst :

$$a_M = f_M \cdot C_M \quad (11)$$

$f_M$  : est le coefficient d'activité.

On aura :

$$P_M = f_{M(org)} \cdot C_{M(org)} / f_{M(aqu)} \cdot C_{M(aqu)} = e^{+\Delta\mu/RT}$$

La détermination de la constante de distribution  $P_M$  pourra être réalisée si l'on connaît Les coefficients d'activité calculés par la loi de Dubay-Huckel. Mais si on travaille avec des solutions très diluées alors  $f_M \rightarrow 1$  et on aura [11] :

$$P_M = C_{M(org)} / C_{M(aqu)} \quad (12)$$

### I.5. Domaine d'application de l'extraction liquide- liquide

L'extraction liquide- liquide plusieurs applications telles que [12]:

- La séparation des composés à la température d'ébullitions voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation des azéotropes tel quel 'eau avec les acides minéraux.
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- La concentration et la purification des solutions diluées, opérations souvent plus économiques quel distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium).

- La substitution à la cristallisation fractionnée (séparation tantale-niobium) la séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium- vanadium et hafnium-zirconium).
- L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique).
- Les séparations devant être effectuées de manière automatisée dans un environnement hostile (traitements des combustibles nucléaires irradiés).

Actuellement, l'extraction liquide- liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc.

### **I.6. Les diluants et leur rôle**

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

Grace à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de l'extractant la valeur plus favorable au bon rendement et la sélectivité des exactions.

Parmi les caractéristiques généralement souhaitables d'un diluant, on peut citer :

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

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés souvent, des critères d'ordre économique et technique entrent enjeu dans le choix [13].

Les solvants qui prés un moment dipolaire permanent sont définis comme solvants dipolaires par opposition aux solvants apolaires qui ne possèdent pas de moment

électrique. Selon les interactions spécifiques avec les luté, on peut classer les solvants en:

**Solvants protiques** (hydrogène mobile): eau, ammoniac, alcools, phénols, acides, amides non substitués.

**Solvants aprotiques dipolaires** (ne peuvent pas donner de protons mais sont fortement polaires): cétones, diméthyl formamide , dérivés nitrés, nitriles, sulfones.

**Solvants aprotiques apolaires** essentiellement les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.

Ces classifications n'ont rien de rigoureux, de nombreuses autres sont encore proposées.

La constante diélectrique( $\epsilon$ ), elle, définit la polarisabilité moléculaire (ou polarisation moléculaire);elle perm et de se rendre compte de l'affinité des solvants entre eux. Dans le tableau(1), on donne les principaux solvants utilisés dans les opérations d'extraction liquide- liquide des métaux.

**Tableau (1) :** Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide [14].

	Masse volumique (g.cm <sup>-1</sup> )	Constante diélectrique $\epsilon$	Solubilité dans l'eau (g. l <sup>-1</sup> 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 substitués</b>			
Dichlorométhane	1.33	9.1	20
Chloroforme	1.50	4.8	10
Tétrachlorure de carbure	1.60	2.2	0.8
Dichlorométhane 1,2	1.26	10.4	9
Nétrométhane	1.14	36	10
Nétrobenzène	/	34.78	/

m-dichlorobenzene	1.28	5.0	0.1
<b>Alcools:</b>			
Hexanol-1	0.82	13.3	7
Octanol-1	0.82	10.34	/
Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
2-Ethyl-1-hexanol	/	4.4	/
<b>Ether:</b>			
Diéthylique	0.72	4.2	7.5
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.5
di(2-chloroethyl)éther	/	21.2	/
<b>Cétones:</b>			
Diéthylecétone	0.8	17	16
Méhylisobutycéto	0.8	13.11	16
Cyclohexanone	0.95	6.02	86
<b>Esters:</b>			
Acétate d'éthyle	0.9	6.02	86
Butyl acétate	/	5.01	/
Tributyl phosphate (TBP)	0.97	8.91	6

Contrairement à l'eau ( $\epsilon = 78$  à  $20^\circ\text{C}$ ), pratiquement tous les solvants organiques utilisés pour l'extraction présentent une faible valeur de la constante diélectrique.

## I.7-Classification des différents systèmes d'extraction

Plusieurs systèmes de classification existent dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominent. Le premier est présenté par Tremillon et le second par Marcus et Kertes [15].

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce dernier.

La classification de Marcus et Kertes est fondée sur le type de mécanisme d'extraction mise en oeuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques.

Quatre systèmes d'extraction sont recensés :

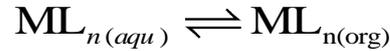
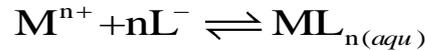
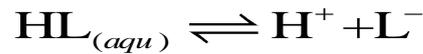
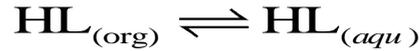
- Distribution par simple partage.
- Distribution impliquant un extractant aux propriétés chélatantes et/ou acide.
- Distribution impliquant une solvataion en phase organique.
- Distribution par formation de paires d'ions.

### I.7.1. Distribution par simple partage

Dans le cas de distribution par simple partage, le partage d'une molécule est fondé uniquement sur la différence de solubilité du soluté entre les phases aqueuse et organique. La seule réaction pouvant se produire est l'agrégation du soluté (dimère, trimère, etc.). Il est alors fréquent que les propriétés des agrégats, notamment en ce qui concerne la solubilité, soient différentes de celles du monomère. L'expression complète du coefficient de partage nécessite donc de connaître la valeur des constantes de formation des agrégats. Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

### I.7.2. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)

Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique  $M^{n+}$  par un extractant chélatant HL situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement). Le complexe formé  $ML_n$  est neutre électriquement et "complètement" coordonné. L'extractant HL est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse. L'extraction de M peut être formellement écrite suivant les différents équilibres ci dessous:



Il est aussi possible de schématiser ce processus à travers une seule équation -bilan si l'on considère que les espèces majoritaires sont  $\text{M}^{n+}$ ,  $\text{H}^+$  en phase aqueuse et  $\text{HL}$ ,  $\text{ML}_n$  en phase organique.

On a alors:



La constante d'équilibre s'écrit comme suit:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[(\text{ML}_n)_{\text{org}}][\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}][(\text{HL})_{\text{org}}]^n} \quad (14)$$

Et de coefficient de distribution :

$$D = \frac{[(\text{ML}_n)_{\text{org}}]}{[\text{M}^{n+}]} \quad (15)$$

D'où la relation :

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

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

L'extractant se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ainsi, le pH a une très forte influence sur l'extraction.

Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait : une, liée à un échange cationique et une autre qui peut varier selon la catégorie d'extractant.

Ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique.

C'est le cas, par exemple, les acides organophosphorés, les hydrox oximes et les hydroxy bases de Schiff.

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

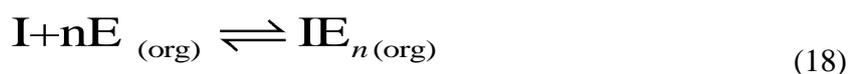
$$\text{Log} \alpha_{MN} = \text{Log} \frac{D_M}{D_N} = \text{Log} \frac{K_M}{K_N} + (m-n) \text{pH} + (m-n) \text{Log} [(HL)_{org}] \quad (17)$$

Qui indique que la sélectivité de séparation augmente avec le pH et la molarité de l'extraction 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 de valeurs des constantes d'extraction K et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait.

### I.7.3. Distribution impliquant une solvation en phase organique

La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvates par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de la solvation. Cependant, un grand nombre d'espèces peuvent être stabilisées en phase organique par solvation.

L'extraction par solvation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique. La solvation nécessite que l'extractant puisse impliquer un doublet libre dans une liaison avec l'espèce à extraire, grâce à un atome donneur tel qu'O<sup>-</sup>, N<sup>-</sup>, S<sup>-</sup> ou P<sup>-</sup> etc. A titre d'exemple, on peut citer les cétones, les alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphates ou oxyde de phosphore. L'extraction par solvation pour une espèce I peut se résumer ainsi:

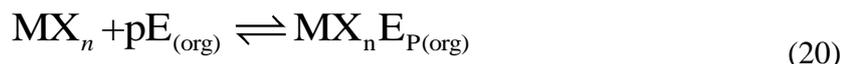


Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée.

C'est ce qui se passe avec un ion métallique  $M^{n+}$ .

Un contre-ion, halogène  $X_n$  par exemple, joue le rôle de ligand afin de former un complexe neutre  $MX_n$

Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvato en phase organique par un extractant approprié:



Il est aussi possible que l'espèce neutre puisse passer en phase organique et être solvatée par la suite dans cette même phase.

Dans ce cas, une étape supplémentaire doit être écrite:



La solvation a alors lieu en phase organique:



Cependant, ces deux schémas correspondent au même équilibre thermodynamique.

Il est aussi possible de schématiser ces deux processus par une seule équation si on considère un extractant E, un cation métalliques  $M^{n+}$  et d'un anion X, donc l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



Dont la constante d'extraction est :

$$K_{ex} = \frac{[(MX_n E_p)_{org}]}{[M^{n+}][X^-]^n [E_{org}]^p} \quad (24)$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D = \frac{[(MX_n E_p)_{org}]}{[M^{n+}]} = K [X^-]^n [E_{org}]^p \quad (25)$$

On peut écrire donc:

$$\text{Log}D = \text{Log}K + n \text{Log}[X^-] + p \text{Log}[E_{org}] \quad (26)$$

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

#### I.7.4 .Distribution par formation de paires d'ions

L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié.

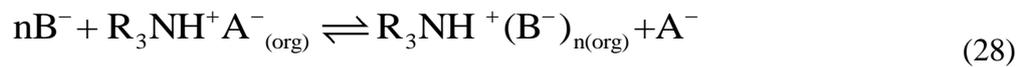
Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit d'une extraction d'ions associés.

La partie cationique de la paire d'ions est habituellement un cation alkylammonium, arsonium ou phosphonium.

Dans le cas d'une extraction par les amines, cette dernière est préalablement salifiée par un acide minéral



Le sel d'ammonium quaternaire est alors capable d'échanger son anion A-avec un ou plusieurs complexes B-de la phase aqueuse [16]:



### I.8. Paramètres de l'extraction

#### I. 8.1. Coefficient de distribution

On peut relier les activités thermodynamique (a) du soluté à ses concentrations  $C_M$ ,  $a_{aq}$  et  $C_{M,org}$  dans les deux phases grâce aux facteurs d'activité  $\gamma_M$  par la loi de Berthollet Nernst:

$$a_M = \gamma_M C_M \quad (27)$$

$\gamma_M$ : facteur d'activité

$$\text{On a: } K_M = \frac{a_{M,org}}{a_{M,aq}} = \frac{\gamma_{M,org} \cdot C_{M,org}}{\gamma_{M,aq} \cdot C_{M,aq}} = e^{-\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right)} \quad (28)$$

On définit souvent un coefficient analytique, le coefficient de distribution ou de partage  $K_d$  par la relation suivante :

$$K_d = \frac{C_{M,org}}{C_{M,aq}} \quad (29)$$

$$K_M = \frac{\gamma_{M,org}}{\gamma_{M,aq}} K_d \quad (30)$$

Dans le cas des solutions infiniment diluées, le facteur d'activité tend vers 1 et donc :

$$a_M = C_M \quad (31)$$

Alors:

$$K_M = K_d \quad (32)$$

La constante de distribution  $K_M$  est la constante de la réaction chimique qui a lieu entre le soluté et l'extractant lors du transfert de ce soluté d'une phase à l'autre.

Les relations (27) et (28) ne sont pas valables que si l'espèce métallique se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un nouveau paramètre  $D$  plus utile est alors utilisé; le coefficient de distribution  $D_M$ .

$$D_M = \frac{\sum C_{M,org}}{\sum C_{M,aq}} \quad (33)$$

Où  $\sum C_{M,org}$  désigne la somme des concentrations du cation métallique  $M$  sous toutes ses formes en phase organique et  $\sum C_{M,aq}$  la somme des concentrations du cation métallique  $M$  sous toutes ses formes en phase aqueuse.

### I.8.2. Efficacité d'une extraction

L'extraction liquide- liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité où le taux de cette espèce extraite en phase organique s'exprime en pourcentage (%).

$$E_M = 100 \cdot C_{M, org} \cdot V_{M, org} / \left( C_{M, org} \cdot V_{M, org} + C_{M, aq} \cdot V_{M, aq} \right)$$

$$= 100 \cdot D_M / \left[ D_M + \left( V_{M, aq} / V_{M, org} \right) \right] \quad (34)$$

Dans le cas où les volumes des deux phases sont égaux  $(V_{M, aq} / V_{M, org}) = 1$

$$E_M = 100 D_M / (D_M + 1) \quad (35)$$

### I. 8. 3. Facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ )

Le coefficient de sélectivité ou le facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ ) de deux espèces métalliques M et N est défini comme étant le rapport de leurs coefficients de distribution  $D_M$  et  $D_N$  établis dans les mêmes conditions expérimentales [17]:

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N \quad (36)$$

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de  $\alpha_{MN}$  est différente de l'unité, c'est à dire, l'un des coefficients de distribution est très faible et l'autre relativement important.

### I. 9. Classification des systèmes d'extraction

La formation des complexes métalliques électriquement neutres (et lipophiles) est nécessaire au transfert de phase. Elle peut être obtenue grâce à une interaction chimique entre l'ion métallique et la molécule extractant. Selon la nature chimique de l'extractant et le type d'interaction, on classe les phénomènes d'extraction en quatre catégories [18] :

- l'extraction par solvatation.
- l'extraction par échange de cations.
- l'extraction par chélation.
- l'extraction par échange d'anions.

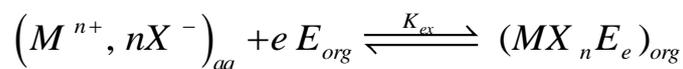
Les paragraphes suivants ont pour but de présenter ces différents systèmes en dégageant les mécanismes fondamentaux qui régissent l'extraction d'espèces.

### I.9.1-Extraction par solvation

La solvation peut être définie comme étant la centration d'un cation et d'un anion initialement présents en solution aqueuse et transférés ensemble en phase organique grâce à un extractant organique lipophile neutre disposant d'hétéroatomes (O, S, P ou N).

Ces derniers ont la faculté d'engager leurs doublets libres pour former une liaison de coordination avec un acide de Lewis (proton ou cation métallique), en éliminant les molécules d'eau hydratant le complexe en phase aqueuse [19].

Les équilibres qui régissent ce type d'extraction sont de la forme :



Avec :

X<sup>-</sup> = ligand anionique, organique ou non, complexant le cation métallique.

E = extractant organique extractant lipophile neutre.

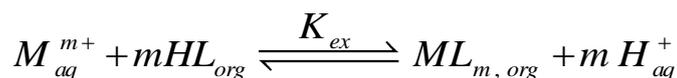
Les systèmes d'extraction par solvation ont la particularité suivante : l'équilibre d'extraction est le plus souvent régi par la concentration de l'ion antagoniste X<sup>-</sup> en phase aqueuse.

### I. 9. 2. Extraction par échange de cations

Les extractants impliqués dans ce type d'extraction sont des composés organiques lipophiles ayant un caractère acide (-COOH, -SO<sub>3</sub>H, -NH<sub>3</sub>, -SH, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, ...), ou encore des sels de tels composés.

Les molécules extractantes agissent en neutralisant la charge du cation métallique présent en phase aqueuse par échange d'un ou plusieurs protons.

Le système d'extraction est représenté par l'équilibre suivant :



Avec :

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

D'où :

$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log [HL]_{org} + m pH \quad (37)$$

Il apparaît dans cette expression que l'augmentation du pH favorise l'extraction du cation métallique.

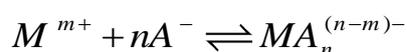
### I. 9. 3. Extraction par chélation

Dans un système d'extraction par chélation, la molécule extractante joue souvent à la fois un rôle solvant (ou complexant) et d'échangeur de cation. Il possède un groupement fonctionnel donneur (atomes d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordonner avec le cation métallique et un groupement acide tel que  $^-OH$  ou  $^-SH$  afin de former un chélate métallique qui sera alors extrait.

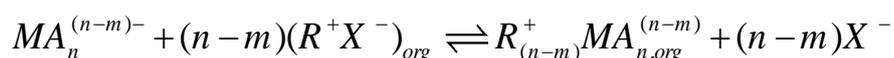
### I. 9. 4. Extraction par échange d'anions

Les extractants échangeurs d'anions sont principalement des sels de bases organiques capables d'interagir avec des complexes métalliques neutres ou anioniques pour former des paires d'ions transférables en phase organique. On trouve dans cette classe les sels d'amines lipophiles protonées (ALAMINE 336, HOSTAREX A324), ainsi que les sels d'ammonium quaternaire (ALIQAT 336).

Certain milieux aqueux (acide minéral HA) complexent les cations métalliques en formant des espèces anionique qui régit par l'équilibre suivant :



Au cours de la réaction d'échange, il se forme une paire d'ions entre le réactif cationique ( $R^+X^-$ ) et le complexe métallique anionique :



$R^+X^-$  : Extractant dans la phase organique.

## I.10. Phénomène de synergie et antagonisme

### I.10.1. Définition

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide- liquide est donnée par M. Taube [20]. La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange de deux extractants. L'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme.

On quantifie le phénomène en déterminant le coefficient de synergie S:

$$S = \text{Log} \frac{D_{1,2}}{D_1 + D_2} \quad (38)$$

S > 0 : synergie positive.

S < 0 : synergie négative.

S = 0 : pas d'effet.

D<sub>1</sub> : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 1.

D<sub>2</sub>: coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 2.

D<sub>1,2</sub>: coefficient de distribution obtenue avec le mélange 1+2.

### I.10.2. Systèmes synergiques

T.V. Healy [21] établit la classification suivante pour tous les systèmes de synergie par association de deux extractants:

- Extractant échangeur de cations / extractant neutre.
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anion.
- Extractant échangeur d'anions / extractant solvant.
- Deux extractants échangeurs de cations.
- Deux extractants neutres.
- Deux extractants échangeurs d'anions.

Le mélange d'un extractant acide (HL), chélatant ou non et d'un extractant solvant (S), constitue le système synergique le plus étudié et le mieux connu dans la littérature.

En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N. Irving [22], permettant de prévoir la synergie:

- Un extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique.

- Le second extractant se substitue aux molécules d'eau de coordination du complexe métallique neutre, le rendant ainsi plus lipophile.
- Ce deuxième extractant est coordonné moins fortement que le premier.
- La coordination du métal est favorable.
- La géométrie des extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

## **I.11. Avantages et Inconvénients de l'extraction liquide-liquide**

### **I.11.1.. Avantages**

L'extraction liquide-liquide demeure la technique de purification la plus employée au laboratoire et cela pour ses divers avantages qu'elle présente par rapport à d'autres opérations, citons quelques principaux avantages [23].

- ✓ Facilité de mise en œuvre.
- ✓ Rapidité.
- ✓ Moindre coût.
- ✓ Application à de grandes quantités ou même à des traces.

### **I.11.2. Inconvénients [24].**

- Nécessité de grands volumes de solvants.
- Difficile à automatiser.
- Le solvant doit être miscible avec l'eau.

## **II.1.Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide- liquide du cuivre Par l'acide carboxylique**

Les acides carboxyliques sont des composés organique renfermant dans leur molécule le groupe caractéristique (-COOH) appelé groupe carboxyle. Ils sont caractérisés par leur capacité pour former des sels avec certain nombre de métaux, incluant les alcalins et les alcalino-terreux [25,26].

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. ils sont commodément utilisés dans l'extraction d'un certain nombre d'ions métalliques.

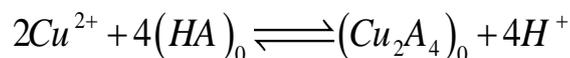
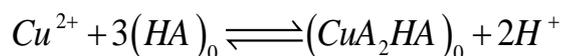
Au début des années 1950, différentes procédures mettant en jeu les acides carboxyliques pour la séparation des métaux tels que le cuivre et le béryllium ont été proposé [27,28]. Après ces applications analytiques du système d'extraction carboxylate, Hok-Bernstrom a publié une série de documents traitant l'analyse quantitative des équilibres d'extraction impliquant les carboxylates métalliques [29,30]. Depuis lors, l'extraction de carboxylates métalliques a été largement étudié et le sujet a été revu de temps en temps par plusieurs auteurs [31,32, 33]. Martinov a élaboré une compilation des données de l'extraction de métaux avec des acides organiques incluant les acides carboxyliques [34].

La caractéristique la plus remarquable des systèmes d'extraction du carboxylate de métaux est que de nombreux métaux sont extraits par les acides carboxyliques comme une espèce oligomériques construits par un pont carboxyle entre les deux atomes de métal et / ou par un pont hydroxo / oxo entre les métaux [35,36]. L'espèce dimère de cuivre(II) bien connu dans les solvants non polaire [37,38] est une oligomère de type  $\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{HL})_2$ , où les quatre groupes carboxyle font un pont entre deux cations métalliques de cuivre (II) à une structure semblable à lanterne. Dans les systèmes carboxylate de cuivre (II), cependant, une espèce monomère devrait essentiellement être extraite avec un dimère. Par exemple, dans le système décanoate de cuivre (II) un monomère  $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$  a été analysé avec le dimère  $\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{HL})_2$  sous une concentration de cuivre dans la phase organique  $< 10^{-5}\text{M}$  [39]. En outre, une seule espèce monomère, sans un dimère, a également été rapporté pour le système d'extraction du cuivre (II) par l'acide 2-bromododecanoic dans l'hexane, alors qu'une espèce dimères simples a été analysé pour un système d'acide 2-bromopentanoïque/ benzène.

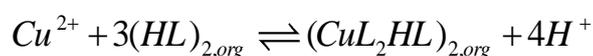
Toutefois, avec certains acides carboxyliques stérique ment encombré tel que l'acide triméthylacétique[40], acide  $\alpha$ -bromo-stéarique [41], l'acide cyclohexane carboxylique [42], et cyclopentyl-acétique [43], une espèce monomère est trouvée avec le dimère.

À cause de la grande solvation par les alcools et les cétones, les espèces monomères et dimères sont en équilibre dans ces solvants [44,45].

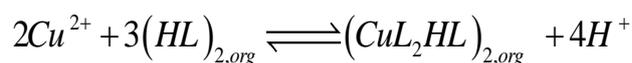
Dans l'extraction de cuivre (II) avec de l'acide décanoïque dans le 1-octanol, Yamada et al. [46] ont noté que les monomères et dimères de Cu (II) décanoates étaient responsables de l'extraction:



Dans l'extraction du cuivre(II) par différent acide carboxylique aliphatique tel que nbutyrique, n-valérique, n-caproïque, n-heptanoïque, n-caprylique, n-pelargonique et ncaprique, utilisant le benzène comme solvant, IsaoKojima et al [47] montrent que l'espèce extraite est  $(CuL_2HL)_2$ . L'équilibre d'extraction s'écrit:



Ghanadzadeh et Abbasnejad [48] ont étudié l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate ( $[Na_2SO_4] = 0.1M$ ) par l'acide laurique dans le benzène. Ils ont constaté que Le coefficient de distribution (D) et le pourcentage d'extraction (% E) augmente avec l'augmentation de pH. Ils ont aussi observé que le pH, le pourcentage extraction (E%) et la constante distribution (D) diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de Cu (II) ( $5.10^{-4}$  à  $2,5.10^{-2}$  M) et diminuent avec l'augmentation de la concentration d'acide laurique (0,2 à 0,5M) .L'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique s'effectue selon la réaction suivante :



En 2015, Guerdouh, A. et al[49,50]ont étudié l'effet du solvant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate ( $[NaNO_3] = 1M$ ) par l'acide laurique de concentration faible de (0.01,0.02 et 0.04M) . Ils ont montré que l'extraction du cuivre(II) dans les solvants non polaires est meilleure que celui dans les solvants polaires. Les complexes organométalliques du cuivre(II) extraits par l'acide laurique dans la phase organique sont de type  $CuL_2HL$  et  $CuL_2$  dans les solvants non polaires et polaires respectivement.

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'extraction du cuivre (II) en milieu nitrate par l'acide laurique concentration élevée de (0.1, 0.2 et 0.4M)

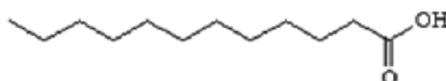
Le but consiste à déterminer les principaux paramètres d'extraction de ce métal en faisant varier le pH et la concentration de l'extractant. Ainsi quel est la structure du complexe de cuivre(II) avec l'acide laurique à de fortes concentrations.

## II. Partie Expérimentale

### II.1. caractéristiques de l'acide laurique

L'acide laurique, appelé aussi *n*-dodécanoïque, est un acide gras saturé à 12 atomes de carbone, de Formule semi-développée d'acide laurique ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ ).

#### II.1.1 Propriétés physiques



**Figure (3) :** Formule semi-développée d'acide laurique.

**Tableau (2) :** Propriétés physico-chimiques d'acide laurique.

Propriétés	Valeur
Poids moléculaire (g/mol)	200.32
Solubilité d'acide caprique dans l'eau	Non miscible
Masse volumique (g/cm <sup>2</sup> ) à 25°C kg .l <sup>-1</sup>	6,91 (vapeur), 0,883 (liquide)
Point de fusion (°C)	43.2
Point d'ébullition (°C)	298,9
Pression de vapeur (mm Hg)	1 à (121 °C) 50 à (210 °C)
Point d'éclair (°C)	165
densité (kg/m <sup>3</sup> )	880

## II-2- caractéristiques de cuivre

### II-2-1-Propriétés physiques et chimiques

Le cuivre est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique  $3d_{10} 4s_1$  a des degrés d'oxydation égaux à I, II et III, sa structure est cubique à face centrée (CFC), il réagit très lentement avec l'acide chlorhydrique concentré.

La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu  $[(Cu(H_2O)_6)]^{+2}$  et  $(CuCl_2, 2H_2O)$ .

Le cuivre a une grande aptitude à la construction d'alliage dont les laitons et les bronzes sont les plus répandus, et c'est le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent, aussi il confère des débouchés très importantes dans l'industrie et le bâtiment à cause des propriétés remarquables anti corrosion.

On peut obtenir plusieurs complexes de cuivre (II) en traitant les solutions hydratées avec des ligands [51].

Les propriétés physico-chimiques de cuivre sont regroupées dans le tableau (3) suivant.

**Tableau (3) :** Les propriétés physico-chimiques de cuivre

Caractéristiques	Valeurs	Caractéristiques	Valeurs
Nombre atomique	29	Isotope	$^{63}Cu$ $^{65}Cu$
Masse atomique	63.546	Nombre de période	4
Densité	8960(293K)	Configuration Electronique	$[Ar] 3d_{10} 4s_1$
	7940 (m.p)		
Point de fusion	1084.62°C	Nombre de groupe	11
Point d'ébullition	2562°C	Etat d'oxydation	+1, +2, +3
Structure cristalline	CFC	Classification d'élément	métal
Potentiel standard	+0.522 V ( $Cu^+/Cu$ )	Enthalpie d'évaporation	306.7 KJ/mol
	+0.345 V ( $Cu^{+2}/Cu$ )		
Etat physique	solide	Enthalpie de fusion	13 KJ/mol

## II.3. Caractéristiques des solvants

### II.3.1. Caractéristiques du 1-octanol

Le 1-octanol est un alcool linéaire de formule brute  $C_8H_{18}O$  et de structure chimique développé [52]:



**Figure (4) :** Structure chimique du 1-octanol.

C'est un produit chimique intermédiaire utilisé dans les domaines suivants : parfumerie, cosmétiques, solvant anti-écume [53].

Cette substance est irritante pour les yeux et les voies respiratoires et elle est modérément irritante pour la peau. L'ingestion du liquide peut entraîner une aspiration au niveau des poumons.

Il est nocif pour les organismes aquatiques.

Il est fortement recommandé de ne pas laisser ce produit contaminer l'environnement. Une contamination dangereuse de l'air est lentement atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C [54].

Les propriétés physico-chimiques de 1-octanol sont résumées dans le tableau (4).

**Tableau (4) :** Propriétés physico-chimiques du 1-octanol.

Caractéristiques	Valeurs	Référence
Masse molaire (g/mol)	130.23	[55]
Point d'ébullition (°C)	195	
Point de fusion (°C)	-16	
Point d'inflammation (°C)	90	
Densité	0.83 g/cm <sup>3</sup> à (20°C)	
Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> )	0.3 g/l à (20°C)	
Pression de vapeur (hPa)	0.031 à (20°C)	
Moment dipolaire $\mu$ (debye)	1,76	[56]

### II.3.2. Caractéristiques du chloroforme

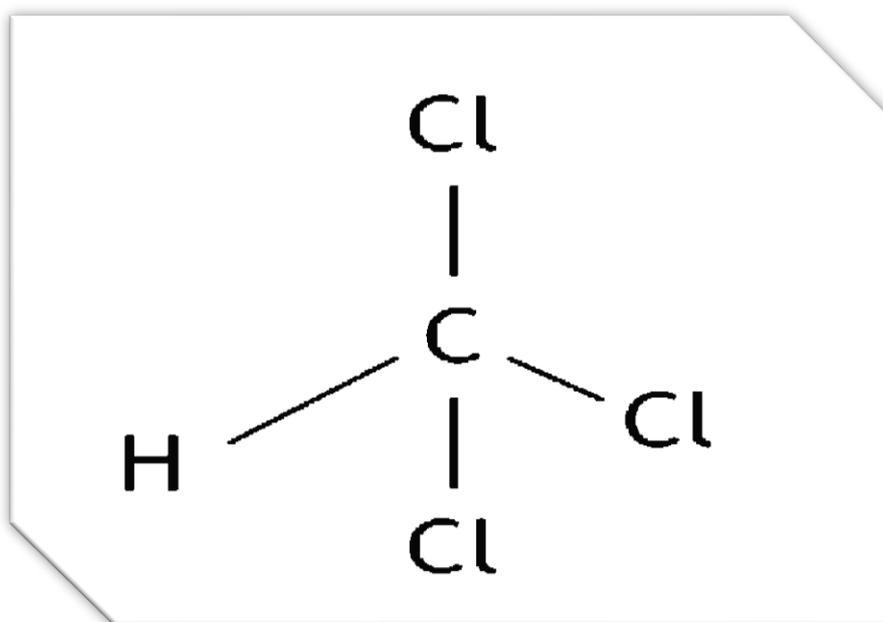
Le chloroforme ou trichlorométhane est une molécule d'origine naturelle issue des réactions d'halogénéation et sa présence dans l'environnement est due pour 90% à ses émissions non anthropiques [57], Le chloroforme est un liquide incolore, volatil. Nocif la peau.

Effet cancérigène suspecté.

Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et ingestion Il est très peu soluble dans l'eau, par contre miscible avec la plupart organiques.

En outre, le trichlorométhane dissout un grand nombre de substances telles que graisses, huiles, résines.

Le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) a pour formule chimique développé.



**Figure (5) :** Structure chimique du chloroforme.

Fréquemment utilisé comme solvant, il est utilisé principalement pour [58].

- ❖ La fabrication d'hydrocarbures chlorofluorés.
- ❖ L'extraction des huiles essentielles.
- ❖ L'extraction dans l'industrie des produits pharmaceutiques.
- ❖ L'extraction dans l'industrie des matières plastiques.

Tableau (5) : Propriétés physico-chimiques du chloroforme.

Caractéristiques		Valeurs	Référence
Masse Molaire (g/mol)		119,38	[59]
Point d'ébullition (°C)		61,3	
Pression de vapeur (Pa)		21262 à (20°C)	
		26264 à (25°C)	
Densité	Vapeur	4,12	
	liquide	1,48	
Facteurs de conversion (mg .m <sup>-3</sup> )		1 ppm = 4,96	
Solubilité dans l'eau (g .L <sup>-1</sup> )		8,2 à (20°C)	
Moment dipolaire $\mu$ (debye)		1,86	[60]

#### II.4.Produits et solutions

La solution de cuivre a été préparée à partir de nitrate du cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

(Fluka) et nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.

- ❖ le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) :  $M = 119,38$  g/mole.
- ❖ 1-octanol ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ ) :  $M = 130,23$  g/mole.
- ❖ nitrate du cuivre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) :  $M = 249,5$  g /mole.
- ❖ nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) :  $M = 85$  g /mole,  $C = 1\text{M}$ .
- ❖ Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) :  $M = 40$  g/mole,  $C = 0,3\text{M}$ .
- ❖ L'acide laurique ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ ) :  $M = 200,32$  g /mole, ( $C = 0,1, 0,2$  et  $0,4\text{M}$ ).

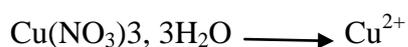
**II.5. Préparation des solutions****III.5.1. Préparation d'une solution 400 ppm de nitrate de cuivre**

Calcul de la masse nécessaire de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

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

$$400 \text{ ppm} \longrightarrow C$$

$$C = (400 \times 1) / 1000 = 0.4 \text{ g/l}$$



$$M \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 247.5$$

$$m (\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \text{ g } 0.4 \text{ g} ; m (\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 1.782 \text{ g dans } 1 \text{ l}$$

La masse de  $(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  dans 500 ml est

$$m (\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = (1.782 \times 0.5) / 1 = 0.891 \text{ g}$$

$$m (\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.196 \text{ g}$$

Calcul de la masse nécessaire de  $\text{NaNO}_3$

On a:

$$M = 84.5 \text{ g/mol}$$

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

$$V = 0.25 \text{ ml}$$

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

$$C = m/V \times M$$

$$m = C \times V \times M$$

$$\text{Donc : } m = 1 \times 0.25 \times 84.5 = 21.125 \text{ g}$$

$$m (\text{NaNO}_3) = 21.125 \text{ g}$$

**II.5.2. Préparation d'une solution 0.5M de l'acide laurique (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOH)**

Calcul de la masse nécessaire de (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> COOH)

On a:

$$M = 200.32 \text{ g/mol}$$

$$C = 0.1 \text{ M}$$

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

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

$$C = m/V \times M$$

$$m = C \times V \times M$$

$$\text{Donc : } m = 0.1 \times 0.5 \times 200.32 = 10.0116 \text{ g}$$

$m_{\text{(CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH)}} = 10.0116 \text{ g}$
---

**II.5.3. Préparation d'une solution 0.3M d'hydroxyde de sodium (NaOH) [50].**

Calcul de la masse nécessaire de (NaOH)

On a:

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

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

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

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

$$C = m/V \times M$$

$$m = C \times V \times M$$

$$\text{Donc : } m = 0.3 \times 0.1 \times 40 = 1.2 \text{ g}$$

$m_{\text{(NaOH)}} = 1.2 \text{ g}$
-------------------------------------

Calcul de la masse nécessaire de NaNO<sub>3</sub>

On a:

$$M = 85 \text{ g/mol}$$

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

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

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

$$C = m / V \times M$$

$$m = C \times V \times M$$

$$\text{Donc : } m = 1 \times 0.1 \times 85 = 8.5 \text{ g}$$

$$m_{(\text{NaNO}_3)} = 8.5 \text{ g}$$

## II.6. Techniques et appareillages utilisés

Le dosage du cuivre(II) dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PRIM SECOMAM RS 232.

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

### ❖ Le pH mètre

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



**Figure(6):** pH-mètre PHS-3

### ❖ Spectroscopie électronique

Le dosage du cuivre(II) dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PRIM SECOMAM RS 232.



**Figure (7):** spectrophotomètre PRIM SECOMAM RS 232

## II .7.Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermo régulée à 20°C, 25 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration  $6.3 \times 10^{-3} \text{M}$  a agité avec 25 ml de solvant organique contenant (0.1 ,0.2 et 0.4M) de L'acide laurique.

L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante.

La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.3 M de même force ionique dans le système.

Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des Prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du cuivre(II) au pH considéré.

La concentration de cuivre dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de cuivre dans la phase aqueuse avant et après extraction.

Le cuivre absorbe à une  $\lambda_{\text{max}}=810\text{nm}$ .

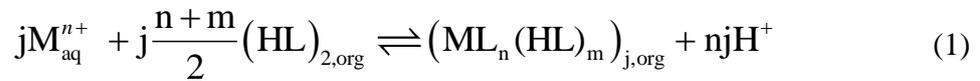
Dans l'extraction du cuivre(II), nous avons procédé respectivement à l'étude de l'influence du pH, de la concentration de l'extractant et de l'effet de diluant.

Le but de ces études vise en même temps l'optimisation des paramètres d'extraction ainsi que la recherche des stœchiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction pour chaque diluant.

### III.1.DISCUSSION DES RESULTATS

#### III.1.1.Traitement général d'équilibre d'extraction du cuivre(II) par acide laurique

L'acide laurique existe sous forme dimérique dans les solvants non polaires comme le chloroforme, l'extraction d'une espèce métallique  $M^{2+}$  est décrite par l'équilibre suivant:



Où : les indices aq et org correspondent aux phases aqueuses et organiques, respectivement.

j : degré de polymérisation du complexe.

(HL)<sub>2</sub> : extractant en forme dimère.

n : charge cationique.

m : nombre d'acide monomérique contenu dans le complexe.

La constante d'extraction est:

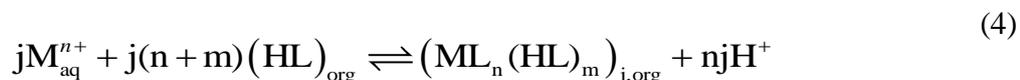
$$K_{ex1} = \frac{[(ML_n(HL)_m)_j]_{org} [H^+]^{nj}}{[M^{n+}]_{aq}^j [(HL)_2]_{org}^{j(n+m)/2}} \quad (2)$$

Le coefficient de distribution D du métal entre les phases organiques et aqueuses peut être exprimé comme suit :

$$\log D = (j-1)\log[M^{n+}]_{aq} + j\frac{n+m}{2}\log[(HL)_2]_{org} + (nj)\text{pH} - \log \alpha_{Cu} + \log j + \log K_{ex1} \quad (3)$$

Avec :  $\alpha_M$  est le coefficient de complexation du métal dans la phase aqueuse.

L'acide laurique existe sous forme monomérique dans les solvants polaires comme le 1-octanol, l'extraction d'une espèce métallique  $M^{2+}$  est décrite par l'équilibre suivant:



La constante d'extraction est:

$$K_{ex2} = \frac{[(ML_n(HL)_m)_j]_{org} [H^+]^{nj}}{[M^{n+}]_{aq}^j [(HL)]_{org}^{j(n+m)}} \quad (5)$$

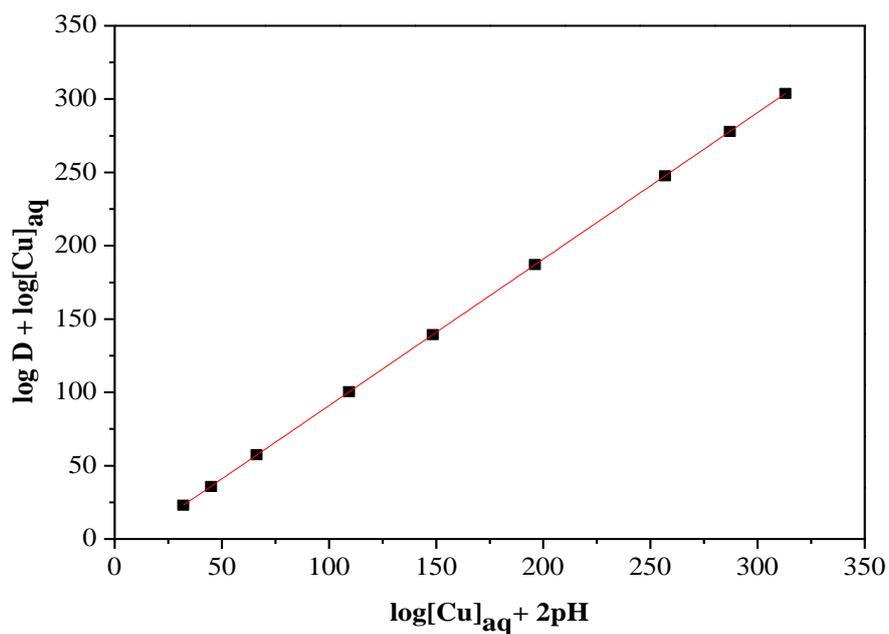
Le coefficient de distribution D du métal entre les phases organiques et aqueuses peut être exprimé comme suit :

$$\log D = (j-1)\log[M^{n+}]_{aq} + j(n+m)\log[(HL)]_{org} + (nj) \text{pH} - \log \alpha_{Cu} + \log j + \log K_{ex2} \quad (6)$$

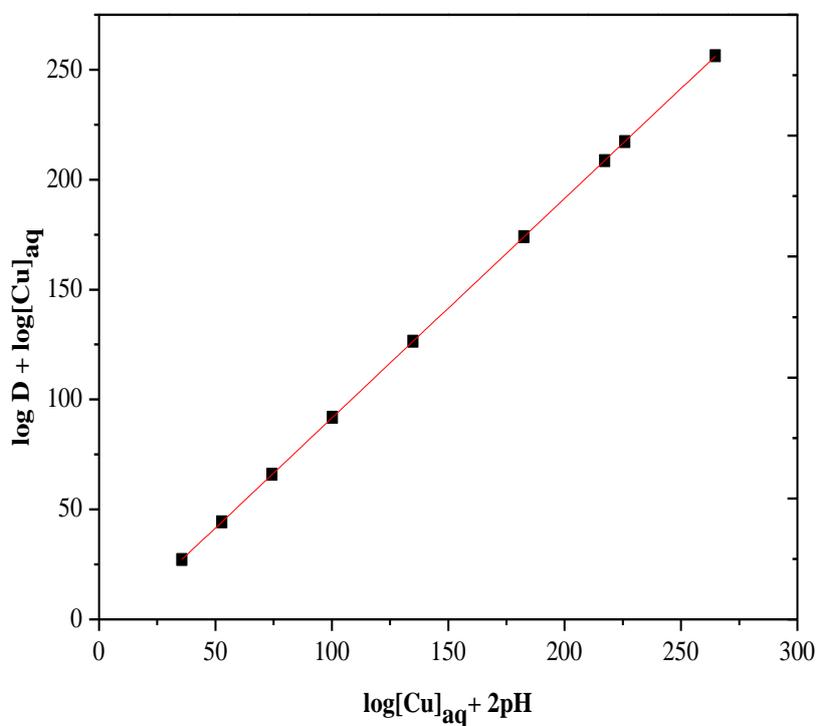
Pour déterminer les coefficients stœchiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisés la méthode des pentes qui consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction du pH de la phase aqueuse et en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant. .

### III.1.2.Détermination du degré de polymérisation

Le degré de polymérisation du complexe de cuivre extrait dans le chloroforme et le 1-octanol est déterminé par la pente de la courbe selon les équations (3et 6). Comme le montre les Figure (8et9), la pente de la courbe est proche de l'unité ce qui confirme la forme monomérique du complexe extrait dans le chloroforme et le 1-octanol ( $j=1$ ).



**Figure (8)** : Détermination du degré de polymérisation du complexe de cuivre dans le chloroforme.



**Figure (9)** : Détermination du degré de polymérisation du complexe de cuivre dans le 1-octanol.

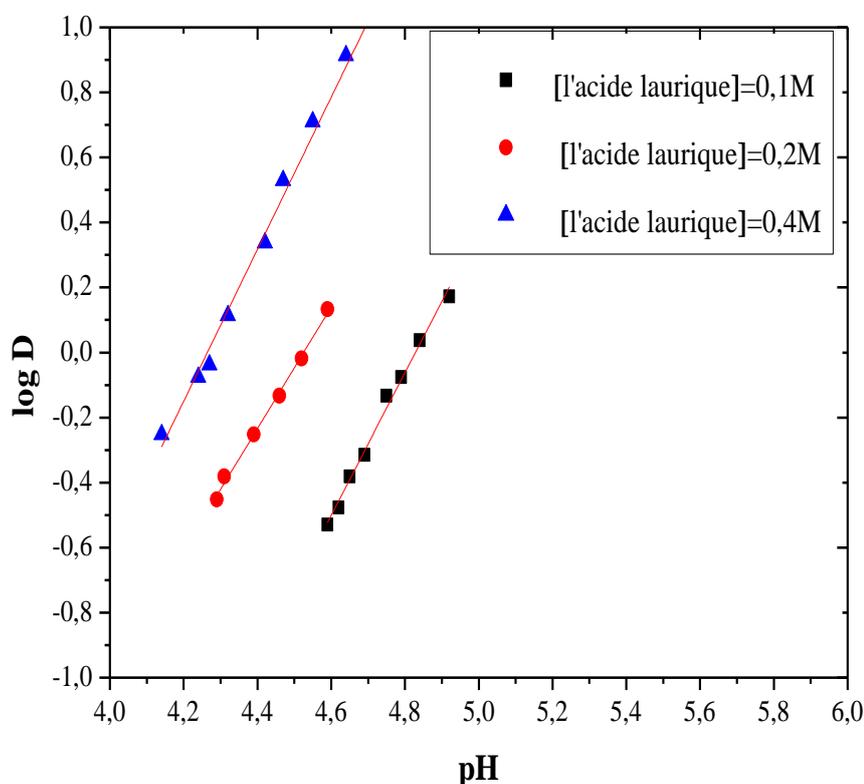
### II .1.3.Effet du pH

Une étude de la variation de Log D en fonction du pH à constante concentration de l'acide laurique, a été effectuée dans le chloroforme et le 1-octanol.

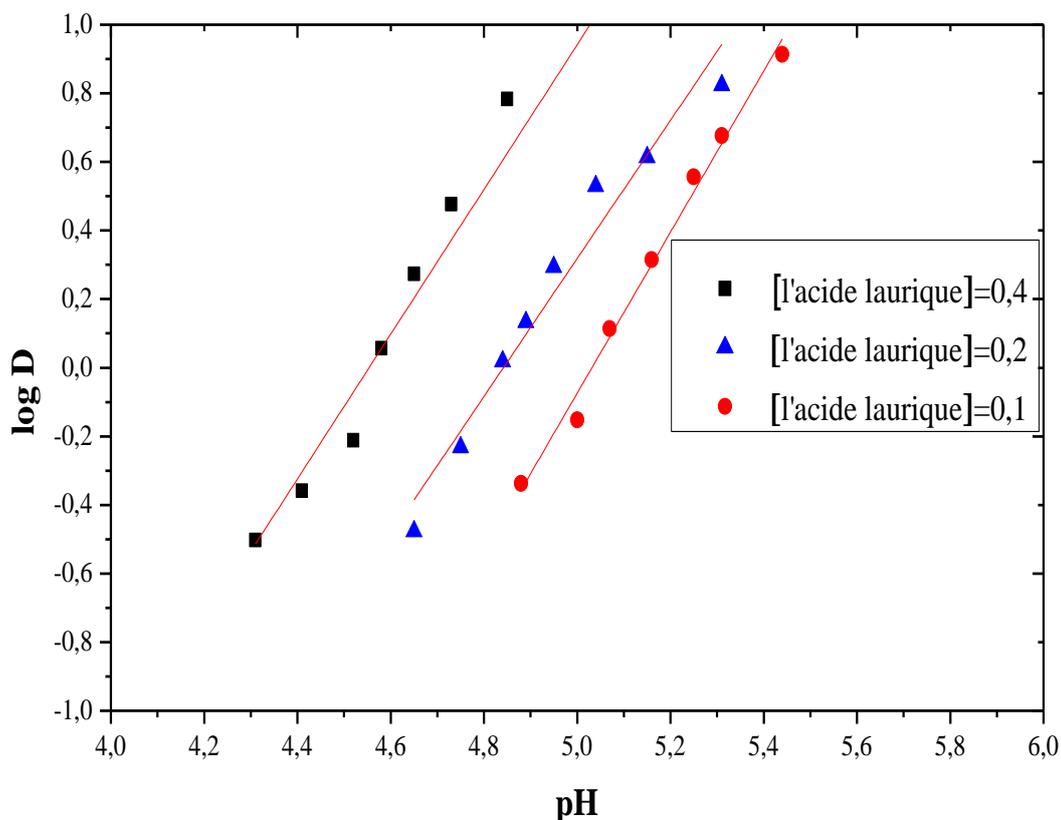
Nous avons représenté sur les Figure (10 et 11), les courbes d'extraction  $\text{Log D} = f(\text{pH})$  à  $20^\circ \text{C}$  du cuivre(II) à partir du milieu nitrate (force ionique  $I=1$ ), pour diverses concentrations de l'acide laurique (0.1, 0.2 et 0.4M).

Dans tous les cas, on constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du cuivre(II) augmente.

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



**Figure (10):** Influence du pH sur le coefficient de distribution phase organique : l'acide laurique dans le chloroforme.

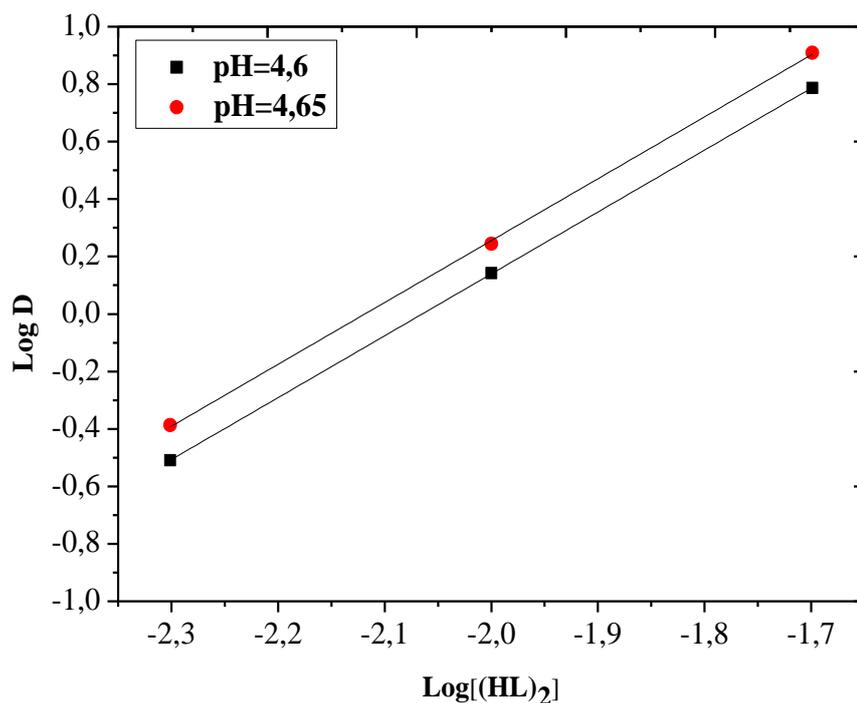


**Figure (11):** Influence du pH sur le coefficient de distribution phase organique : l'acide laurique dans le 1-octanol.

### III .1.4.Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration en, nous avons suivi les variations de Log D en fonction de Log  $[(HL_{(org)})_2]$  et Log  $[HL_{(org)}]$  à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu nitrate de force ionique unitaire dans le chloroforme et le 1-octanol.

Sur la figure (12), nous représentons les variations de  $\text{Log } D = f(\text{Log } [(HL_{(org)})_2])$ , c'est-à-dire, Log D en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme dimérique et à différentes valeurs de pH pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans le chloroforme.



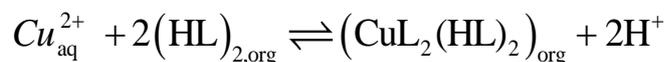
**Figure (12):** Influence de la concentration de: l'acide laurique sur le coefficient de distribution D, phase organique: l'acide laurique dans le chloroforme.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc  $p=2$ , ceci confirme que deux espèces dimériques de l'acide laurique participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stoechiométrie  $CuL_2 \cdot 2HL$ .

L'acide laurique existe dans les solvants non polaires sous forme dimériques, la concentration initiale du l'acide laurique est donc:

$$\left[ (HL)_{2org} \right] = 0.5 \left( C_{HL} - \left[ (HL)_{org} \right] - [HL] - [L^-] \right) \approx 0.5 C_{HL}$$

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



De constante d'équilibre d'extraction  $\log K_{ex1}$  calculée à partir de la relation suivante:

$$\log K_{ex1} = \log D - 2 \log \left[ (HL)_{2,org} \right] - 2 \text{ pH}$$

L'écriture d'un tel équilibre jointe aux résultats acquis lors de l'étude de l'influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) indique qu'il s'agit en réalité de l'extraction d'une espèce

organométallique constituée par un ion cuivre(II) central entouré par deux dimères d'extractant qui sont liés à quatre atomes d'oxygène des deux anions de l'acide laurique.

La structure proposée des complexes extraits du cuivre(II) est illustrée par la Figure 13.

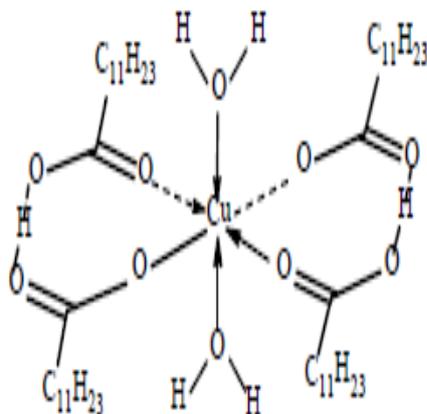


Figure (13): Structure du complexe  $CuL_22HL$

Par ailleurs nous avons représentés sur les figures(14) la variation de  $\text{Log } D = f(\text{Log } [HL_{(org)}])$  Pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans le 1-octanol.

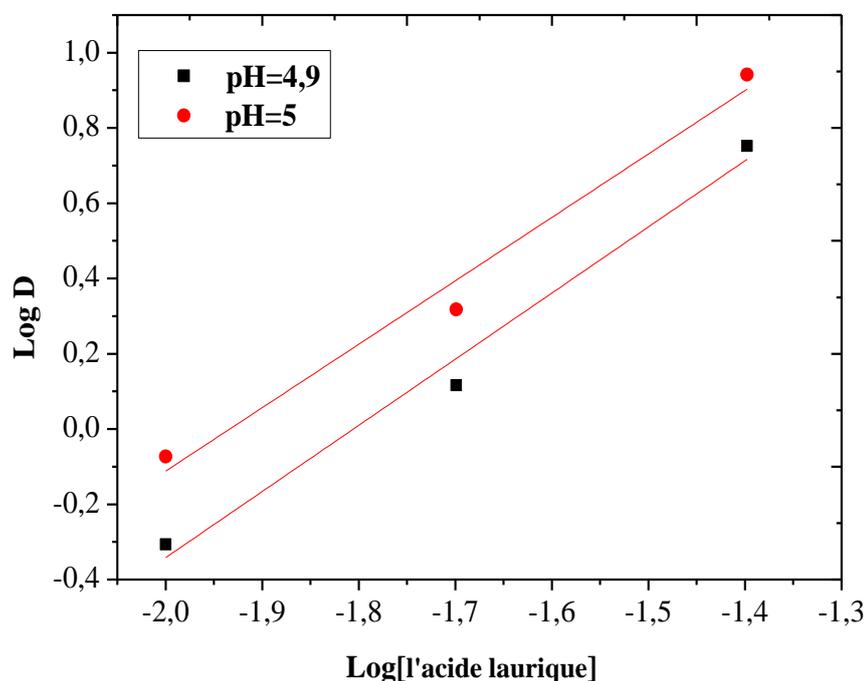
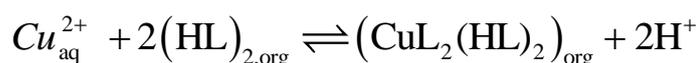


Figure (14): Influence de la concentration de l'acide laurique sur le coefficient de distribution D phase organique: l'acide laurique dans le 1-octanol.

Les courbes obtenues sont des droites de pente proche de 2, donc la valeur de  $p = 0$ . Ceci indique que l'espèce extraite dans la phase organique a pour stœchiométrie  $\text{CuL}_2$  et aucune molécule libre de l'acide laurique participe à la coordination du complexe extrait. Dans les solvants polaires, l'acide laurique existe sous forme monomérique, la concentration initiale de l'acide laurique est donc :

$$\left[ (\text{HL})_{\text{org}} \right] = C_{\text{HL}} - [\text{HL}] - [\text{L}^-] \approx C_{\text{HL}}$$

L'équilibre global d'extraction est décrit par :

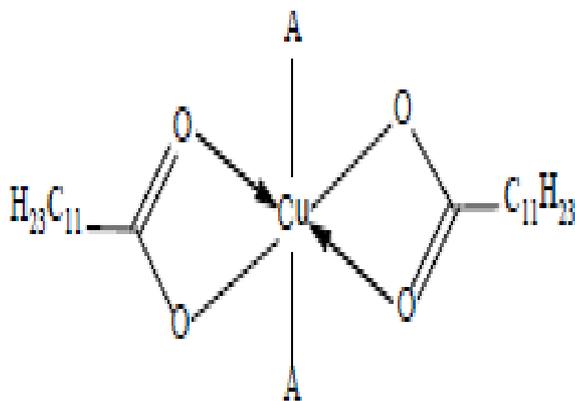


De constante d'équilibre d'extraction  $\text{Log } K_{\text{ex}2}$  calculée à partir de la relation suivante :

$$\text{Log } K_{\text{ex}2} = \text{Log } D - 2 \text{Log} \left[ (\text{HL})_{\text{org}} \right] - 2 \text{pH}$$

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

La structure proposée des complexes extraits du cuivre(II) est illustrée par le Figure (15).

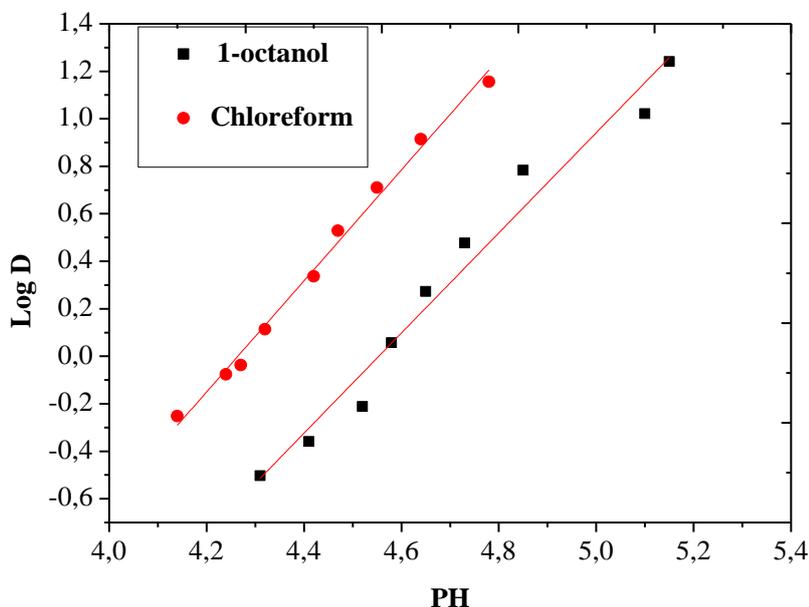


**Figure (15):** Structure du complexe  $\text{CuL}_2$

### II.1.5. Effet du diluant

Nous avons choisi dans ce travail le chloroforme et le 1-octanol comme diluants pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique, car le l'acide laurique existe sous formes différentes dans les deux diluants. La figure (16) représente le coefficient de distribution ( $D$ ) en fonction du pH de l'extraction du cuivre(II) dans les deux diluants.

On remarque que l'extraction du cuivre(II) dans le cas du chloroforme est meilleure que celle du 1-octanol.



**Figure (16) :** Effet du pH sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide l'aurique dans différents Solvants : [l'acide laurique] = 0.4 M

Phase aqueuse	Diluant	Log $K_{ex}$
1M (Na, H) NO <sub>3</sub>	Chloroforme	-8.27
	1-octanol	-8.69

**Tableau (6) :** les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction  $LogK_{ex}$  du cuivre(II) par l'acide laurique dans les différents diluants.

La constant d'extraction a diminué suivant l'ordre :

$$\text{Chloroforme} > \text{1-octanol}$$

On observe que les extractions du cuivre (II) est le plus faible dans le cas le diluant est le 1- octanol. Ce ci est probablement dû aux interactions plus fortes

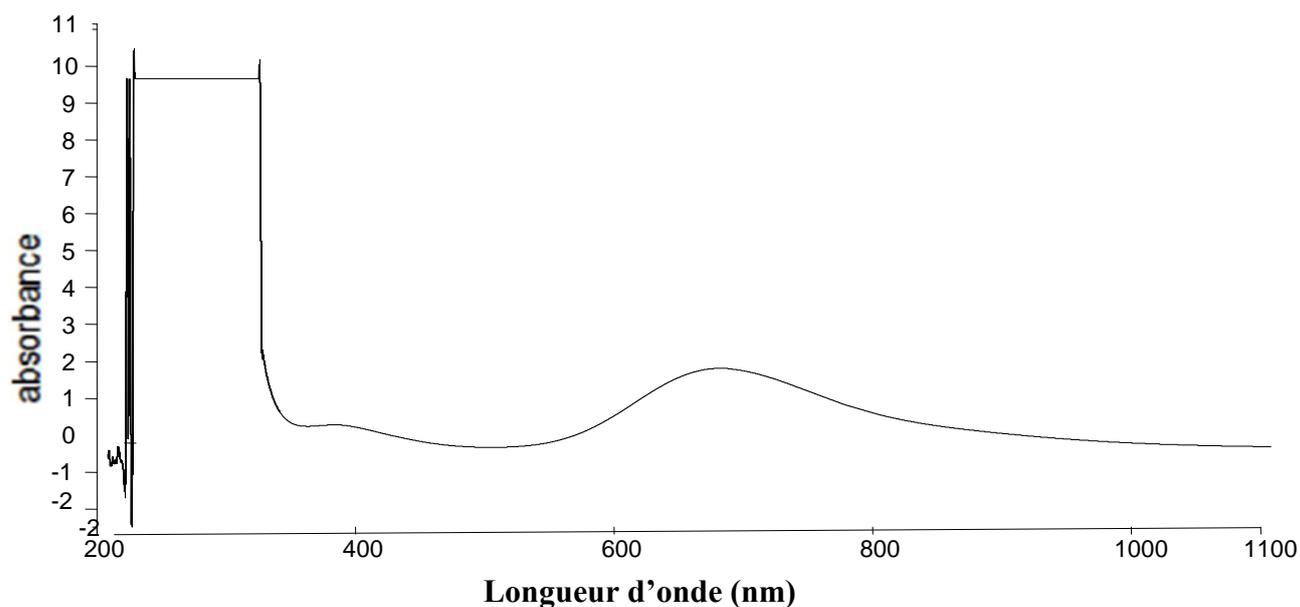
entre l'extractant et le diluant dans la phase organique, ce qui diminue l'activité des molécules de l'acide laurique.

### III.1.6.Spectre visible

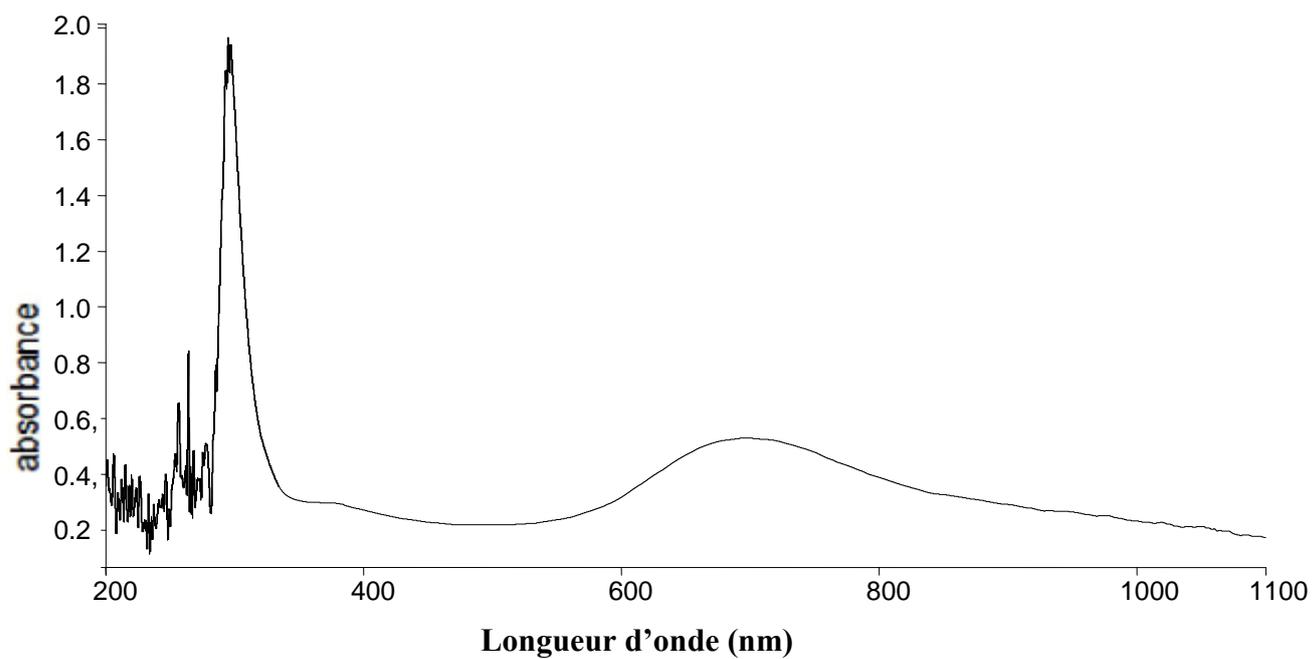
Les spectres d'absorption électronique sont souvent très utiles dans l'évaluation des résultats fournis par d'autres méthodes d'enquête structurelle. Les mesures spectrales électroniques sont généralement utilisées pour affecter les chimies stéréo des ions métalliques dans les complexes basés sur les positions et le nombre de pics de transition d-d. Les spectres d'absorption électronique de complexe sont enregistrés dans la gamme de 1100-400 nm, à température ambiante.

Des bandes se trouvent dans la gamme de 690 à 680.

Ce qui indique qu'il s'agit d'un complexe de cuivre (II) de géométrie octaédrique [49].



**Figure (17)** : le spectre visible de complexé de cuivre(II) dans le chloroforme



**Figure(18)** : le spectre visible de complexe du cuivre(II) dans le 1-octanol

## Conclusion générale

Nous sommes intéressés dans ce travail à étudier l'effet du diluant sur l'extraction du cuivre (II) en milieu nitrate par l'acide laurique ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ ).

L'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate par l'acide laurique ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ ) a été étudiée en fonction des paramètres suivants:

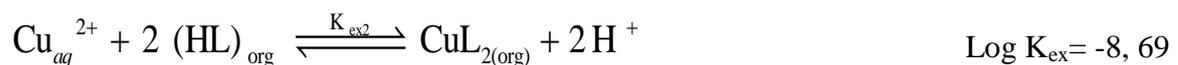
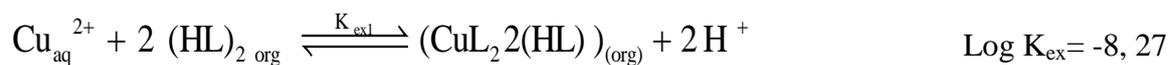
- Concentration en l'acide laurique : l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration de l'acide laurique.
- Nature du diluant : l'extraction du cuivre (II) varie selon l'ordre :

Chloroforme > 1-octanol.

La stoechiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes.

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type  $(\text{CuL}_2\text{2(HL)})_{(\text{org})}$  et  $\text{CuL}_{2(\text{org})}$  dans le chloroforme et dans le 1-octanol respectivement.

Les équilibres de l'extraction peuvent être décrits comme suit:



### Références Bibliographiques

- [1] Bouraqadi Idrissi.A, extraction par solvant étude et modélisation du système tributylphosphate-acides mono carboxyliques, Thèse Doctorat en Sciences des Agro ressources, INP de Toulouse, pp.40, 42,2006.
- [2] PAVIET.P, application des éthers couronnes à l'extraction sélective et au dosage du technétium 99, de césium dans les effluents, université de paris X1 Orsay 23 juin1992.
- [3] Hamdi. A, Thèse de Magister "Milieu phosphorique et Extraction de l'Uranium", Université Houari boumèdiene, Alger, (1985).
- [4] Taube M, J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 174, (1959).
- [5] Starry, J. and E. Hlardky, Anal. Chem. Acta, 28, 227, (1963).
- [6] Paviet, P application des éthers couronnes a l'extraction sélective et au dosage du technétium 99, de césium dans les effluents, université de paris XI Orsay 23 juin 1992.
- [7] Bendada. A, Etude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide. Application aux cas de l'aluminium, le fer et le cuivre, Université de Constantine, p.16, 2011.
- [8] Belbachir. K, Extraction du Bi(III) et du Cu(II) parla résine XAD-1 180 imprégné par le D2EHPA. Optimisation du procédé, Mémoire de magister en Catalyse et chimie fine, Université de Tlemcen, p.3, 2011.
- [9] [www.gunt/extraction.fr](http://www.gunt/extraction.fr), Génie des procédés thermiques, extraction, quant.
- [10] Capry. A, Importance de la lipophilie en modélisation moléculaire, LPTC, UFR de chimie, Université de Bordeau I, France 1999.
- [11] AIT KHALDOUN.I , Optimisation du Transport des Cations Cu(II) , Zn(II) et Cd(II) par le TBP à travers les membranes d'affinité Mémoire de Magister en Chimie de l'Environnement ,Université Tizi- ouzou , p p.7,8,12 ;2011.
- [12] Hiromichi, Y, Kyoko, Y and Hiroko, W., Anal. Scien , 11, 715 (1995)
- [13] Barkat .D, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [14] Marcus .Y, Z. Kollarik , J. Inorg. Nucl .Chem, 38, p.p1069-1073, 1973.
- [15] Rydberg.J, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, secondedition, Marcel Dekker, New York, 2004.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [16] Marcus. Y, A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley Interscience , New York, 1969.
- [17] Iadaden. S, Extraction Micro fluidique de Cations Métalliques Divalents par Membranes D'affinité, Mémoire de Magister en Chimie de l'Environnement, Université de Tizi-Ouzou, p.6, 2010.
- [18] Charlot .G, « Chimie analytique quantitative », tome I, Ed, Masson, (1974).
- [19] Rydberg. J, Musikas, C., Choppin, G.R. In "Principles and Practices of Solvent Extraction", M. Deckker, Inc. (1992).
- [20] Taube , M, S. Siekierski, Nukleonika, 6, pp 489-502, 1961.
- [21] T.V. Healy, G. Hundbuch, Band 21 Teil D2 n° 21, Springer Verlag Berlin, p.360, 1975.
- [22] Irving, N. D.N. Edincton, J. Inorg. Nucl. Chem, 15, pp 158-170, 1960.
- [23] Hadj Seyd. A, Simulation du rendement et du coefficient de distribution dans une extraction liquide-liquide, Mémoire de Magister en chimie organique physico-chimie et moléculaire, Université d'OUARGLA, p. 9, 2007.
- [24] AIT KHALDOUN,I. Optimisation du Transport des Cations Cu(II), Zn(II) et Cd (II) par le TBP à travers les membranes d'affinité, Mémoire de Magister en Chimie de l'Environnement, Université de Tizi-Ouzou, pp .7,8,12, 2011.
- [25] Christine, S. Becker., Thèse doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1991).
- [26] Dyrssen, D, Acta chem. Scand., 11, 1771 (1957).
- [27] Banerjee, S, Sundaram, A. K., and Sharma, H. D., Anal. Chim. –Acta, 10, 256 (1954).
- [28] West, P. W., Lyons, T. G., and Carlton, J. K., Anal. Chim. Acta 6, 400 (1952).
- [29] Hôk-Bernstrôm, B, Acta Chem. Scand.10, 163 (1956).
- [30] Hôk-Bernstrôm,B, Sven.Kem. Tidskr.68, 34 (1956).
- [31] Miller, F, Talanta 21, 685 (1974).
- [32] Rice, N. M, Hydrometallurgy 3, 111 (1978).
- [33] Brzozka .Z, and Rôzycki, C., Chem. Anal. (Warsaw) 25, 3 (1980).
- [34] Martinov, "Extraction of Organic Acids and TheirSalts" (in Russ).Atomizdat, Moscow, 1978.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [35] Moriya.Y , M. Sugai, Y. Ohshima, N. Ogawa and M. Matsuo, *BunsekyKagku*, 43, 1137 (1994).
- [36] Yamada, H.Tanaka. M., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 29, 143 (1985).
- [37] Yamada , H.and Tanaka, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*38, 1501 (1976).
- [38] Tanaka, M., and Niinomi, T., *J. Inorg; Nucl. Chem.* 27, 431 (1965).
- [39] Fujii, Y. Nakasuka,N. Tanaka,M., Yamada, H and M. Mizuta, *inorg. Chem.*, 28, 3600 (1989).
- [40] Haffenden, W. J., and Lawson, G. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 1133 (1967).
- [41] Bold, A., and Băluțescu, L, *Reu. Roum. Chim.*23, 1631 (1978).
- [42] Brzozka ,Z., and Rôzycki, C., *Chem. Anal. (Warsaw)* 28, 585 (1983).
- [43] Rozycki, C., *Chem. Anal. (Warsaw)* 26, 37 (1981).
- [44] Yamada, H., Kitazaki, R., and Kakimi,l, *Bull Chen. Soc. Jpn.*56, 3302 (1983).
- [45] Yamada, H., Takahashi, K., Fujii, Y., and Mizuta, M, *Bull. Chem., Soc. Jpn.* 57, 2847 (1984).
- [46] Yamada, H., Suzuki, S, and Tanaka, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 1873 (1981).
- [47] Kojima, I., Uchida , M., Tanaka, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32(4), 1333 (1970).
- [48] Ghanadzadeh, H. and S. Abbasnejad, separation of copper (II) with solvent extraction using lauric acid diluted in benzene. *J. Thermodyn. Catal.*, 2011. **2**(2): p. 1-6.
- [49] Guerdouh, A. thèse en cour. Université de Biskra, Algérie.
- [50] Guerdouh, A. and D. Barkat, Solvent Effects on the Extraction of Copper(II) with Lauric Acid. *Thermodynamics & Catalysis*, 2015. **6**: p. 1-7.
- [51] John. Wiley,F.A. Cotton, G. Wilkinson, *AdvancedInorganic Chemistry*,Fifth ed.
- [52] [fr.dbpedia.org /1-Octanol](http://fr.dbpedia.org/1-Octanol).
- [53] [www.cdc.gov/ index- 10301tmL](http://www.cdc.gov/index-10301tmL) (Fiches Internationales de Sécurité Chimique).
- [54] [www.merckmillipore.com/loctanol-1](http://www.merckmillipore.com/loctanol-1).
- [55] Herrenschmidt .Y, J.guette, *Solvants organiques," Techniques de l'Ingénieur "Doc K:* p.310,1986.
- [56] Brignon .J, E. Martinez, S. Sureau, chlorofonne, INERIS: données Technico-économiques sur les substances chimiques en France, p.3, le 29/03/2006.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

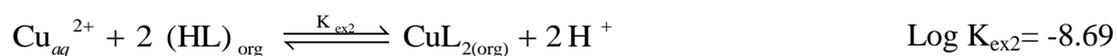
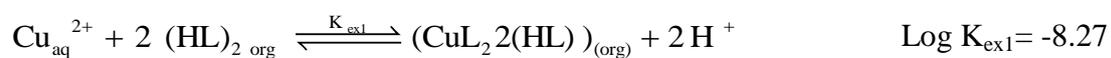
- [57] [www.Laurylab.com](http://www.Laurylab.com) Trichlorométhane. (Fiche de Données de Sécurité Selon Règlement (CE), p.1, 2006.
- [58] [www.inrs.fr/](http://www.inrs.fr/) Trichlorométhane, fiche toxicologique FT 82, Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS (Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles), p.1, 2006.
- [59] [www.afsset.fr](http://www.afsset.fr), (Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail), élaboration de VTR fondées sur les effets cancérigènes pour le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le 1,2-dichloroéthane, France, p30, le 15 juin 2009.
- [60] Benazouz.R, Les liaisons chimiques, p142, Janvier 2011.

**TITRE :** Effet du solvant sur l'extraction du cuivre (II) par l'acide laurique (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> COOH).

**Résumé :**

Ce travail porte sur l'extraction du cuivre (II) en milieu nitrate par l'acide laurique (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> COOH), dans le chloroforme et dans le 1-octanol.

La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits du cuivre (II) dans la phase organique sont de type (CuL<sub>2</sub>2(HL))<sub>(org)</sub> et CuL<sub>2(org)</sub> dans les solvants non polaires et polaires respectivement.



Suivant la nature du solvant, l'extraction du cuivre (II) par l'acide laurique a diminué dans l'ordre:

Chloroforme > 1-octanol

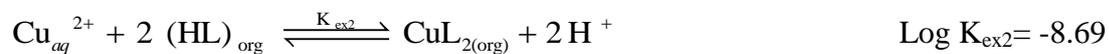
**Mots clés:** Extraction liquide-liquide, l'acide laurique, cuivre (II), Effet du solvant.

**TITLE : Effect of the solvent on the extraction of Copper (II) by the Lauric acid (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> COOH).**

**Abstract:**

In the present work, the synergistic extraction of Copper (II) from nitrate media with lauric acid in Chloroform and 1-octanol has been carried out.

The stoichiometry of the extracted species of Copper (II) in the organic phase has been found to be (CuL<sub>2</sub>2(HL))<sub>(org)</sub> and CuL<sub>2(org)</sub> in non polar and polar solvents respectively.



According to the nature of the solvent, the extraction of Copper (II) by Lauric acid decreased in the order:

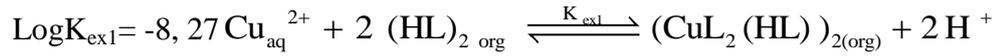
Chloroform > 1-octanol

**Key words:** Liquid - liquid extraction, Lauric acid, Copper (II), Solvent effects .

العنوان: دراسة تأثير المذيبات على الاستخلاص التداوي للنحاس (II) باستعمال حمض لوريك (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> COOH).

### ملخص:

لقد قمنا في هذا العمل باستخلاص النحاس بطريقة سائل- سائل من وسط نيترات باستعمال خليط حمض لوريك (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> COOH) في كلوروفورم وأوكتانول-1 وذلك في درجة حرارة ثابتة .  
المركبين المستخلصين للنحاس (II) في المذيبات العضوية القطبية و الغير قطبية هما CuL<sub>2(org)</sub> و (CuL<sub>2</sub> 2(HL) )<sub>(org)</sub> على التوالي.



وفقا لطبيعة المذيب، فان استخلاص النحاس بالحمض لوريك (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> COOH) قد انخفض حسب الترتيب التالي:

لكلوروفورم < أوكتانول-1

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل -سائل، حمض لوريك ، تأثير المذيب.