

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed KHIDHER-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 chimique

THEME

***Effet synergique sur l'extraction liquide-liquide de
Cu (II) par l'acide octanoïque***

Présenté par :

FADLAOUI CHAHRAZAD

Devant le jury composé de :

Président : M^{me} F. ADJALE chargé de cours U. BISKRA.

Examineur : M^{me} A.SLIMANI chargé de cours U. BISKRA.

Encadreur : M^{me} A.AIDI chargé de cours U. BISKRA.

Promotion Juin 2016

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed KHIDHER-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 chimique

THEME

***Effet synergique sur l'extraction liquide-liquide de
Cu (II) par l'acide octanoïque***

Présenté par :

FADLAOUI CHAHRAZAD

Devant le jury composé de :

Présidente : M^{me} F. ADJALE chargé de cours U. BISKRA

Examineur : M^{me} A.SLIMANI chargé de cours U. BISKRA

Encadreur : M^{me} A.AIDI chargé de cours U. BISKRA

Promotion Juin 2016

Remerciements

Il est toujours difficile de terminer une étape, partagé entre la joie d'apercevoir le point d'arrivée, promoteur de nouveaux horizons, de nouvelle expérience, un parcours souvent éprouvant autant physiquement que moralement, mais tellement riche de sensations. La beauté d'un parcours et l'enrichissement personnel que l'on en tire sont dus aux rencontres que l'on peut y faire et au succès qui requiert plusieurs conditions.

Dieu merci d'avoir fait de notre parcours de ce modeste travail un parcours réussi et riche grâce à des personnes estimables que nous avons rencontrées et que nous tenons à remercier ici.

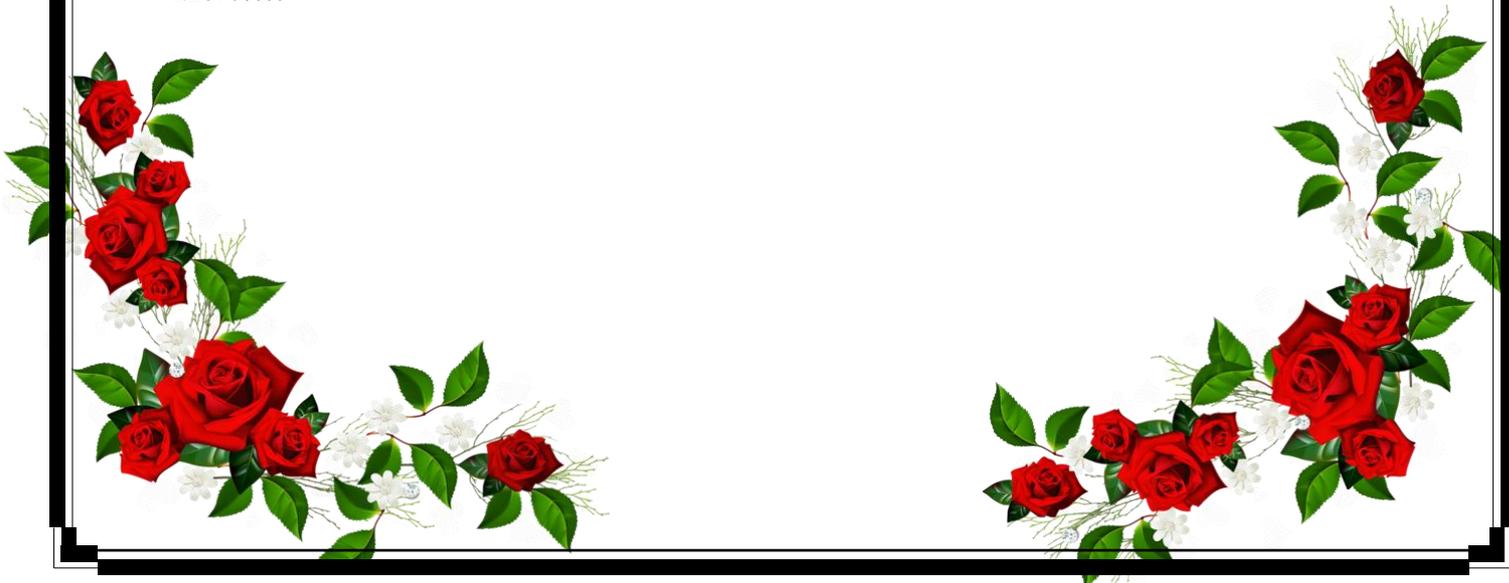
Nous tenons à exprimer nos plus profonds et sincères remerciements à notre encadreuse « M^{me} AIDI Amel », pour ses conseils éclairés et ses remarques très perspicaces et leur responsabilité qui ont guidés très efficacement long de ce travail.

Nous remercions vivement tous les membres du jury « M^{me} ADJEL Fatima, M^{me} SLIMANI Assia » qui ont bien accepté de juger notre travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à Tous les personnels techniques et administratifs de l'université de Biskra, de faculté science et technologie, département de chimie industrielle.

Enfin nous le remercions pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant ce travail.

Merci...



Dédicaces

Au nom d'**Allah** le plus grand merci lui revient de nous avoir guider vers le droit chemin, de nous avoir aidées tout au long de nos années d'étude.

Je dédie ce modeste travail à:

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

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

à mon très cher **mari** : le personne qui a su guider mes pas égarés vers un horizon plus clair, plus joyeu . Ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

à ma chère sœur : **ROKIYA** les mots ne peuvent résumer ma reconnaissance et mon amour à ton égard.

à mes chers frères : **MOHEMED LAMIN ; AYMEN ; KHALIL** que j'aime tant.

à maman **AICHA** et mon oncle **BACHIR** Comment je t'aime que dieu vous bénisse et longtemps dans votre âge.

à mes tantes **NAZIHA** et **NADJET** et leurs enfants à vous aimer .

à mes très chers amies: **HAKIMA ; NOUR AL HOUD; ASMA; IMEN ;** j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur.

à les enfants qui aimaient les beaucoup : **ABRAR, ILYESSE, ABED ARAZAK ; IBTIHEL.**

à tous mes enseignants depuis mes premières années d'études.

FADLAOUI CHAHRAZAD

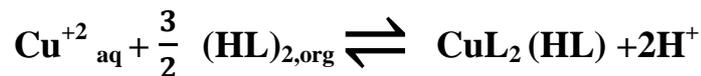
Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction synergique du **cuivre (II)** en milieu sulfate par l'**acide octanoïque** en présence et absence de l'agent synergique **1-octanol** dans un système à deux phases **Eau/cyclohexane** à **25 °C**, et cela afin de déterminer les meilleures paramètres de cette extraction.

L'extraction du **cuivre(II)** par l'**acide octanoïque** a été étudiée en fonction du **pH**, de la concentration de l'extractant, et de l'effet de l'agent synergique **1-octanol**.

- Effet de **pH** : L'extraction de **cuivre(II)** est proportionnelle au **pH** du milieu aqueux.
- Effet de la concentration de l'extractant : L'extraction augmente avec la concentration de l'extractant.

La stœchiométrie du complexe organométallique extrait a été déterminée par la méthode bi-logarithmique des pentes.

Le complexe extrait dans la phase organique a pour stœchiométrie **CuL₂(HL)** suivant l'équilibre d'extraction suivant :



La présence de l'agent synergique **1-octanol** dans le système **cyclohexane-eau** (Na_2SO_4) d'extraction a montré qu'il y a une destruction synergique dans le domaine de concentration en **1-octanol** suivant : $0.01\text{M} \leq [\text{1-octanol}] \leq 0.08\text{M}$, et l'antagonisme est observé pour: $1\text{M} \leq [\text{1-octanol}]$.

Le système **acide octanoïque/1-octanol** n'est pas un bon système d'extraction de **cuivre(II)** pour les différentes concentrations de l'agent synergique.

Mots clés : Extraction liquide-liquide ; Cuivre(II) ; Synergique ; Antagonisme ; Acide octanoïque ; 1-octanol.

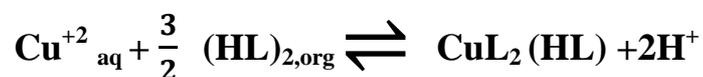
In this work, we focused on the synergistic extraction of **copper (II)** sulphate in the middle with the **octanoic acid** in the presence and absence of synergist **1-octanol** in each two-phase system **water / cyclohexane** at **25°C**, and this in order to determine the best parameters for this extraction.

The extraction of **copper (II)** are studied as a function of **pH**, the concentration of the extractant, and the effect of synergist **1-octanol**.

- **pH** Effect: The extraction of **copper (II)** is proportional to the **pH** of the aqueous medium.
- Effect of the concentration of the extractant: Extraction increases with the concentration of the extractant.

The stoichiometry of the organometallic complex extract was determined by the log-log slope method.

Extract the complex in the organic phase to stoichiometry **CuL₂(HL)** along the following extraction equilibrium:



The presence of the synergist **1-octanol** in **cyclohexane-water** system (Na_2SO_4) extraction showed that there is a synergistic destruction in the concentration range given **1-octanol**: $0.01\text{M} \leq [\text{1-octanol}] \leq 0.08\text{M}$, as antagonism is observed: $1\text{M} \leq [\text{1-otanol}]$.

The system **octanoic acid / 1-octanol** is not a good **copper(II)** extraction system for different concentrations of the synergist.

Key words: Liquid-liquid extraction; Copper (II); synergistic; antagonist; the octanoic acid; 1-octanol.

Liste des figures

LISTE DES FIGURES :

Figures	Titre	Page
Les figures du Chapitre I		
Figure (I.1)	Schéma présenté le principe de l'extraction liquide-liquide.	5
Figure (I.2)	Schéma présenté le principe de l'extraction liquide-liquide à l'échelle macroscopique.	5
Figure (I.3)	Le schéma représente le mécanisme d'extraction liquide-liquide.	6
Figure (I.4)	Schéma représentatif des différentes étapes pour déterminer l'équilibre liquide-liquide (A : soluté, B : solvant, C : diluant).	7
Figure (I.5)	Formule générale des acides carboxyliques et un modèle éclaté d'un groupement carboxyle.	23
Les figures du Chapitre II		
Figure (II.1)	Spectrophotomètre PRIM SECOMAM RS 232.	27
Figure (II.2)	Spectrophotomètre PYE UNICAM SP6-350.	27
Figure (II.3)	pH mètre model PHS-3 E pH METER.	28
Figure (II.4)	Centrifuge Nahita model 2698.	28
Figure (II.5)	Structure chimique du 1-octanol.	30
Figure (II.6)	Structure chimique de l'acide octanoïque.	31
Figure (II.7)	Structure chimique de cyclohexane.	33
Figure (II.8)	Montage de l'extraction liquide-liquide.	37
Figure (II.9)	Influence du pH sur le coefficient de distribution. Phase organique : Acide octanoïque dans cyclohexane.	40
Figure (II.10)	Influence de la concentration de l'acide octanoïque sur le coefficient de distribution D à pH constant.	42
Figure (II.11)	Extraction du cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par des mélanges [Acid octanoïque] = 0.02 M + [1-octanol] dans le cyclohexane	45
Figure (II.12)	Effet de la concentration de 1-octanol sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide octanoïque 0.02M dans le cyclohexane en milieu aqueux sulfate 0.33M.	48
Figure (II.13)	Efficacité de l'extraction synergique.	49

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX:

Tableaux	Titre	Page
Les tableaux du Chapitre I		
Tableau (I.1)	Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide	17
Tableau (I.2)	Constante de distribution et de dimérisation des acides carboxyliques.	20
Les tableaux du Chapitre II		
Tableau (II.1)	Propriétés physico-chimiques du cuivre.	29
Tableau (II.2)	Propriétés physico-chimiques du 1-octanol.	31
Tableau (II.3)	Propriétés physico-chimiques de l'acide octanoïque.	32
Tableau (II.4)	Propriétés physico-chimiques de cyclohexane.	33
Tableau (II.5)	Les différents volumes de cyclohexane, l'acide octanoïque, 1-octanol.	36
Tableau (II.6)	Effet de pH pour [Acide octanoïque]= 10^{-2} M.	39
Tableau (II.7)	Effet de pH pour [Acide octanoïque]= 2×10^{-2} M.	39
Tableau (II.8)	Effet de pour [Acide octanoïque]= 4×10^{-2} M.	39
Tableau (II.9)	Effet de concentration de l'extractant à pH= 5.70	41
Tableau (II.10)	Effet de concentration de l'extractant à pH= 5.90	41
Tableau (II.11)	Effet de concentration de l'extractant à pH= 6.10	41
Tableau (II.12)	Effet de pH pour [1-octanol]= 0 M.	44
Tableau (II.13)	Effet de pH pour [1-octanol]= 1×10^{-2} M.	44
Tableau (II.14)	Effet de pH pour [1-octanol]= 4×10^{-2} M.	44
Tableau (II.15)	Effet de pH pour [1-octanol]= 8×10^{-2} M.	44
Tableau (II.16)	Effet de pH pour [1-octanol]=1 M.	44
Tableau (II.17)	Effet de pH pour [1-octanol]=2 M.	45
Tableau (II.18)	Effet de pH pour [1-octanol]=2.40M.	45
Tableau (II.19)	Effet de concentration de 1-octanol à pH=6.00	47
Tableau (II.20)	Effet de concentration de 1-octanol à pH=6.10	47
Tableau (II.21)	Effet de concentration de 1-octanol à pH=6.20	47
Tableau (II.22)	Efficacité à pH=6.20	49

Sommaire

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURE

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE..... 01

CHAPITRE I

GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I.GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX....	03
I.1 INTRODUCTION.....	03
I.2 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	04
I.2.1 Définitions et généralités.....	04
I.2.1.1 Définitions.....	04
I.2.1.2 Généralités.....	04
I.2.2 Les mécanismes d'extraction liquide-liquide des métaux.....	06
I.2.3 Détermination de l'équilibre liquide-liquide	07
I.2.4 Exemples d'extraction liquide-liquide des métaux.....	07
I.2.5 Principe de base de l'extraction liquide-liquide.....	08
I.2.6 Paramètres de l'extraction.....	09
I.2.6.1 Expression du partage.....	09
I.2.6.2 Efficacité d'une extraction.....	11
I.2.6.3 Facteur de séparation.....	12
I.2.7 Différents types d'extraction liquide-liquide.....	12
I.2.8 Classification des différents systèmes d'extraction.....	13
I.2.8.1 Extraction par solvatation.....	13
I.2.8.2 Extraction par échange des cations.....	14
I.2.8.3 L'extraction par chélation.....	15
I.2.8.4 Extraction par échange d'anions ou par paires des ions.....	15
I.2.9 Les diluants et leur rôle.....	16
I.2.10 Effet de la nature du solvant sur la distribution des acides carboxyliques..	19

I.2.11	Domaine d'application de l'extraction liquide-liquide.....	21
I.2.12	Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide.....	21
	I.2.12 .1 Avantages.....	21
	I.2.12 .2 Inconvénients et solutions.....	22
I.2.13	Les acides carboxyliques.....	22
	I.2.13.1 Définitions.....	22
	I.2.13.2 Polarité, solubilité.....	23
I.3	PHENOMENE DE SYNERGIE ET ANTAGONISME.....	24
I.3.1	Définition.....	24

CHAPITRE II

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

II.1	INTRODUCTION.....	26
II.2	PARTIE EXPERIMENTAL.....	27
II.2.1	Techniques et appareillages utilisés.....	27
II.2.2	Caractéristiques des produits.....	29
	II.2.2.1 Caractéristiques de cuivre.....	29
	II.2.2.2 Caractéristiques du 1-octanol.....	30
	II.2.2.3 Caractéristiques de l'acide octanoïque.....	31
	II.2.2.4 Caractéristiques de cyclohexane.....	32
II.2.3	Solutions et produits.....	34
II.2.4	Préparation des solutions.....	34
	II.2.4.1 Préparation d'une solution de concentration $C = 100\text{ppm}$ de sulfate de cuivre de formule générale $(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O})$ (phase aqueuse)	34
	II.2.4.2 Préparation d'une solution 0.2 M d'hydroxyde de sodium (NaOH).....	35
	II.2.4.3 Préparations les solutions de l'acide octanoïque (phase organique).....	35
	II.2.4.4 Préparation les solutions 0.1M ,1.5M, 2.5M de 1-octanol.....	36
II.2.5	Procédure analytique de l'extraction.....	37

II.3 DISCUSSION DES RESULTATS.....	38
II.3.1 Extraction du cuivre(II) par l'acide octanoique seul dans le cyclohexan....	38
II.3.1.1 Principe.....	38
II.3.1.2 Effet de pH.....	39
II.3.1.3 Effet de la concentration de l'extractant (acide octanoique).....	41
II.3.2 Extraction du cuivre (II) par le mélange de l'acide octanoique et 1-octanol dans le cyclohexane.....	43
II.3.2.1 Principe.....	43
II.3.2.2 L'effet de pH.....	44
II.3.2.3 L'effet de concentration de 1-octanol.....	47
II.3.2.4 Efficacité de l'extraction.....	49
CONCLUSION GENERALE.....	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	52

Introduction
generale

Les métaux lourds (cuivre, zinc, plomb, mercure) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Leur impact sur l'environnement se manifeste, non seulement, par leur toxicité fort néfaste pour le milieu, mais également par leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire qui est une menace directe sur la santé des êtres vivants.

L'extraction liquide-liquide ou l'extraction par solvant constitue une opération fondamentale en génie chimique, elle est parmi l'une des techniques séparatives les plus courantes.

L'extraction liquide-liquide des métaux a connu un développement spectaculaire depuis plus d'un siècle [1]. Depuis maintenant près d'un demi-siècle, l'extraction liquide-liquide est largement utilisée dans l'industrie, concurrence les autres procédés, tel que la distillation la cristallisation, l'adsorption,...etc. Elle est utilisée aussi bien dans le laboratoire de chimie analytique que par les industries pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques.

L'extraction liquide-liquide ainsi un champ des applications industrielles et analytiques très importants telle que, la purification des solutions concentrées, la pétrochimie et pétrolière (séparation d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques), la récupération et la concentration des éléments métalliques, elle est d'une grande importance aussi bien pour la détoxification des effluents industriels pollués pour la protection de l'environnement [2].

Cette méthode est, en général, plus économique que les procédés purement chimiques qui nécessitent souvent des produits coûteux. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à des très nombreuses substances. En outre ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement des quantités importantes de substance. Elle est basée sur la solubilité différentielle d'une même substance dans deux solvants non miscible. Dans le cas où l'un des solvants est constitué par l'eau, le second doit être un liquide de faible constante diélectrique, solvant organique inerte de préférence, comme le cyclohexane, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, ou le benzène.

Les acides carboxyliques ont été largement utilisés comme extractants dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification d'un certains nombres des métaux.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressées à l'extraction liquide-liquide à l'échelle laboratoire par un extractant acide qui est l'acide octanoïque a été largement utilisé et son pouvoir extractif établi.

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 les principaux paramètres d'extraction de ce métal.

La détermination et l'amélioration de ces paramètres se feront par la variation du pH, de la concentration de l'extractant (acide octanoïque), ainsi que l'effet de l'agent synergique (1-octanol).

Ce travail est présenté dans deux parties: une partie théorique, une partie expérimentale, outre l'introduction générale et la conclusion générale nous avons :

Le premier chapitre, nous allons, tout d'abord, présenter des généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide octanoïque en absence et en présence de l'agent synergique 1-octanol.

Une conclusion générale viendra enfin, résumer les principaux résultats issus de ce travail.

Partie théorique

Chapitre 7

Généralité sur l'extraction liquide-liquide des métaux

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

I.1 INTRODUCTION

La séparation d'un mélange hétérogène telle qu'une dispersion, met en jeu des transferts de quantités de mouvement (décantation, centrifugation, filtration), alors que, à l'échelle moléculaire ou ionique, la séparation d'un mélange homogène met en jeu des transferts de masse (osmose inverse, électrodialyse, échange d'ion) [3].

Certains constituants peuvent être extraits de leur mélange à l'aide d'un solvant.

L'opération appelée absorption, lorsque le mélange est gazeux, reçoit le nom d'extraction liquide-liquide lorsque la matière à traiter est un liquide et d'extraction solide-liquide lorsque cette matière contient un solide.

Notre travail est focalisé spécifiquement sur l'extraction liquide-liquide.

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

Le système comprend généralement :

- * Une solution aqueuse de cations métalliques, qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libres ou de complexes chargés ou neutres.
- * Une phase organique appelée solvant, contenant un ou plusieurs extractants en solution dans un diluant organique.

L'extractant est une molécule organique susceptible de former des complexes avec les espèces métalliques.

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

Des différences très faibles dans les propriétés de deux substrats peuvent se traduire par un écart important sur leurs extractions respectives quand les réactifs et les conditions opératoires sont bien choisis [4].

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

I.2 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.2.1 Définitions et généralités

I.2.1.1 Définitions :

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.

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 [5].

Diluant: c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions métalliques que par ces propriétés physiques [6]. Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extraction, minimise et stabilise la formation d'émulsions [7]. 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.2.1.B- Généralités :

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants en jouant sur leur distribution inégale entre deux liquides quasiment non miscibles. On met généralement en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un autre solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait et la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat (**figure (I.1)**) [8].

Cette technique est basée sur la solubilité différentielle d'une même substance dans deux solvants non miscible. Dans le cas où l'un des solvants est constitué par l'eau, le second doit être un liquide de faible constant diélectrique, solvant organique inerte de préférence, comme le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone, le benzène ou le chloroforme.

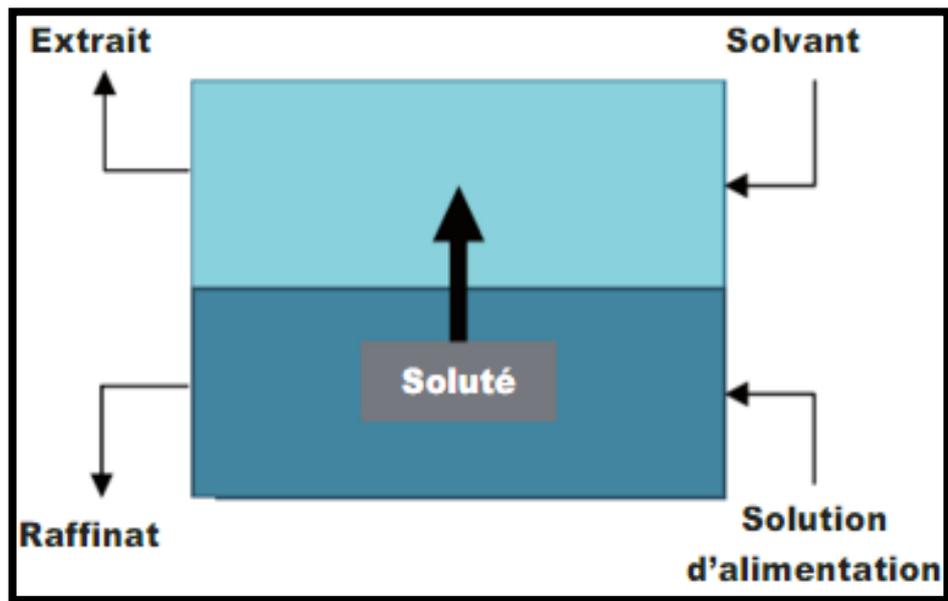


Figure (I.1): Schéma présentons le principe de l'extraction liquide-liquide [8].

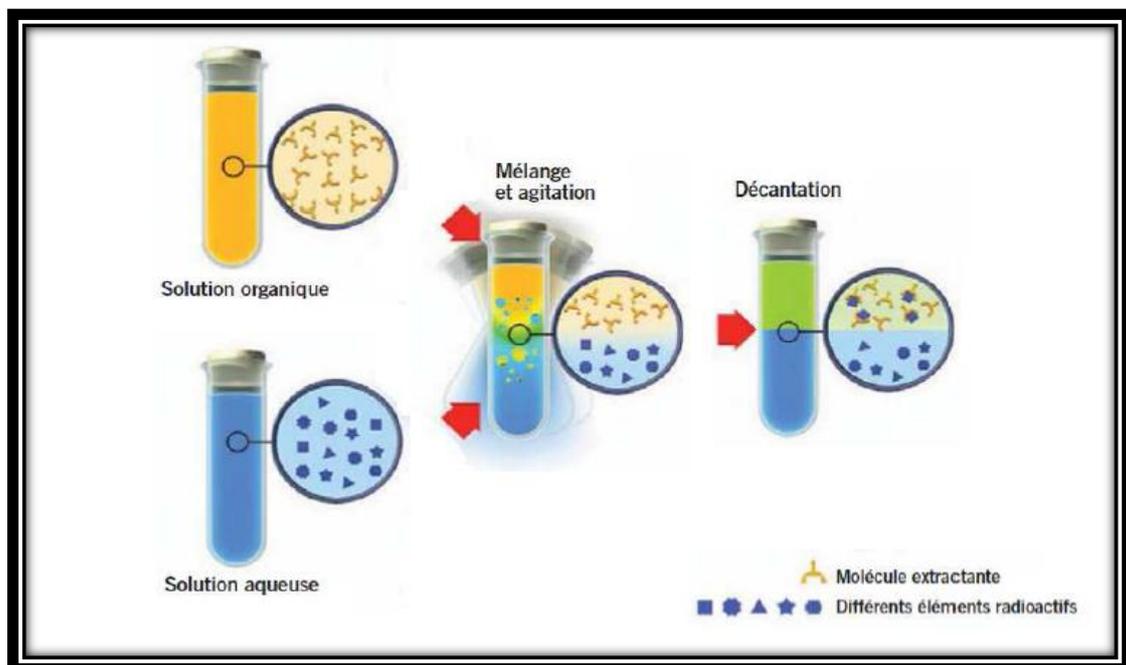
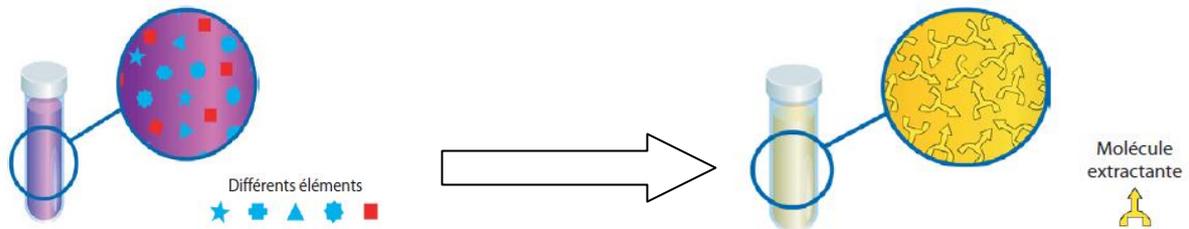


Figure (I.2) : Schéma présentons le principe de l'extraction liquide-liquide à l'échelle macroscopique [9].

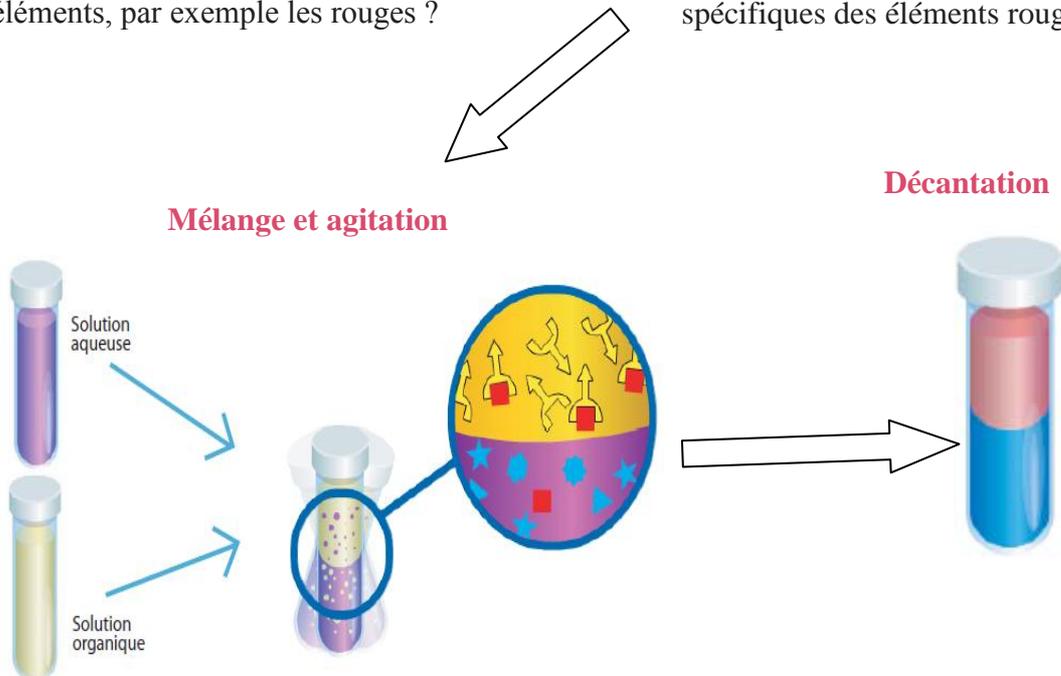
I.2.2 Les mécanismes d'extraction liquide-liquide des métaux :

Les mécanismes d'extraction et leurs importances relatives varient grandement selon la nature du produit traité. Il est néanmoins possible de schématiser sur (**figure (I.3)**) avec déroulement au solvant de la manière suivante [10]:



Une solution aqueuse (à base d'eau) contient des éléments bleus et des éléments rouges. Comment extraire uniquement un seul type d'éléments, par exemple les rouges ?

Nous disposons pour cela d'une solution organique (à base d'huile) contenant des molécules extractantes spécifiques des éléments rouges.



Les deux solutions sont mélangées et agitées.
On obtient une émulsion (vinaigrette).
Au cours de l'agitation, les molécules extractantes piègent les éléments rouges au niveau de l'interface entre les 2 solutions, et les entraînent dans la solution organique.

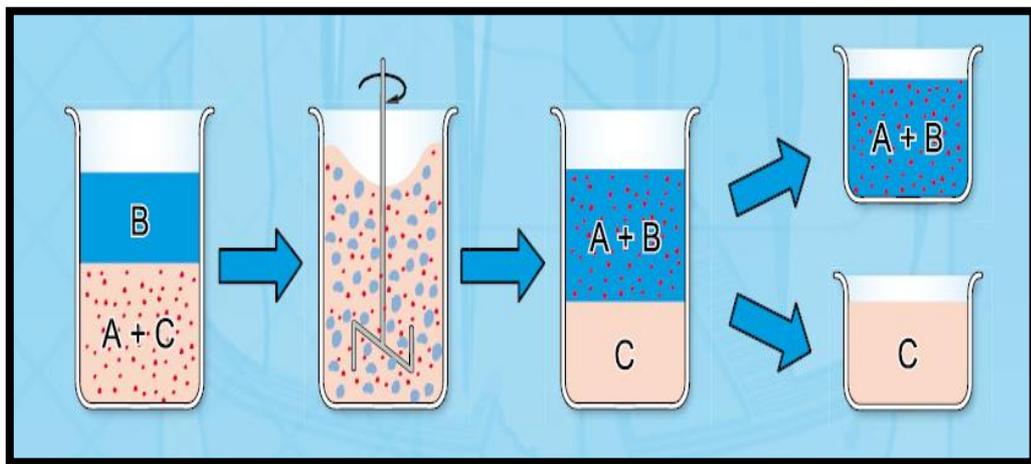
Après décantation, la solution aqueuse est complètement débarrassée de ses éléments rouges, qui sont piégés dans la solution organique.

Figure (I.3) : Le schéma représente le mécanisme d'extraction liquide-liquide.

I.2.3 Détermination de l'équilibre liquide-liquide :

L'équilibre liquide-liquide est obtenu par mélange vigoureux de deux phases liquide, suivi de leur décantation puis de leur séparation afin de déterminer leurs compositions respectives. (**Figure. (I.4)**)

Comme pour la distillation, des données faibles concernant l'équilibre sont indispensables pour la conception et le dimensionnement des colonnes d'extraction. la détermination des caractéristiques de l'équilibre liquide-liquide est plus facile que celle de l'équilibre liquide-vapeur. Malgré cela la quantité des données existantes concernant l'équilibre liquide-liquide est faible par rapport à celle qui est disponible pour l'équilibre liquide-vapeur [11,12].



Figure(I.4) : Schéma représentatif des différentes étapes pour déterminer l'équilibre liquide-liquide (A : soluté, B : solvant, C : diluant).

I.2.4 Exemples d'extraction liquide-liquide des métaux :

- Si l'on souhaite éviter le choc thermique conduisant à la destruction des molécules, l'extraction est une opération séduisante que l'on préfère même à la distillation à basse température. Par exemple les longues chaînes d'acide gras peuvent être séparées des huiles végétales par distillation sous vide mais de la façon plus économique par extraction liquide avec le propane liquide [13].
- Le tantalum et le nobélium peuvent être séparés par cristallisation fractionnée longue et délicate mais de façon plus aisée par extraction liquide d'une solution d'acide fluorhydrique par le méthylisobutylkétone [13].

- L'extraction liquide-liquide est largement développée dans le secteur de l'hydrométallurgie en séparant les métaux en solution et le traitement des combustibles nucléaires irradiés de manière plus économique que par des méthodes mettant en jeu des réactions chimiques qui conduisent notamment à la formation de sous-produits à stocker ou à traiter [14].
- Les aromatiques et hydrocarbures paraffiniques qui ont des poids moléculaires voisins et des pressions de vapeur saturantes voisines ne permettent pas d'envisager leur séparation par distillation. Leur séparation liquide-liquide est en revanche tout à fait possible par de nombreux solvants [14].

I.2.5 Principe de base de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est fondée sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuses et organiques immiscibles.

Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur le transfert sélectif d'une espèce métallique M entre deux phases non miscibles l'une est aqueuse et l'autre un solvant organique. Au cours du transfert, le potentiel chimique de l'espèce apparue en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'espèce M sont égaux dans les deux phases, on peut écrire [x]:

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

μ : Potentiel chimique.

org : Désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

aqu: Désigne les espèces chimiques dans la phase aqueuse.

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

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

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

a : activité chimique.

T : température en °C.

R : constante des gaz parfaits.

P : constante de partition.

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

I.2.6 Paramètres de l'extraction

I.2.6.1 Expression du partage

Généralement, une solution peut contenir plusieurs solutés. La présence de chacun d'entre eux peut influencer sur l'extraction des autres. Par souci de clarté, nous n'envisagerons ici qu'une seule espèce extractible M .

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



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante de distribution de l'espèce M entre deux phases :

$$K = \frac{a_{M_{org}}}{a_M} \quad (1)$$

Avec : $a_{M_{org}}$ et a_M respectivement les activités de M dans les phases organique et aqueuse.

On définit les activités dans l'échelle des molarités. L'expression de l'activité de M devient alors :

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_0}$$

Avec

γ_M : Coefficient d'activité de M .

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

C_0 : Concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L^{-1} .

L'expression (1) devient alors :

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

Trois cas peuvent se présenter :

1) Les solutions sont très diluées, concentrations très inférieures à 1 mol.L^{-1} , on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1. La constante de distribution s'écrit :

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]}$$

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

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]} \cdot cte$$

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

$$K' = \frac{[M_{org}]}{[M]}$$

3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante de distribution s'exprime suivant l'équation (2).

Dans la pratique, pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution D , qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément M dans chaque phase. Son expression est la suivante :

$$D = \frac{[M_{org}]}{[M]}$$

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

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

Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ($D < 1$).

Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$).

Lorsque l'extraction est réalisée grâce à un extractant E qui réagit chimiquement avec M, l'équilibre d'extraction est le suivant :



On peut établir de la même façon l'expression de D, c'est ce que nous verrons dans le paragraphe de la classification des différents systèmes d'extraction [04].

I.2.6.2 Efficacité d'une extraction

L'extraction par solvant peut être exprimée par son efficacité (pourcentage d'extraction) ou le taux de métal extrait (E %) [15]:

$$E\% = 100 \cdot \frac{C_{org} V_{org}}{C_{org} V_{org} + CV} = 100 \frac{D}{D + \left(\frac{V}{V_{org}} \right)}$$

Deux types de facteurs influencent sur le pourcentage d'extraction :

- Facteur chimique : modifiant les équilibres de distribution, donc modifiant les valeurs des coefficients de distribution D.
- Un facteur physique, le rapport $\frac{V}{V_{org}}$ des volumes des deux phases mises en contact.

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V = V_{org}$), le pourcentage d'extraction devient :

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

I.2.6.3 Facteur de séparation

Le facteur de séparation α_{MN} de deux éléments M et N défini comme étant le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

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

D_M : coefficient de distribution de l'espèce M.

D_N : coefficient de distribution de l'espèce N [15].

I.2.7 Différents types d'extraction liquide-liquide

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide :

1- Simple équilibre

On réalise l'équilibre entre deux phases miscible par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une dés-extraction ou un lavage.

2-Extraction multiple

La réalisation de ce mode peut être soit continue soit discontinue.

a- Extraction discontinue: On fait subir à la phase aqueuse des extractions successives, on utilise à chaque fois une phase organique neuve.

b- Extraction continue: Elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.

c- Extraction chromatographique : La phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux [16,17].

I.2.8 Classification des différents 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 extractante. 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 ou par paires d'ions;

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

I.2.8.1 Extraction par solvatation

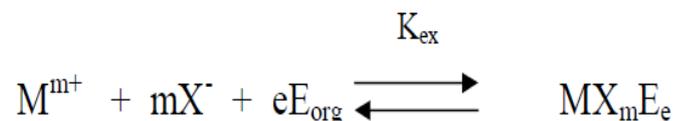
Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison.

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse.

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

Les composés solvants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés.

L'extraction par solvatation d'un cation métallique M^{m+} d'un milieu aqueux contenant l'anion minéral X^- par un extractant E, est décrite par l'équilibre suivant :



Dont la constante d'extraction est :

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

Le coefficient de distribution du métal est donné par l'expression suivante :

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

D'où

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

D'après cette expression, le coefficient de distribution D augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant (E) dans la phase organique ou l'anion X^- dans la phase aqueuse.

Le coefficient stœchiométrique 'e' peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction [15].

Ou :

E: Le composé organique extractant.

M^{m+} : L'ion métallique à extraire.

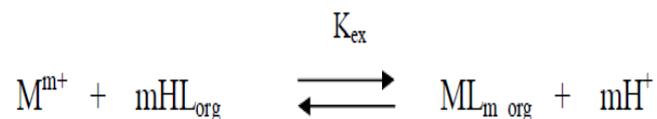
X^- : L'anion qui lui est associé.

I.2.8.2 Extraction par échange des cations

Les extractants impliqués dans ce type d'extraction sont des composés organiques lipophiles ayant un caractère acide (-COOH, -SO₃H, -NH₃, -SH, PO₃H₂, -NH₂, ...), ou encore des sels de tels composés.

Les molécules extractants 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 :

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

Et le coefficient de distribution s'écrit :

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

La relation suivante en appliquant le logarithme:

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

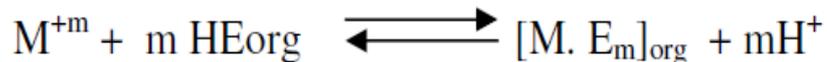
Ces extractions sont sensibles au pH ; un pH élevé favorise l'extraction [18].

I.2.8.3 L'extraction par chélation

Dans ce cas, l'extractant possède simultanément une fonction acide faible (-OH ou -SH) et un groupement donneur de doublet électronique (atome d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordier avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique.

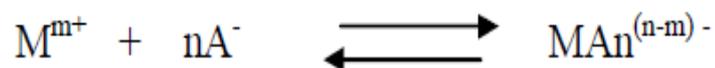
D'autre part, l'extraction fonctionne à la fois comme échangeur de cation et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques.

L'équilibre est décrit comme suit:



I.2.8.4 Extraction par échange d'anions ou par paires d'ions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre suivant :

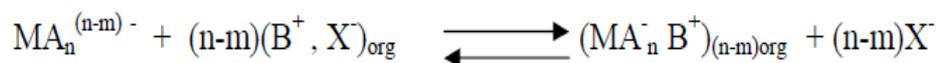


Avec $n > m$

Ce mode d'extraction intervient avec les extractants basiques, telles que les amines et les sels d'ammonium.

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 [15]:



I.2.9 Les diluants et leur rôle

Généralement, on emploie les solvants appelés aussi diluants, pour solubiliser et diluer les extractants. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces extractants à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions. Cependant, ces solvants choisis doivent être dotés d'une haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.

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

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

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 en jeu dans le choix.

Les solvants qui présentent 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 le soluté, 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, diméthylformamide, 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.

D'autre part, la nature du soluté intervient pour beaucoup aussi. Ainsi, un acide gras tel que l'acide stéarique présente un caractère polaire (groupement carboxylique) mais aussi un caractère apolaire (longue chaîne hydrocarbonée).

Lorsque dans une molécule le centre de gravité des charges (électrons-noyaux) n'est pas confondu, celle-ci possède un moment électrique (ou moment dipolaire) (μ). Ce moment définit en quelque sorte l'énergie de liaison.

La constante diélectrique (ϵ), elle, définit la polarisabilité moléculaire (ou polarisation moléculaire); elle permet de se rendre compte de l'affinité des solvants entre eux [2].

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

Tableau (I.1) : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide [4].

	<u>Masse volumique</u> (<u>g.cm⁻¹</u>)	<u>Constante</u> <u>diélectrique</u> ϵ	<u>Solubilité dans</u> <u>l'eau</u> (<u>g/l d'eau</u>)
Hydrocarbure :			
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
Hydrocarbures substitué :			
Dichlorométhane	1.33	9.1	20
Chloroforme	1.50	4.8	10
Tétrachlorure de carbone	1.60	2.2	0.8
Dichloroéthane 1,2	1.26	10.4	9

Nétrométhane	1.14	36	10
Nétrobenzène	1.204	34.78	
m-dichlorobenzène	1.28	5.0	0.1
Alcools :			
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	
Ether :			
Diéthylique	0.72	4.2	75
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.7
Di (2-chloroethyl) éther		21.2	
Cétones :			
Diéthylecétone	0.81	17	47
Méhylisobutycétone	0.8	13.11	16
Méthyléthylcétone	0.805	18.11	
Cyclohexanone	0.95	18.5	50
Esters :			
Acétate d'éthyle	0.9	6.02	86
Butyl acetate	0.876	5.01	
Tributyl phosphate(TBP)	0.97	8.91	6

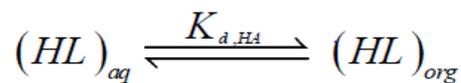
Contrairement à l'eau ($\epsilon = 78$ à 20°C), pratiquement tous les solvants organiques utilisés pour l'extraction présentent une faible valeur de la constante diélectrique.

I.2.10 Effet de la nature du solvant sur la distribution des acides carboxyliques

Un grand nombre de molécules organiques présentent une solubilité au moins dix fois plus forte dans les solvants organiques que dans l'eau. La valeur de K_D est donc, dans ces cas, supérieur à 10.

Dans l'extraction par solvant des ions métalliques avec les acides carboxyliques, il est important d'avoir des informations sur la distribution des acides carboxyliques entre les phases aqueuse et organique. Les acides carboxyliques sont connus pour dimériser dans les solvants aprotiques apolaires (solvants non solvates).

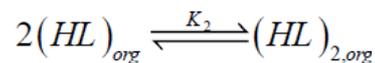
L'équilibre de partage d'un acide carboxylique sous forme monomérique entre les phases organique et aqueuse et le coefficient de partage associé s'écrivent :



$$K_{d,HA} = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_{aq}}$$

Où les indices référer à la phase aqueuse (aq) ou la phase organique (org).

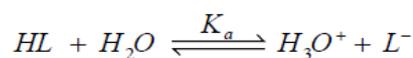
Et :



Avec $(HL)_{2,org}$ dénotant l'acide dimère dans la phase organique et la constante de dimérisation définie comme :

$$K_2 = \frac{[(HL)_{2,org}]}{[HL_{org}]^2}$$

Dans l'extraction par solvant des ions métalliques avec les acides carboxyliques, ces équilibres devraient être pris en considération avec la dissociation de HA dans la phase aqueuse :



$$K_a = \frac{[H_3O^+][L^-]}{[HL]}$$

Pour les acides carboxyliques, les valeurs de K_D sont plus élevés pour les solvants polaires, tels que le 4-méthyl-2-pentanone et de l'octanol, que pour les solvants non polaires, tels que le benzène et l'hexane. Au contraire, les valeurs K_2 sont plus élevées dans les solvants non polaires que dans les solvants polaires. Ces résultats sont dus à la solvation des acides carboxyliques dans les solvants polaires ou de coordination. Ainsi, pour un acide carboxylique on a [18] :

$$\log K_2 = -2 \log K_D + \text{constant}$$

Les valeurs des constantes de partition et de dimérisation de certains acides carboxyliques à 25°C sont répertoriées dans le tableau (I.2).

Tableau (I.2): Constante de distribution et de dimérisation des acides carboxyliques [18].

		Solvant					
Acide		Toluène	Benzène	Chloroform	1,2-DCE	NB	IPE
Propanoïque: $\log K_d$		-1.47	-1.36	-0.96	-0.99	-0.86	-0.09
	$\log K_2$	2.39	2.21	1.94	1.53	0.97	-0.30
Butanoïque: $\log K_d$		0.68	-0.79	-0.27	-0.39	-0.34	0.48
	$\log K_2$	1.98	2.38	1.69	1.45	0.95	-0.37
Pentanoïque: $\log K_d$		-0.20	-0.16	0.19	0.23	0.23	1.05
	$\log K_2$	2.30	2.36	1.82	1.35	1.01	-0.20
Hexanoïque: $\log K_d$		0.56	0.31	1.05	0.82	0.77	1.48
	$\log K_2$	2.13	2.45	1.40	1.19	0.96	-0.19
Octanoïque: $\log K_d$			1.67	2.17			
	$\log K_2$		2.51	2.46			

I.2.11 Domaine d'application de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide a plusieurs applications telles que [19] :

- ❖ La séparation des composés à température d'ébullition voisine (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatique).
- ❖ La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention de l'antibiotique).
- ❖ La concentration et la purification des solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium).
- ❖ La substitution à la cristallisation fractionnées (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 effectuée 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...ect.

I.2.12 Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

I.2.12 .1 Avantages

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages parmi lesquels :

* Le coût : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs. Le matériel nécessaire à la mise en œuvre de ces techniques est du matériel de base de laboratoire comme de la verrerie, des pipettes, une centrifugeuse et une hotte à solvants.

* La concentration des échantillons : l'utilisation de solvants organiques volatiles permet la concentration du soluté par évaporation du solvant. Si l'on part d'une prise d'essai de 1 ml, et que si l'extrait est repris par un volume final de 100 μ L, le soluté est alors concentré d'un facteur 10.

* La purification : l'utilisation d'un solvant organique judicieusement choisi permet de solubiliser la substance d'intérêt et de laisser dans la matrice les molécules interférentes, permettant par exemple de limiter les effets de matrice (extinction ou facilitation d'ionisation)

* La possibilité de travailler sur des matrices très variées (sang total laqué post mortem, viscères ou cheveux) qui ne sont pas toujours compatibles avec l'extraction en phase solide.

* La possibilité d'extraire une gamme très étendue de molécules qui couvre une multitude d'applications allant au-delà des nos laboratoires (industrie pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique. . .) [20].

I.2.12 .2 Inconvénients et solutions

*La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples : cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise d'essai qui épargne le solvant et est rendue possible par des outils de détection plus performants disponibles dans nos laboratoires.

* La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gant adaptés (nitrile), de lunettes, et qui nécessitent des manipulations sous une hotte.

* Difficultés d'extraire les molécules très polaires de part les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques). Pour quantifier de telles molécules.

* Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables. Ces modes opératoires demandent une certaine technicité qui ne s'acquière qu'au bout de quelques mois [20].

I.2.13 Les acides carboxyliques

I.2.13.1 Définitions

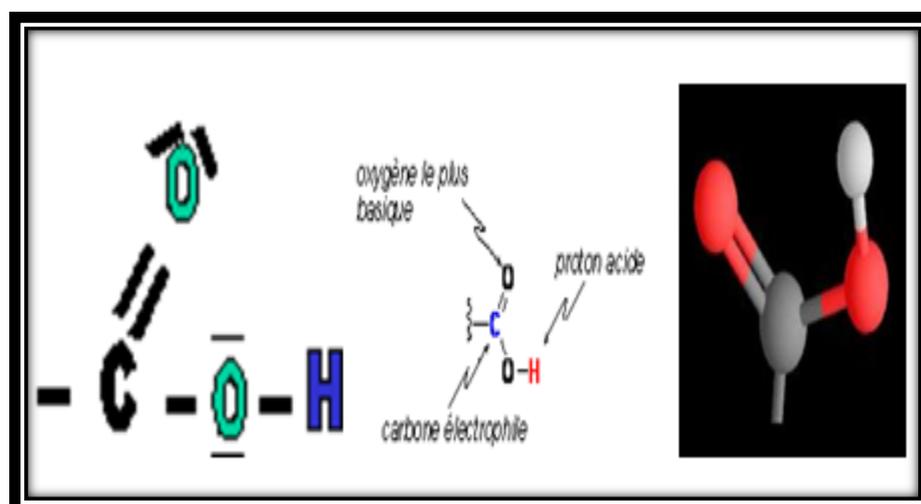
Les acides carboxyliques forment une classe de composés caractérisés par la présence du groupe fonctionnel carboxyle $-CO_2H$. Le nom de ce groupe caractéristique rappelle qu'il est constitué formellement d'un groupe carbonyle $-CO-$ et d'un groupe hydroxyle $-OH$.

Cependant l'interaction entre ces deux groupes est telle qu'on ne peut pas les considérer individuellement [21]. Ce sont des acides et leurs bases conjuguées sont appelées ions carboxylates.

En chimie organique, un groupe carboxyle est un groupe fonctionnel composé d'un atome de carbone, lié par une double liaison à un atome d'oxygène et lié par une liaison simple à un groupe hydroxyle : $-OH$.

Les acides carboxyliques sont liquides dans les conditions normales tant que leur chaîne carbonée présente moins de 8 atomes de carbone. Ils sont solides au-delà.

Les acides de faible masse molaire possèdent une forte odeur ; par exemple l'acide butanoïque est responsable de l'odeur du beurre rance [22].



Figure(I.5): Formule générale des acides carboxyliques et un modèle éclaté d'un groupement carboxyle.

I.2.13.2 Polarité, solubilité

La fonction acide carboxylique est fortement polaire et à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène. Ceci permet la création de liaisons hydrogène par exemple avec un solvant polaire comme l'eau, l'alcool, et d'autres acides carboxyliques.

De par cette propriété les acides carboxyliques de petite taille (jusqu'à l'acide butanoïque) sont complètement solubles dans l'eau. Les molécules d'acides sont aussi capables de former des dimères stables par pont hydrogène, ce qui permet d'expliquer pourquoi leur température d'ébullition est plus élevée que celle des alcools [23]

I.3 PHENOMENE DE SYNERGIE ET ANTAGONISME

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

I.3.1 Définition

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide-liquide est donnée par M. Taube [24]. 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 :

$$S = \text{Log} \frac{D_{1+2}}{D_1 + D_2}$$

$S > 0$ synergie positive.

$S < 0$ synergie négative.

$S = 0$ pas d'effet.

D_1 : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 1.

D_2 : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 2.

D_{1+2} : coefficient de distribution obtenue avec le mélange 1+2 [2].

I.3.2 Système synergique

T.V. Healy [25], en s'appuyant sur les trois grandes classes d'extractants acide, neutre et anionique, a établi une liste comprenant 6 couples d'extractants susceptibles d'engendrer un synergisme :

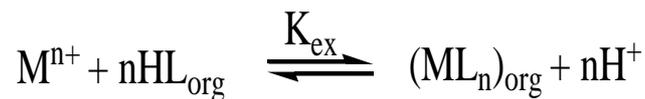
1. Extractant échangeur de cations/ Extractant neutre.
2. Extractant échangeur de cations/ Extractant échangeur d'anion.
3. Extractant échangeur d'anion/ Extractant solvant.
4. Deux extractants échangeurs de cations.
5. Deux extractants neutres.
6. Deux extractants échangeurs d'anions.

En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N.Irving [12], 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 extractant n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans un tel système sont les suivants :

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



K_{ex} : constante d'équilibre d'extraction.

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



K_{exS} : constante d'équilibre d'extraction synergique.

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



K_S : constante de synergie.

Partie

expérimentale

Chapitre 77

Etude expérimentale de l'extraction synergique de cuivre (77)

II.1 INTRODUCTION

Nous présentons dans ce chapitre la partie expérimental de notre travail, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction synergique du **cuivre (II)** en milieu sulfate par **l'acide octanoïque** dans le **cyclohexane**. La connaissance complète du mécanisme d'extraction nécessite de déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction globale de l'extraction du **cuivre(II)**.

L'étude de l'extraction du **cuivre(II)** par **l'acide octanoïque** a été réalisée en faisant varier le pH dans la phase aqueuse, la concentration de l'extractant **l'acide octanoïque**, ainsi que l'effet de l'agent synergique **1-octanol** dans la phase organique.

Dans un premier temps, l'étude de l'extraction de **cuivre(II)** a été réalisée dans le **cyclohexane** seul, puis dans un second temps, nous avons voulu mettre à profil le phénomène de synergisme qui a lieu lorsque l'agent synergique **1-octanol** est ajouté au mélange.

II.2 PARTIE EXPERIMENTAL

II.2.1 Techniques et appareillages utilisés

❖ Spectroscopie électronique UV-VIS

Le dosage du cuivre (II) a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre **PRIM SECOMAM RS 232**. (Figure (II-1))



Figure (II-1) : Spectrophotomètre **PRIM SECOMAM RS 232**.

Aussi on a utilisée spectrophotomètre **PYE UNICAM SP6-350** visible spectrophotomètre (PHILPS). (Figure (II-2)).



Figure (II.2): Spectrophotomètre **PYE UNICAM SP6-350**.

❖ Le pH mètre

Les variations de pH mètre de la phase aqueuse ont été suivies à l'aide d'un pH mètre model PHS-3 E pH METER. (**Figure (II-3)**).



Figure (II-3): pH mètre model PHS-3 E pH METER.

❖ Centrifuge Nahita model 2698

Afin de décanter la phase aqueuse on a utilisé le centrifuge Nahita model 2698. (**Figure (II-4)**).



Figure (II-4) : Centrifuge Nahita model 2698.

II.2.2 Caractéristiques des produits

II.2.2.1 Caractéristiques de cuivre

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

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

Le sulfate de cuivre et ses formes hydratées font partie des sels de cuivre les plus courant. C'est un composé formé par la combinaison d'un ion cuivre (Cu^{2+}) et d'un ion sulfate (SO_4^{2-}). Les formes les plus commercialisé du sulfate de cuivre sont ses formes soit hydratées; pentahydraté de formule $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et avec une ou trois molécules d'eau d'hydratation. Soit anhydre de formule CuSO_4 [26,27].

❖ Propriétés chimiques et physiques du cuivre

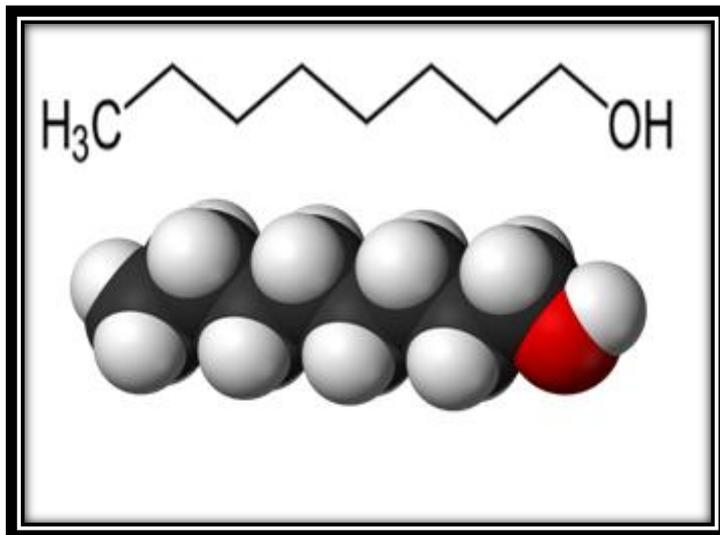
Les propriétés physico-chimiques de cuivre sont résumées dans le **tableau (II.1)** :

Symbole chimique	Cu
Numéro atomique	29
Masse atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	63.546
Masse volumique $\text{g} \cdot \text{cm}^3$ à 20°C	8.96
Température de fusion °C	1084.62
Température d'ébullition °C	2562
Configuration électronique	[Ar] $3d^9 4s^2$
Isotopes	De 63 à 67
Conductivité électronique (S/m)	59.6×10^6

Tableau(II.1) : Propriétés physico-chimiques du cuivre [28].

II.2.2.2 Caractéristiques du 1-octanol

Le 1-octanol (l'octan-1-ol ou n-octanol) est un alcool linéaire de formule brute $C_8H_{18}O$, Il est produit à partir de l'éthanol, et de structure chimique développé [29].



Figure(II.5) : Structure chimique du 1-octanol.

Le 1-octanol est un produit chimique intermédiaire utilisé dans les domaines suivants : parfumerie, cosmétique [30]. Cette substance est irritante pour les yeux et les voies respiratoire et elle est modérément irritante pour la peau. L'ingestion de liquide peut entrainer 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 [31].

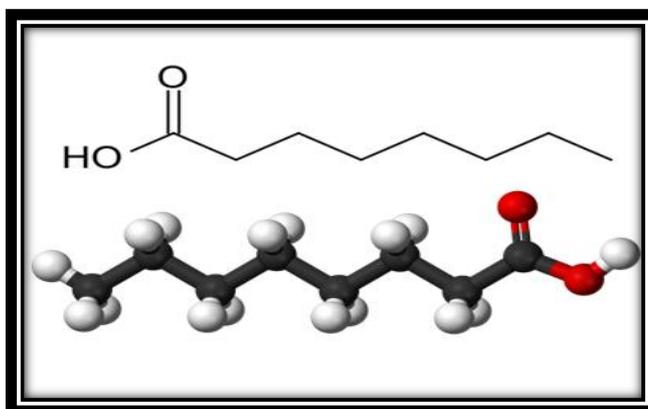
Les propriétés physico-chimiques de 1-octanol sont résumées dans le **tableau (II.2)** :

Caractéristiques	Valeurs	Référence
Masse molaire (g/mol)	130.23	[32]
Point d'ébullition (°C)	195	
Point de fusion (°C)	-16°C	
Point d'inflammation (°C)	90°C	
Densité	0.83 g/cm ³ à (20°C)	
Solubilité dans l'eau (g.l ⁻¹)	0.3 g/l à (20°C)	
Pression de vapeur (hpa)	0.031 à (20°C)	
Moment dipolaire μ (debye)	1.76	[33]

Tableau(II.2): Propriétés physico-chimiques du 1-octanol.

II.2.2.3 Caractéristiques de l'acide octanoïque

L'acide octanoïque est un acide monocarboxylique saturé linéaire, de formule brute $C_8H_{16}O_2$ et de formule semi-développée $H_3C-(CH_2)_6-COOH$, que l'on trouve principalement dans la noix de coco, le lait maternel et l'huile de palme [34].



Figure(II.6) : Structure chimique de l'acide octanoïque.

L'acide octanoïque 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 [35].

Les propriétés physico-chimiques de l'acide octanoïque sont résumées dans le **tableau (II.3)** :

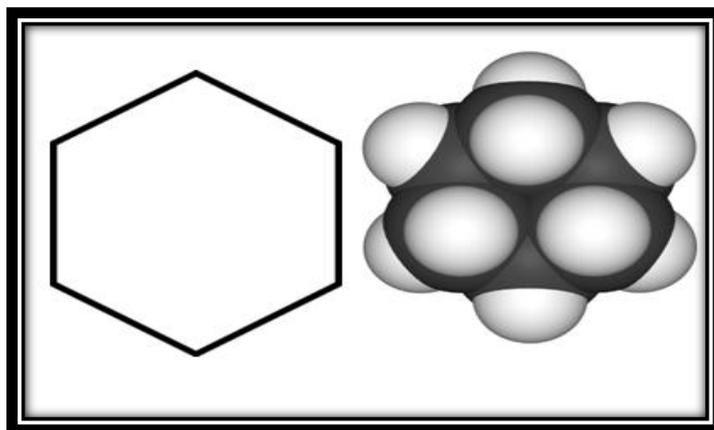
Nom	Acide octanoïque
Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_8H_{16}O_2$
Masse molaire	$144,2114 \pm 0,0081$ g/mol
Propriétés physique	
pKa	4,85 (25 °C)
Température de fusion	16 à 17 °C
Température d'ébullition	237 °C
Masse volumique	$0,9073$ g·cm ⁻³ à 25 °C ²

Tableau (II.3): Propriétés physico-chimiques de l'acide octanoïque [35].

II.2.2.4 Caractéristiques de cyclohexane

Le cyclohexane est un hydrocarbure alicyclique non éthylénique de la famille des (mono)cycloalcanes de formule brute C_6H_{12} . Le cyclohexane est utilisé comme solvant apolaire dans l'industrie chimique, mais aussi comme réactif pour la production industrielle, intermédiaires utilisés dans la production du nylon [36].

C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur relativement agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques, notamment l'éthanol et l'éther avec lesquels il est complètement miscible [37].



Figure(II.7) : Structure chimique de cyclohexane [36].

Les propriétés physico-chimiques de cyclohexane sont résumées dans le **tableau (II.4)** :

Nom	Cyclohexane
Propriétés chimiques	
Formule brute	C_6H_{12} isomères.
Masse molaire	$84,1595 \pm 0,0056$ g/mol
Propriétés physique	
Température de fusion	$6,47$ °C
Température d'ébullition	$80,75$ °C
Masse volumique	$0,7786$ g·cm ⁻³

Tableau(II.4): Propriétés physico-chimiques de cyclohexane [36].

II.2.3 Solutions et produits

La solution de cuivre a été préparée à partir de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.

Pour les produits utilisés :

- ❖ Cyclohexane (C_6H_{12}) : $M=84.16 \text{ g/mol}$.
- ❖ Sulfate de sodium (Na_2SO_4) fournit par Fluka : $M=142 \text{ g/mol}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$.
- ❖ Sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) : $M=142.06 \text{ g/mol}$.
- ❖ Hydroxyl de sodium (NaOH) : $M=40 \text{ g/mol}$.
- ❖ Acide octanoïque ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$) : $M=144.21 \text{ g/mol}$.
- ❖ 1-octanole ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$) : $M=130.23 \text{ g/mol}$.

II.2.4 Préparation des solutions

II.2.4.1 Préparation d'une solution de concentration $C = 100\text{ppm}$ de sulfate de cuivre de

formule générale ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (phase aqueuse):

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

- calcul de la masse nécessaire de Na_2SO_4 .

On a:

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

$$C = 0.33 \text{ M.} \quad V = 500 \text{ ml}$$

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

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

$$m_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 23.437 \text{ g} \longrightarrow 500 \text{ ml}$$

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

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

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

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

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

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

$$\text{Donc: } m = 0.2 \times 0.1 \times 40 = 0.8 \text{ g}$$

$$m_{(\text{NaOH})} = 0.8 \text{ g}$$

Avec :

$$m_{(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = 4.687 \text{ g} \longrightarrow 100 \text{ ml}$$

II.2.4.3 Préparations les solutions de l'acide octanoïque (phase organique) :

- Calcul de la masse nécessaire de l'acide octanoïque.

On a:

$$M = 144.21 \text{ g/mol}$$

$$C = 0.01\text{M}, 0.02, 0.04\text{M et } 1\text{M}$$

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

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

$$n = m/M$$

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

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

$$\text{Donc: } m = 0.01 \times 0.1 \times 144.21 = 0.14421 \text{ g}$$

$$m = 0.02 \times 0.1 \times 144.21 = 0.2884 \text{ g}$$

$$m = 0.04 \times 0.1 \times 144.21 = 0.5768 \text{ g}$$

$$m = 1 \times 0.1 \times 144.21 = 14.421 \text{ g}$$

II.2.4.4 Préparation les solutions 0.1M ,1.5M, 2.5M de 1-octanol:

➤ Calcul de la masse nécessaire de 1-octanol.

On a:

$$M = 130.23 \text{ g/mol}$$

$$C = 0.1 \text{ M}, 1.5 \text{ M}, \text{ et } 2.5 \text{ M}.$$

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

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

$$\text{Donc: } m = 0.1 \times 0.05 \times 130.23 = 0.65115 \text{ g}$$

$$m = 1.5 \times 0.05 \times 130.23 = 9.757 \text{ g}$$

$$m = 2.5 \times 0.05 \times 130.23 = 16.2787 \text{ g}$$

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

À partir d'une simple dilution de 1-octanol de 0.1 M, nous avons préparé des solutions de 0.01M, 0.04M, et 0.08M, à partir de 1.5M nous avons préparé une solutions de 1M, et à partir de 2.5M nous avons préparé des solutions de 2M, et 2.40M en diluant dans le cyclohexane.

Le tableau ci-dessous montre les différentes concentrations de l'agent synergique pour préparer la phase organique.

Tableau (II.5): Les différents volumes de cyclohexane, l'acide octanoïque, et 1-octanol.

	C= 0M (40ml)	C= 0.01M (40ml)	C= 0.04M (40ml)	C= 0.08M (40ml)	C= 1M (40ml)	C= 2M (40ml)	C= 2.40M (40ml)
V _{1-octanol} (ml)	0	4	16	32	26.7	32	38.4
V _{ACO} (ml)	40	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
V _{cyclohexane} (ml)		35.2	23.2	7.2	12.5	7.2	0.8

II.2.5 Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C, 40 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration $1.57 \times 10^{-3} \text{M}$ (100ppm) de force ionique $\mu=1$ ($[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$), sont agités avec 40 ml du solvant organique contenant 0.01, 0.02, 0.04 M d'extractant l'acide octanoïque.

L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à 25°C. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude $[\text{NaOH}]=0.2 \text{M}$ de même force ionique dans le système. Au about de 20 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint.

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

Après la séparation, le pH a été mesuré par un pH-mètre, qui a été normalisé en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7. Le dosage de cuivre dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible (PRIM SECOMAM RS 232 et PYE UNICAM SP6-350). On fait prélèvement de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du cuivre (II) au pH considéré.

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

Le montage de la manipulation est présenté dans la **(Figure (II-8))**.



Figure (II.8) : Montage de l'extraction liquide-liquide.

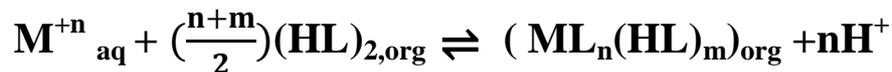
II.3 DISCUSSION DES RESULTATS

II.3.1 Extraction du cuivre (II) par l'acide octanoïque seul dans le cyclohexane

Les résultats de toutes ces expériences sont représentés dans cette partie sous forme de graphes pour déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction globale.

II.3.1.1 Principe

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique M^{2+} par extractant $(HL)_{2,org}$, à partir d'un milieu sulfate dans le solvant moins polaire (apolaire) cyclohexane est décrite par l'équilibre suivant :



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

$(HL)_2$: extractant en forme dimère.

n : charge cationique.

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

Constante d'équilibre d'extraction K_{ex} a pour expression :

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

Le coefficient de distribution du métal est défini par:

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

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

$$\text{Log } D_M = \text{Log } K_{\text{ex}} + \left(\frac{n+m}{2}\right) \text{Log } [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + n\text{pH}$$

Pour déterminer les coefficients stœchiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisé 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 stœchiométrie de l'espèce extraite.

II.3.1.2 Effet de pH

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide octanoïque dans le cyclohexane en milieu sulfate de force ionique égale à 1 a été réalisé par l'établissement des courbes $\text{Log } D = f(\text{pH})$ à 25°C pour diverses concentration de l'extractant (**Figure(II.9)**).

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux suivants:

Tableau (II-6) : Effet de pH pour [Acide octanoïque]=10⁻²M.

pH	5,69	5,8	5,98	6,4	6,64
log D	-1,23045	-0,90309	-0,54407	0,30103	0,69897

Tableau (II-7) : Effet de pH pour [Acide octanoïque]= 2 x 10⁻² M.

pH	5.38	5.58	5.73	5.87	6.10	6.28	6.40
Log D	-1,23045	-0,90309	-0,69897	-0,41497	0,09691	0,41497	0,90309

Tableau (II-8): Effet de pour [Acide octanoïque]= 4 x 10⁻² M.

pH	5.44	5.54	5.60	5.77	5.93	6.09	6.21
Log D	-0,80163	-0,65321	-0,53148	-0,1597	0,07918	0,53148	0,80163

Nous avons représenté sur la **figure (II-9)** les courbes d'extraction $\text{Log } D = f(\text{pH})$ du cuivre (II) pour diverses concentrations de l'acide octanoïque dans cyclohexane.

Avec HL= acide octanoïque.

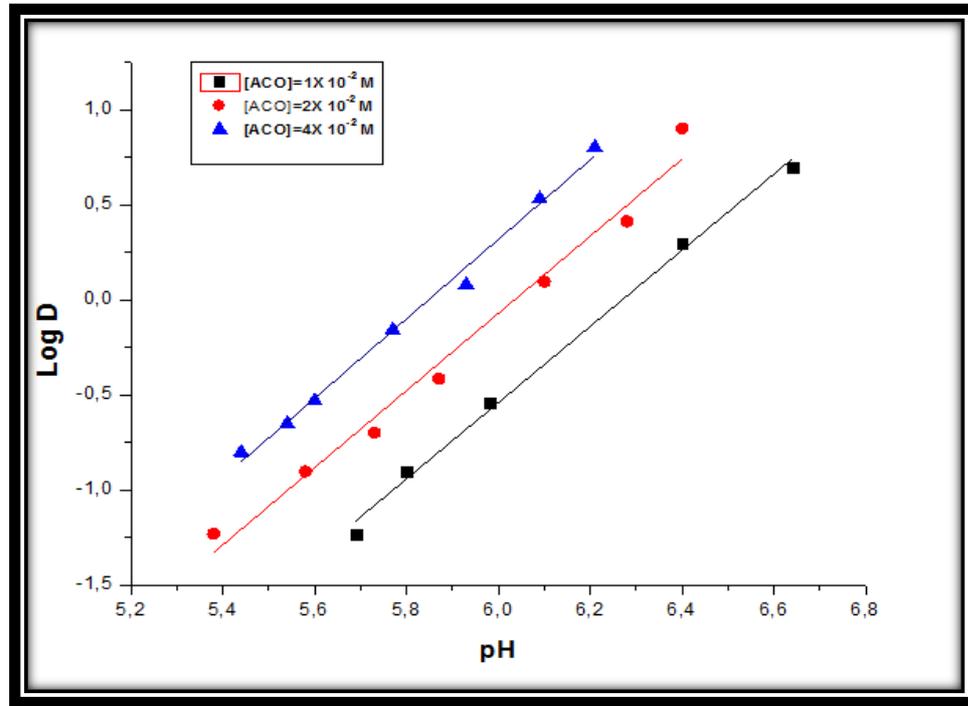


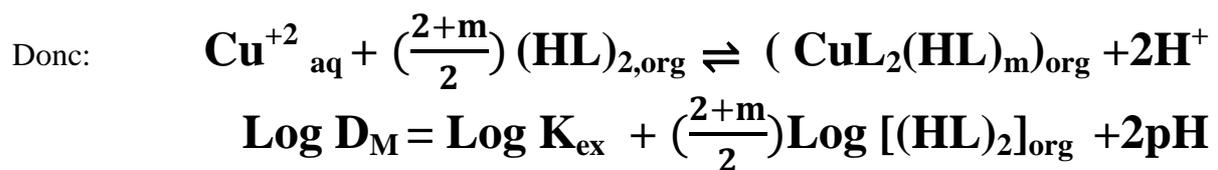
Figure (II-9) : Influence du pH sur le coefficient de distribution.

Phase organique : Acide octanoïque dans cyclohexane.

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

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).



Avec :

$$D_M = \frac{[\text{CuL}_2(\text{HL})_m]_{\text{org}}}{[\text{Cu}^{+2}]_{\text{aq}}}$$

II.3.1.3 Effet de la concentration de l'extractant (acide octanoïque)

Afin de déterminer le nombre de molécules d'acide octanoïque qui participent à l'extraction du cuivre(II) dans le cyclohexane, et pour étudier l'influence de la concentration en l'acide carboxylique (acide octanoïque), nous avons fait une étude de Log D en fonction de Log $[(HL)_2]_{org}$ à pH constant de l'extraction du cuivre(II) dans le milieu sulfate du force ionique unitaire dans le cyclohexane.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux suivants:

Tableau (II.9) : Effet de concentration de l'extractant à pH= 5.70

$[(HL)_2]_{org}$ (M)	0.005	0.01	0.02
Log $[(HL)_2]_{org}$	-2,30103	-2	-1,69897
Log D	-1,15644	-0,68241	-0,30334

Tableau (II.10) : Effet de concentration de l'extractant à pH= 5.90

$[(HL)_2]_{org}$ (M)	0.005	0.01	0.02
Log $[(HL)_2]_{org}$	-2,30103	-2	-1,69897
Log D	-0,73726	-0,25646	0,1151

Tableau (II.11) : Effet de concentration de l'extractant à pH= 6.10

$[(HL)_2]_{org}$ (M)	0.005	0.01	0.02
Log $[(HL)_2]_{org}$	-2,30103	-2	-1,69897
Log D	-0,33499	0,12282	0,52583

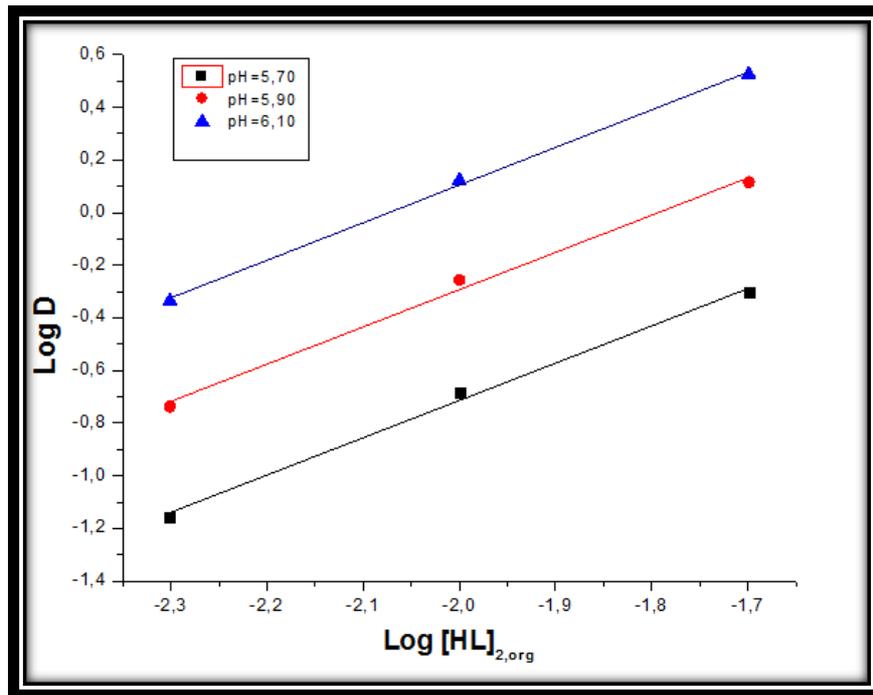
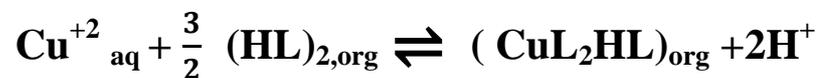


Figure (II.10) : Influence de la concentration de l'acide octanoïque sur le coefficient de distribution D à pH constant.

La **figure (II.10)** représente la variation de $\text{Log } D = f(\text{Log} [(HL)_{2,org}])$ à pH = 5,70, 5.90, et 6.10 pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide octanoïque dans le cyclohexane. Les courbes obtenues sont des droites de pente 1.41 ($((n+m)/2=1.41)$) donc $m= 0.82 \approx 1$, ceci implique que une seule espèce métallique est formée (extraite) dans la phase organique de type $\text{CuL}_2(\text{HL})$.

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



La constante d'extraction est établie en utilisant la relation suivant :

$$\text{Log } D_M = \text{Log } K_{\text{ex}} + \frac{3}{2} \text{Log} [(HL)_2]_{\text{org}} + 2\text{pH}$$

$$\text{Log } K_{\text{ex}} = \text{Log } D_M - \frac{3}{2} \text{Log} [(HL)_2]_{\text{org}} - 2\text{pH}$$

$$\text{Log } K_{\text{ex}} = - 9.08$$

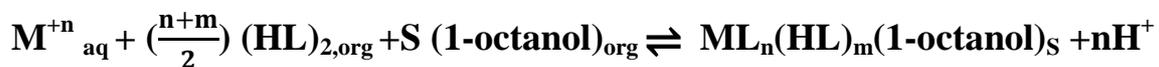
II.3.2 Extraction du cuivre (II) par le mélange de l'acide octanoïque et 1-octanol dans le cyclohexane

II.3.2.1 Principe

Dans les systèmes d'extraction des métaux, 1-octanol est parfois ajouté comme un agent synergique.

Afin de déterminer les types des complexes extraites, et de confirmer le nombre de molécules de l'extractant qui entrent dans la coordination du Cu(II), nous avons fait intervenir l'agent synergique 1-octanol.

Le pouvoir complexe de cet agent du au groupement hydroxylé (-OH) qui fixe un métal suivant l'équilibre suivant :



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

$(HL)_2$: extractant en forme dimère.

n : charge cationique.

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

La constante d'équilibre est :

$$K_{ex} = \frac{[ML_n (HL)_m (1 - octanol)_s]_{org} [H^+]^n}{[M^{+n}]_{aq} [(HL)_2]_{org}^{\frac{n+m}{2}} [1 - octanol]^s}$$

Le coefficient de distribution du métal est défini

$$\text{Par : } D_M = \frac{[ML_n (HL)_m (1 - octanol)_s]_{org}}{[M^{+n}]_{aq}}$$

D'où :

$$\text{Log } D_M = \text{Log } K_{ex} + \left(\frac{n+m}{2}\right) \text{Log } [(HL)_2]_{org} + S \text{Log } (1\text{-octanol}) + n \text{pH}$$

II.3.2.2 L'effet de pH

Nous avons réalisées l'extraction de Cu (II), par l'aide octanoïque en présence de 1-octanol en milieu sulfate (force ionique =1) à 25°C, en faisant varier les concentrations de l'agent synergique 1-octanol comme suit : 0 M, 0.01M, 0.04M, 0.08M, 1M, 2M, et 2.40M.

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

Tableau (II-12) : Effet de pH pour [1-octanol]= 0 M.

pH	5,69	5,8	5,98	6,4	6,64
log D	-1,23045	-0,90309	-0,54407	0,30103	0,69897

Tableau (II-13) : Effet de pH pour [1-octanol]= 1×10^{-2} M.

pH	5.3	5,41	5,5	5,76	5,93	6,1	6,32
Log D	-1,25527	-0,92942	-0,727	-0,23408	0,1383	0,33579	0,92942

Tableau (II-14) : Effet de pH pour [1-octanol]= 4×10^{-2} M.

pH	5,4	5,6	5,75	5,9	6,03	6,39	6,50
Log D	-1,25527	-0,92942	-0,57403	-0,33579	-0,1383	0,57403	0,92942

Tableau (II-15): Effet de pH pour [1-octanol]= 8×10^{-2} M.

pH	5,61	5,76	5,93	6,2	6,61
Log D	-1,25527	-0,92942	-0,57403	0,04576	0,727

Tableau (II-16) : Effet de pH pour [1-octanol]=1 M.

pH	6,05	6,15	6,25	6,35	6,49	6,64
Log D	-0,75333	-0,36798	-0,17609	0,08715	0,26885	0,47712

Tableau (II-17) : Effet de pH pour [1-octanol]=2 M

pH	6,15	6,23	6,38	6,5	6,61	6,73
Log D	-0,65321	-0,42597	-0,1597	0,07918	0,33099	0,53148

Tableau (II-18) : Effet de pH pour [1-octanol]=2.40 M

pH	6,21	6,36	6,52	6,64	6,78
Log D	-0,67669	-0,4523	-0,11394	0,19189	0,4523

Les variations des coefficients de distribution Log D en fonction de pH, obtenues lors d'extraction de cuivre(II) en milieu sulfate par les mélanges de l'acide octanoïque 0.02 M et 1-octanol (0.01M, 0.04M, 0.08M, 1M, 2M, et 2.40M) dans le cyclohexane sont représentées sur la figure (II.11).

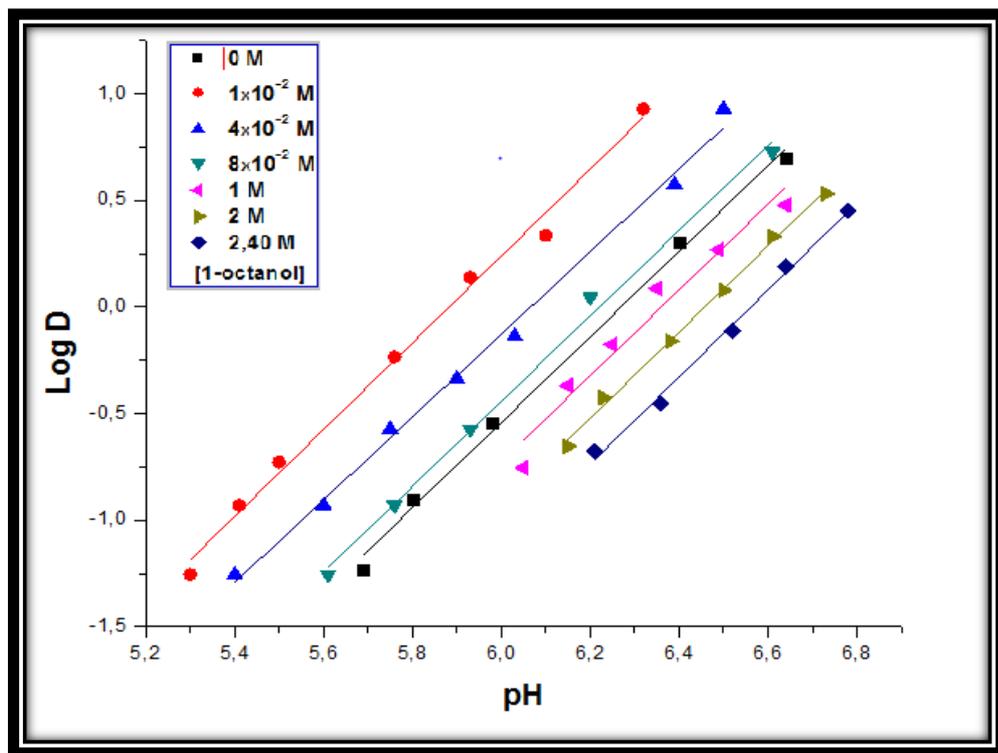


Figure (II.11) : Extraction du cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par des mélanges

[Acid octanoïque] = 0.02 M + [1-octanol] dans le cyclohexane à 25°C.

La **figure (II.11)** représente l'évolution du logarithme du coefficient de distribution D en fonction du pH.

Les courbes obtenues indiquent que l'extraction de cuivre(II) par l'acide octanoïque augmente avec le pH et la concentration de ce dernier.

Toutes les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, ce qui explique que deux protons sont échangés entre l'extractant acide octanoïque et le cation métallique ($n=2$).

Donc l'interaction entre l'acide octanoïque et le 1-octanol est décrite par l'équilibre suivants :



$$\text{Log } D_{\text{M}} = \text{Log } K_{\text{ex}} + \frac{3}{2} \text{Log } [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + \text{S} \text{Log } (\text{1-octanol})_{\text{org}} + 2\text{pH}$$

Avec :

$$D_{\text{M}} = \frac{[\text{CuL}_2 (\text{HL}) (\text{1-octanol})_{\text{S}}]_{\text{org}}}{[\text{Cu}^{+2}]_{\text{aq}}}$$

L'allure des courbes précédentes, nous permet de déduire, qu'en présence de l'agent synergique, il y a une diminution de l'extraction en augmente la concentration de 1-octanol, alors :

- L'effet de destruction synergique pour: $0.01 \text{ M} \leq [1\text{-octanol}] \leq 0.08\text{M}$.
- L'effet antagonisme (anti-synergique) pour : $1\text{M} \leq [1\text{-octanol}]$.

Ce qui explique que l'antagonisme augmente aux fortes concentrations de l'agent synergique 1-octanol dans la phase organique.

Le système acide octanoïque/1-octanol n'est pas un bon système d'extraction de cuivre (II).

II.3.2.3 L'effet de concentration de 1-octanol

Nous avons procédé une étude de la variation de log D en fonction de Log ([1-octanol]) à pH=6.00, 6.10, et 6.20 sur cuivre(II) dans le mélange acide octanoïque/1-octanol.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux ci dessous :

Tableau (II-19) : Effet de concentration de 1-octanol à pH=6.00

[1-octanol]_{org} (M)	0.01	0.04	0.08
Log ([1-octanol]_{org})	-2	-1,39794	-1,09691
Log D	0,24944	-0,12191	-0,4454

Tableau (II-20) : Effet de concentration de 1-octanol à pH=6.10

[1-octanol]_{org} (M)	0.01	0.04	0.08
Log ([1-octanol]_{org})	-2	-1,39794	-1,09691
Log D	0,4548	0,06801	-0,23231

Tableau (II-21) : Effet de concentration de 1-octanol à pH=6.20

[1-octanol]_{org} (M)	0.01	0.04	0.08
Log ([1-octanol]_{org})	-2	-1,39794	-1,09691
Log D	0,65244	0,27337	-0,03467

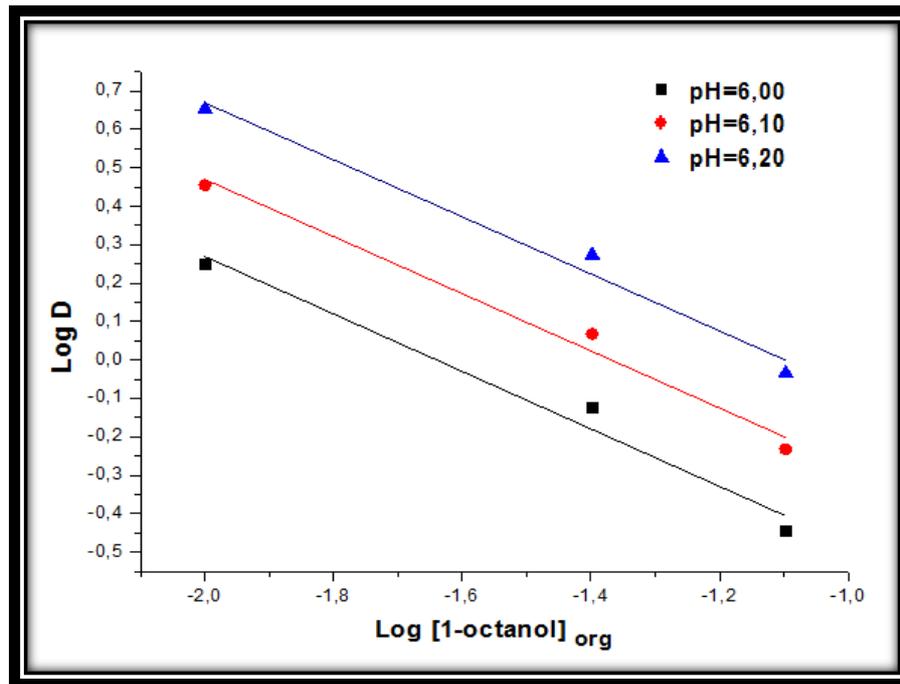
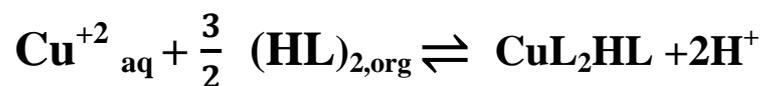


Figure (II.12) : Effet de la concentration de 1-octanol sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide octanoïque 0.02M dans le cyclohexane en milieu aqueux sulfate 0.33M.

Lorsqu'on porte log D en fonction de log [1-octanol], on observe (**Figure(II.12)**) que les points expérimentaux sont pratiquement alignés sur une droite de pente -0.74 (S=0), ce qui indique qu'il y a une destruction de synergisme, d'autre part la valeur de la pente obtenue est négative, cela indique qu'il n'y a pas une coordination entre le cuivre (II) et l'agent synergique (1-octanol).

Le complexe métallique extrait est donc de type CuL_2HL , conformément à l'équilibre :



La constante d'extraction est établie en utilisant la relation suivante :

$$\text{Log } K_{\text{ex}} = \text{Log } D_{\text{M}} - \frac{3}{2} \text{Log } [(\text{HL})_2]_{\text{org}} - 2\text{pH}$$

II.3.2.4 Efficacité de l'extraction

La variation de l'efficacité de l'extraction synergique du cuivre (II) en fonction de concentration de l'agent synergique 1-octanol à pH = 5.13 est représentée dans la figure (II.13), ou :

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

Tableau (II-22) : Efficacité à pH=6.20

[1-octanol] (M)	0	1×10^{-2}	4×10^{-2}	8×10^{-2}	1	2	2.40
E%	53.465	87.817	74.024	59.701	42.593	32.822	22.681

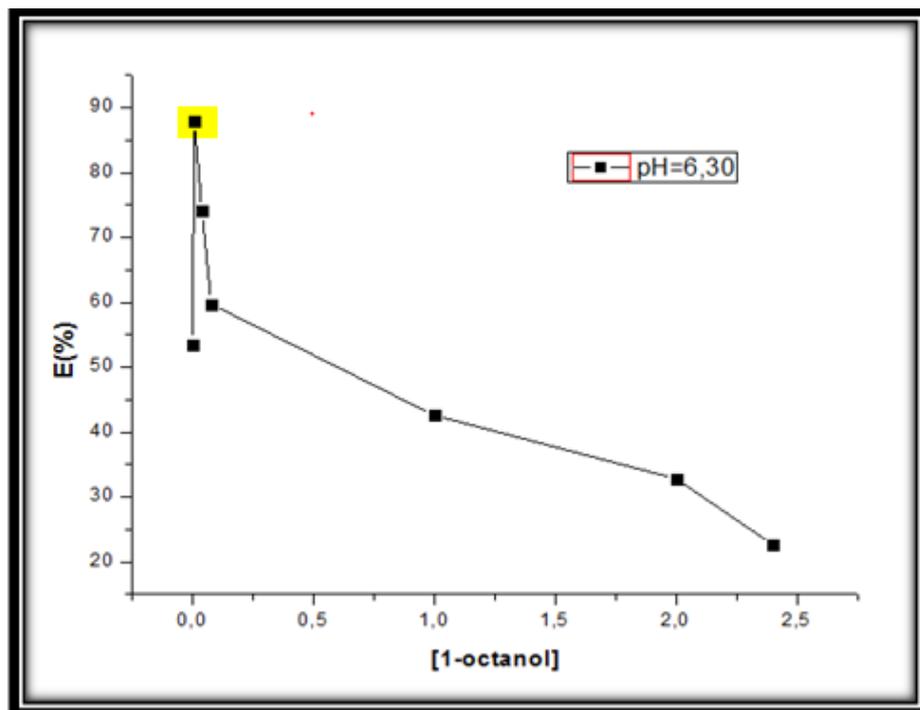


Figure (II.13): Efficacité de l'extraction synergique.

D'après la courbe précédente, nous remarquons que l'efficacité de cette extraction est meilleure lorsque la concentration de l'agent synergique [1-octanol]= 1×10^{-2} M.

Conclusion

générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'extraction liquide-liquide des métaux lourds avec l'utilisation d'extractant organique (acide carboxylique), cette technique joue un rôle très important dans le domaine de recherche et dans le domaine industriel.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'extraction synergique du cuivre (II) en milieu sulfate par l'acide octanoïque dans le cyclohexane seul, puis associé à l'agent synergique 1-octanol. Et cela afin de déterminer les meilleurs paramètres d'extraction.

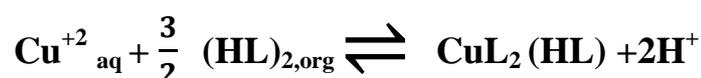
On note ici, que pendant toutes les étapes de l'extraction de cuivre nous avons utilisé le cyclohexane comme solvant, qui nous a facilité la tâche de manipulation.

Nous avons utilisé, de notre part, la méthode analytique (bi-logarithmique) des pontes pour déterminer les stœchiométries des complexes organométalliques obtenus lors de l'extraction de cuivre (II) avec l'acide octanoïque. Nous avons pu déterminer la stœchiométrie des complexes extraits.

Dans la première partie, l'étude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide octanoïque a été réalisée, en faisant varier le pH et la concentration de l'extractant a conduit aux résultats suivants :

- Effet de pH : en traçant la courbe $\log D=f(\text{pH})$ nous avons trouvés des droites des pontes égales à ou voisines de deux ($n=2$), ce qui indique que deux protons sont échangés entre l'extractant et le cation métallique.
- L'extraction augmente avec l'élévation de la concentration de l'extractant et le pH du milieu.
- Effet de la concentration : en traçant les courbes $\text{Log } D=f(\text{Log } [(\text{HL})_{2,\text{org}}])$, nous avons trouvé des droites des pontes égales à $\frac{3}{2}$, ce qui confirme la participation d'une seule molécule de l'extractant dans la formation du complexe organométallique CuL_2HL .

L'équilibre de l'extraction peut être décrit comme suit:

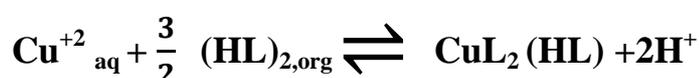


Et dans la deuxième partie de notre travail nous avons étudié l'effet de la présence d'un agent synergique, tel que le 1-octanol sur l'extraction, et les mesures qui ont été réalisées en fonction du pH et de la concentration de l'agent synergique l'acide octanoïque, nous avons trouvé :

- Effet de pH en présence de 1-octanol : en traçant les courbes $\text{Log } D=f(\text{pH})$ que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.

L'extraction de cuivre(II) par le mélange acide octanoïque/1-octanol dans le cyclohexane augmente avec l'élévation de la concentration de l'extractant et le pH du milieu.

L'effet de la concentration en 1-octanol : en traçant les courbes $\text{Log } D=f(\text{Log } [1\text{-octanol}]_{\text{org}})$ à pH constant. Nous avons trouvé que l'introduction de l'agent synergique **1-octanol** dans le système **cyclohexane-eau** d'extraction a montré qu'il y a une destruction synergique dans le domaine de concentration en **1-octanol** suivant : $0.01\text{M} \leq [1\text{-octanol}] \leq 0.08\text{M}$, et l'antagonisme est observé pour : $1\text{M} \leq [1\text{-octanol}]$. Ainsi que le complexe extrait avec l'extractant dans la phase organique est de type **CuL₂(HL)** selon l'équilibre d'extraction suivant :



Le système acide octanoïque/1-octanol n'est pas bon système d'extraction de cuivre(II).

*Références
bibliographiques*

- [1] : M. Berthelot, J. Jungfleisch. J. Ann.Chim. Phys, 26, 396, **(1872)**.
- [2] : F. Ghebghoub, Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider– Biskra, **(2012)**.
- [3] : P. Lambelet et W. Baner, Les techniques de séparation, université de Lausanne, page 3, **(2001)**.
- [4] : D. Laiadi , Extraction synergique du cuivre(II) par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique et leTOPO,université Mohamed Khider -Biskra, magister,26/06/**(2008)**.
- [5] : A. Hamdi, Thèse de Magister "Milieu phosphorique et Extraction de l'Uranium", Université Houari boumèdiene, Alger, **(1985)**.
- [6] : Taube M., J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 174, **(1959)**.
- [7] : J. Starryand E. Hlardky, Anal. Chem. Acta, 28, 227, **(1963)**.
- [8] : Gérard COTE, Extraction liquide-liquide, Techniques de l'Ingénieur Pris, France, J2 7601.
- [9] : Clarisse Mariet, Modélisation et simulation, outils d'accélération du design des microsystèmes d'extraction liquide-liquide, page 1, 23 /mars/ **(2016)**.
- [10] : P.Withier, Le pétrole raffinage et genie chimique, 2^{ème} édition, Pris, Page567, **(2002)**.
- [11] : Jimmy L. Humphrey, George E.Keller II, 'procédés de Séparation-Technique, Sélection et dimensionnement, page 105,108, 112-114Ed.Dunod, **(2001)**.
- [12] : J.V.Sengers, R.F.Kayser, C.J.Peters,H.JWhite, Equations of state for fluids and fluid mixtures, Elsevier, page 376,378.
- [13] : J.Leybros et P.Frémaux, extraction liquide-liquide aspects théoriques, Technique de l'ingénieur, J2762, Page 3, **(1999)**.
- [14] : J.Leybros et P.Frémaux, extraction liquide-liquide aspects théoriques, Technique de l'ingénieur, J2762, Page 4, **(1999)**.
- [15] : A. Aidi, Etude Thermodynamique de L'extraction des Méteaux de Transition par la Salicylidéneaniline, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, **(2013)**.
- [16] : G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, "Solvant Extraction Principales and Applications to Process Metallurgy, Part 1, **(1984)**.
- [17] : Claude Poitrenand 'Technique de l'ingenieur' Extraction liquide-liquide, P.1425 -1- 1426-13, 10, **(1987)**.

- [18] : F. Adjel, Association de divers agents de synergie à l'acide caprique dans l'extraction des métaux de transition, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2014).
- [19] : Y. Hiromichi, Kyoko, Y and Hiroko, W., Anal.Sci.,11,715, (1995).
- [20] : Emuri Abe, Stanilas Grassin Delyle, et Jean Claude Alvarez, Extraction liquide liquide: théorie, applications, difficultés, Société Française de Toxicologie Analytique, (2010).
- [21] : www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/acides.htm.
- [22] : fr.wikipedia.org/wiki/Acide_carboxylique?action=edit&veswitched=1.
- [23] : A, Bouraqadi Idrissi , extraction par solvant : étude et modelisation du système tributylphosphate – acides monocarboxyliques, École doctorale : Transferts, Dynamique Des Fluides, Energétique et Procédés, N° d'ordre : 2404, page 13, (2006)
- [24] : M. Taube, S. Siekierski, Nukleonika, 6, 489-502, (1961).
- [25] : T.V. Healy, Gmelin handbuch, band 21 Teil D2 n°21, Springer Verlag Berlin, p.360, (1975).
- [26] : F.A. Cotton, G.Wilkinson, Advanced Inorganic chemistry, Fifth ed. John Wiley and sons, (1988).
- [27] : E.J.Underwood, N.F.Suttle, Copper. In: The mineral nutrition of livestock. Ed. 3, CABI Publishing, Wallingford,UK, 283-342, (1999).
- [38] : J.D. Donaldson, D.Beyersmann "Cobalt and Cobalt Compounds" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ed. Wiley-VCH, (2005).
- [29] : En. Wikipedia . org/1-Octanol.
- [30] : fr.dbpedia.org/1-Octanol.
- [31] : [www.cdc.gov/ index-1030.html](http://www.cdc.gov/index-1030.html). (Fiches Internationals de Sécurité Chimique).
- [32] : [www.merckmillipore.com /1octanol-1](http://www.merckmillipore.com/1octanol-1).
- [33] : Y.HERRENSCHMIDT, J.GUETTE, Solvants organiques, “Technique de l'Ingénieur”, Doc K: 310, p, (1986).
- [34] : fr.wiktionary.org/wiki/acide_caprylique.
- [35] : fr.wikipedia.org/wiki/Acide_octano%C3%AFque.
- [36] : fr.wikipedia.org/wiki/Cyclohexane.
- [37] : www.universalis.fr/encyclopedie/cyclohexane/.