

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 de température sur l'extraction liquide-liquide de cuivre(II)  
par L'acide octanoïque**

Présentée par :

**Ouahab karima**

Devant le jury composé de :

Président : M<sup>me</sup> F . ADJEL

Encadreur : M<sup>me</sup> A. AIDI

Examineur : M<sup>me</sup> A . SLIMANI

Promotion Juin 2016

## *Remerciement*

*Au terme de ce travail, je tiens exprimer mes remerciement et  
mes*

*Profondes gratitude*

*a dieu qui ma donné patience, force, santé et volonté, et ma aidé  
tout au long de tous mes études pour d'arriver à ce stade la*

*Je particulier ma remerciement a mon encadreur*

*M<sup>em</sup> AIDI Amel, pour ses aides, ses conseils directifs, et son suivi  
durant la réalisation de cette étude.*

*Je tiens également à remercier les membres du jury ,M<sup>em</sup> .f.  
ADJEL et M<sup>em</sup>. A. SLIMANI qui ont biens pour l'évaluation de mon  
travail .*

*Enfin je tiens remercier tout les enseignants et les personnels  
de département de génie des procédés.*

# DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A ma mère et mon père*

*A Mes frères et Mes sœurs*

*A Ma famille*

*A Mes amis*

*L'ensemble de la promotion de chimie*

*industrielle 2015/2016*

## LISTES DES FIGURES

<b>Figures</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I.1</b>	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide	3
<b>Figure I.2</b>	Extraction simple.	9
<b>Figure I.3</b>	Extraction à contacts multiples.	9
<b>Figure I.4</b>	Colonne à garnissage	10
<b>Figure II.1</b>	Spectroscopie électronique UV-VIS.	27
<b>Figure II.2</b>	pH mètre.	27
<b>Figure II.3</b>	Agitateur STIR /CB161	28
<b>Figure II.4</b>	Montage de l'extraction liquide-liquide	29
<b>Figure II.5</b>	Extraction de cuivre (II), milieu sulfate 0.33 M, par acide octanoïque dans le chloroforme à T=25°C.	31
<b>Figure II.6</b>	Extraction de cuivre (II), milieu sulfate 0.33 M, par acide octanoïque Dans le chloroforme à pH constant.	33
<b>Figure II.7</b>	extraction de cuivre(II) milieu sulfate 0.33 M par la acide octanoïque dans le chloroforme [HL]=0.02M	35
<b>Figure II.8</b>	Influence de la temperature sur la constant d'extraction du cuivre(II) par la acide octanoïque dans le chloroforme	37

*LISTES DES FIGURES*

---

---

## LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Titre	page
Tableau I.1	Applications de l'extraction liquide-liquide.	13
Tableau I.2	Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds.	16
Tableau I.3	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	17
Tableau I.4	Principaux effets des métaux lourds	22
Tableau I.5	Estimation, pour l'ensemble de la terre, des quantités d'éléments- traces d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol (en 10 <sup>9</sup> g an <sup>-1</sup> ).	23
Tableau II.1	Propriétés physico- chimiques de cuivre	25
Tableau II.2	Propriétés physico-chimiques d'acide octanoïque	26
Tableau II.3	Propriétés physico- chimiques de chloroforme	26
Tableau II.4	[HL]= 0.02 M	30
Tableau II.5	[HL]= 0.04 M	30
Tableau II.6	[HL]= 0.08 M	30
Tableau II.7	pH=5.90	32
Tableau II.8	pH= 6.00	32
Tableau II.9	Effet de la température sur l'extraction du Cuivre (II) à [HL]= 0.02M.	34
Tableau II.10	Les valeurs de Log K <sub>ex</sub> d'extraction du Cuivre (II) par 0.02 M de AOC à différentes températures	36
Tableau II.11	Paramètres thermodynamiques d'extraction de cuivre(II).	37

## INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, l'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant, s'est avérée l'un des procédés physico-chimiques ayant connu un développement assez constant, comparativement à d'autres techniques de séparation. Son introduction et développement à l'échelle industrielle sont passés par plusieurs phases successives, permettant d'assurer des degrés de séparations jadis inaccessibles pour certains secteurs tels que les industries alimentaires, pharmaceutiques et même nucléaires.

Le développement d'autres activités industrielles tels que les industries pétrolières, pétrochimiques, et autres, a permis de raffermir encore plus l'importance et l'utilité de cette technique de séparation. Actuellement, l'extraction liquide-liquide connaît un nouvel essor dans le domaine des industries métallurgiques, suite à la hausse des cours des matières premières et à la nécessité permanente de protéger l'environnement [1]. Son avantage réside dans sa simplicité et surtout sa haute performance, l'efficacité et le coût relatif de l'équipement utilisé qui permet d'atteindre des degrés de séparation assez élevés. Par conséquent de par cette importance de l'extraction liquide-liquide, des programmes de recherche sont constamment élaborés, touchant les deux aspects: expérimental et modélisation[2].

Nous nous sommes spécifiquement intéressés à l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide de cuivre (II) par acide octanoïque

Notre travail dans ce mémoire est partagé en deux chapitres:

- Le premier chapitre des généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux.
- Le deuxième chapitre est réservé à la présentation des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du cuivre (II) par acide octanoïque

En fin, une conclusion générale qui résumer les résultats issus de ce travail.

## I.1 GENERALITE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE DES METAUX

### I.1.1.Introduction

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une technique physico-chimique 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]

L'extraction liquide-liquide se déroule en deux étapes principales :

Dans un premier temps, on assure un contact intime entre une solution aqueuse contenant le soluté et un solvant non miscible avec l'eau, pendant un temps suffisant pour l'obtention de l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases ;

Dans un deuxième temps, les deux phases liquides se séparent par décantation en une phase riche en soluté et une phase pauvre en soluté qui renferme essentiellement l'inerte. Ces deux étapes doivent toujours être complétées par une étape de régénération du solvant qui est généralement du solvant qui est généralement recyclé par la suite dans le procédé. On récupère ainsi le soluté intéressant.

L'extraction liquide-liquide peut être réalisé à un ou plusieurs étages et en fonction de circulation des fluides, à Co-courant, courants croisés et à contre courants [4].

### I.1.2.Principe de base de l'extraction liquide – liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide est fondé sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue. A l'équilibre, les potentiels chimique du soluté M sont égaux dans les deux phase ; on peut donc écrire [5] .

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

$\mu$  : Potentiel chimique.

org : Désigne les espaces chimiques dans la phase organique.

aq : Désigne les espaces chimiques dans la phase aqueuse.

$$\mu_{aqu} = \mu_{aqu}^{\circ} + RT \ln a_{aqu} \quad (1)$$

$$\mu_{org} = \mu_{org}^{\circ} + RT \ln a_{org} \quad (2)$$

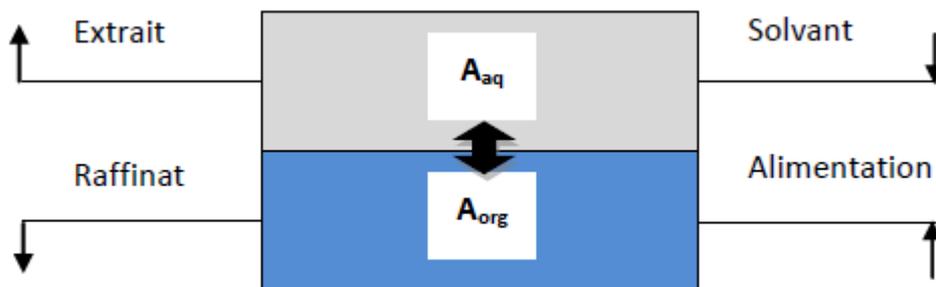
$$\frac{a_{org}}{a_{aqu}} = \exp \left[ \frac{\Delta \mu^{\circ}}{RT} \right] = P \quad (3)$$

a : Activité chimique de M

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

T : Température en °C.

P : Constante de partition.



**Figure I.1.** Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide [6].

### I.1.3. Paramètre de l'extraction liquide -liquide

#### I.1.3.1. Coefficient de distribution

On peut relier les activités thermodynamique (a) du soluté à ses concentrations

$C_{M,aq}$  et  $C_{M,org}$  dans les deux phases grâce aux facteurs d'activité  $\gamma_M$  par la loi de Berthollet

Nernst:  $a_M = \gamma_M C_M$

$\gamma_M$  : facteur d'activité

$$\text{On a: } K_M = \frac{a_{M,org}}{a_{M,aq}} = \frac{\gamma_{M,org} \cdot C_{M,org}}{\gamma_{M,aq} \cdot C_{M,aq}} = e^{-\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)} \quad (4)$$

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

$$K_d = \frac{C_{M,org}}{C_{M,aq}} \quad (5)$$

$$K_M = \frac{\gamma_{M,org}}{\gamma_{M,aq}} K_d \quad (6)$$

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

donc :

$$a_M = C_M \quad (7)$$

Alors:

$$K_M = K_d \quad (8)$$

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 (4) et (8) 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  $D_M$ .

$$D_M = \frac{\sum C_{M,org}}{\sum C_{M,aq}} \quad (9)$$

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 [7].

### I.1.3.2. Efficacité d'une extraction

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

$$E\% = 100 \times \frac{C_{org} V_{org}}{C_{org} V_{org} + C_{aqu} V_{aqu}} = 100 \times \frac{D}{D(V_{aqu} / V_{org})} \quad (10)$$

L'efficacité E met en évidence le rapport de phase organique et aqueuse.

Quand les volume des deux phase sont égaux  $V_{aqu} = V_{org}$  [5].

$$E\% = 100 \frac{D}{D+1} \quad (11)$$

### I.1.3.3. Facteur de séparation ( $a_{MN}$ )

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité  $M_N$

de deux éléments M et N est défini comme étant le rapport de leur coefficient de distribution respectifs  $D_M$  et  $D_N$  établis dans les mêmes conditions

$$a_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (12)$$

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

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

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de  $a_{MN}$  est différente de l'unité [8].

### I.1.4. classification des différent système de extraction

Plusieurs systèmes de classification existent dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominant. Le premier est présenté par Tremillon et le second par Marcus et Kertes. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce dernier.

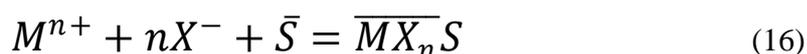
La classification de Marcus et Kertes est fondée sur le type de mécanisme mise en œuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques. Quatre systèmes d'extraction sont recensés :

- Extraction par échange de cations ;
- Extraction par échange d'anion ;
- Extraction par chélation ;
- Extraction par solvataion [9].

#### I.1.4.1.L'extraction par solvataion

Les atomes donneurs (O, S, P, N...) liés directement ou par l'intermédiaire d'atomes de phosphore ou de soufre au squelette carboné d'un composé organique peuvent engager un doublet électronique dans une liaison de coordination avec les protons et certains atomes métalliques. La molécule organique dotée de ces atomes 'solvatants' possède alors des propriétés extractives utilisables.

L'extraction par solvataion peut se résumer ainsi :

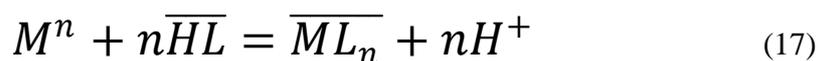


avec  $M^{n+}$  le cation de charge n,  $X^{-}$  l'anion de la aqueuse et S l'extractant organique.

#### I.1.4.2.L'extraction par échange d'ions (cations ou anions)

Ces systèmes font intervenir l'échange, entre les deux phases, de deux ions de même signe tout en respectant l'électro neutralité. Cet échange implique qu'un ion échangeable préexiste dans la phase organique, c'est à dire nécessite la présence en solution dans S d'un « échangeur d'ions » jouant le rôle d'agent d'extraction (quelquefois, c'est le solvant S lui-même qui joue ce rôle par effet de solvolysse).

A titre d'exemple, dans le cas d'une extraction par échange de cations, on observe une simple réaction de l'acide  $\overline{HR}$  présent en phase organique avec le cation métallique de la phase aqueuse suivant l'équation :



### I.1.4.3.L'extraction par chélation.

Dans un système d'extraction par chélation, la molécule extractante fonctionne à la fois comme échangeur de cations et comme solvant : c'est à dire qu'elle possède d'une part un groupement fonctionnel acide -OH ou -SH et d'autre part un atome donneur d'électrons (N ou O). Dans ces systèmes, l'ion métallique est lié à extractant en formant un cycle à cinq ou six atomes [10].

### I.1.5. Mécanismes d'extraction

En appliquant principalement la théorie des solutions (loi d'action de masse, constante d'équilibre et pH en solution), aux liaisons chimiques, aux divers facteurs structuraux et aux forces intermoléculaires, on explique les mécanismes mis en jeu lors de l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques par solvant [4].

#### I.1.5.1. Extraction physique

Le mécanisme d'extraction physique (interactions soumises aux forces de Van Der Waals) résulte de la différence de solubilité du soluté entre la phase aqueuse et la phase organique. Elle ne dépend pas de la concentration en extractant . La plupart des acides existent dans la phase organique en tant que dimères à cause des fortes liaisons hydrogène entre leurs molécules, surtout dans un diluant non polaire. D'autre part, dans la phase aqueuse les acides sont présents sous la forme de monomères, les liaisons hydrogènes s'établissent préférentiellement avec les molécules de l'eau . On peut décrire le transfert d'un acide mono carboxylique de la phase organique vers la phase aqueuse par les équations [4].

La dissociation de l'acide en phase aqueuse :  $LH \leftrightarrow H^+ + L^-$

Avec une constante d'acidité : 
$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad (18)$$

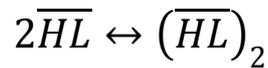
Les molécules non dissociées dans la phase aqueuse vont se dissoudre dans la phase organique

$$HL \leftrightarrow \overline{HL}$$

Avec une constante d'extraction du monomère

$$K_M = \frac{[\overline{HL}]}{[HL]} \quad (19)$$

La formation des dimères de l'acide dans la phase organique :



Avec une constante de dimérisation :

$$K_D = \frac{[(\overline{HL})_2]}{(\overline{HL})^2} \quad (20)$$

La concentration totale en acide dans la phase aqueuse est égale à :

$$C_{HL} = [HL] + [L^-] \quad (21)$$

Et dans la phase organique :

$$\overline{C}_{HL} = [\overline{HL}] + 2 \cdot [(\overline{HL})_2] \quad (22)$$

### I.1.6. Méthode d'extraction

Une extraction peut être simple, dans ce cas elle consiste à mélanger intimement au moins trois corps formant plusieurs phases et à procéder à la séparation de ces phase lorsque l'équilibre est atteint. Des extractions multiples peuvent être réalisées lorsque l'on veut appauvrir fortement un corps en soluté ou encore lorsque l'on veut enrichir fortement un solvant en ce soluté, dans le premier cas le corps sera traité par des portions successives de solvant fais, dans le deuxième cas une portions donnée de solvant sera mise en contact avec des portions successives des corps à extrait, les deux phases étant séparées après chaque mise en contact. Les deux opérations d'appauvrissement et d'enrichissement peuvent s'effectuer en même temps par extraction à contre-courants. Enfin, dans certains cas particuliers, on augmente encore l'efficacité de l'extraction en procédant à un reflux [11].

### I.1.6.1 Les procédés d'extraction

#### I.1.6.1.a - L'extraction simple

A une quantité de solution  $F$  contenant le soluté  $B$  on ajoute une certaine quantité de solvant  $S$  de façon à réaliser le mélange  $M$ . Dans cet étage d'extraction il se forme un extrait  $E$  et un raffinat  $R$ .

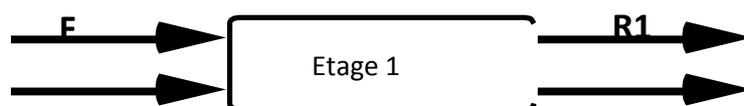


Figure I. 2: Extraction simple.

#### I.1.6.1.b - L'extraction à contacts multiples

Si l'extraction par un seul étage est insuffisante, le raffinat  $R1$  est traité par une nouvelle quantité de solvant  $S$  et par une succession d'extractions sur les raffinats successifs, il se forme le raffinat final  $R_n$ [12].

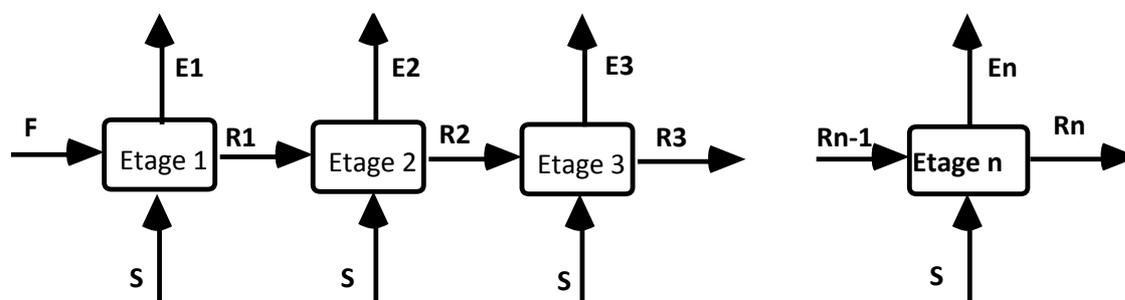


Figure I.3 : Extraction à contacts multiples.

### I.1.7. Les colonnes d'extraction liquide-liquide à garnissage

L'utilisation des éléments solides appelés garnissages, remplissages ou 'parking', aux formes et aux dimensions judicieusement choisies, permet de réaliser un contact continu entre les deux phases pour assurer un bon transfert de matière. L'échange des constituants entre les phases se fait d'autant mieux que la surface de contact est grande et la turbulence importante. Le remplissage peut donc jouer le rôle de promoteur de turbulence et aussi un moyen de créer

l'aire d'échange. A titre d'illustration, la figure 4 montre schématiquement ce type de colonne avec les différents courants: [1].

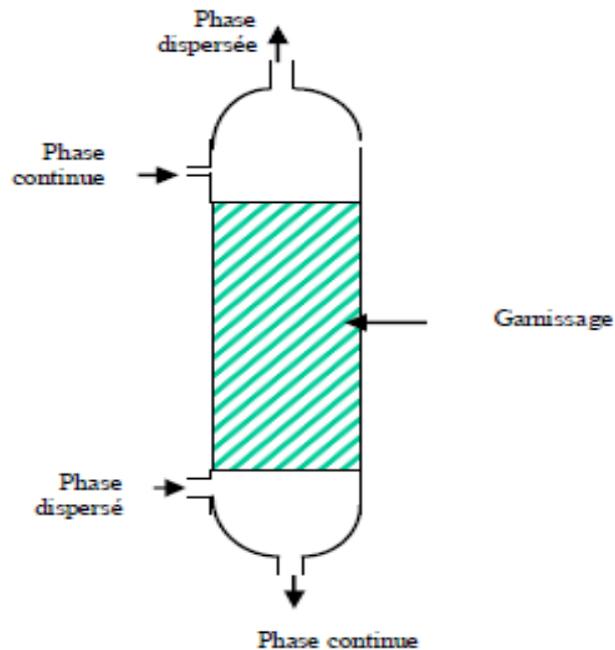


Figure I. 4 : Colonne à garnissage

### I.1.8. Propriétés de l'Extractant

Le choix de l'extractant est un élément clé du procédé d'extraction : il se doit d'extraire bien, vite et d'être éventuellement sélectif vis-à-vis du soluté. Ces propriétés doivent être satisfaites quelles que soient la nature et la composition des solutions aqueuses traitées. Or, les applications industrielles les plus courantes de l'extraction liquide – liquide en chimie minérale concernent le plus souvent des solutions acides (jus de lixiviation acide des minerais, bains usés de traitement de surface, ...). Peu ou pas d'extractants possèdent les qualités requises pour une extraction en milieu fortement acide. Il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, dont les plus importantes sont comme suit

- Avoir un coefficient de distribution élevé vis-à-vis du soluté à extraire

- Une viscosité faible (moins que 3 mPa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompage, etc.) pour assurer une dispersion des phases, favorable au transfert de matière.
- La tension interfaciale joue un rôle important puisque elle détermine
- l'efficacité de la dispersion: une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion mutuelle des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension inter faciale conduit à la formation d'émulsions stables: la décantation devient alors quasiment impossible.
- Une stabilité physico-chimique pour une réutilisation dans plusieurs cycles d'extraction.
- Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable. Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus, ce qui est très rare. Cependant il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (extractant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple).

Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extraction plus compétitif sur le plan économique [6].

### I.1.9. Propriétés du Diluant

Souvent les extractant purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial.

Deux types de diluant peuvent être utilisés :

- **Les diluants inertes** : qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide.

- **Les diluants actifs** : qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une 2ème phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant– soluté.

Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix du diluant :

- Insolubilité avec l'eau.
- Faible viscosité.

Une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins

$120 \text{ Kg m}^{-3}$ .

- Une tension interfaciale avec l'eau inférieure à  $10 \text{ N m}^{-1}$ .
- Une stabilité chimique et une absence de toxicité.
- Une température d'ébullition supérieure à  $170^\circ\text{C}$  dans le cas d'une élimination de l'eau par distillation [9].

### I.1.10.Applications industrielles

L'extraction liquide-liquide est, après la distillation le procédé de séparation le plus employé en industries chimiques, para chimiques (pharmacie, biotechnologie) et en agro-alimentaire.

L'essor industriel des procédés d'extraction liquide-liquide en chimie minérale a son origine dans les besoins de l'industrie nucléaire en sels de pureté exceptionnelle. Au cours de la période 1960-1970 l'application généralisée de cette technique s'est accentuée dans le domaine de l'hydrométallurgie, favorisée par la mise au point d'un complexant spécifique du cuivre (chélate). Actuellement fonctionnent 200 unités industrielles hydro métallurgiques, assurant la récupération, la séparation et la purification de très nombreux métaux .

De plus l'extraction liquide-liquide est appliquée à la fabrication de l'acide phosphorique très pur, du brome, du nitrate de potassium, et des acides nitrofluorhydriques.

En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaires et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine) [13].

L'extraction liquide-liquide a pour but de concentrer, de séparer, de purifier ou de répartir des substances. Parmi les nombreuses applications, on cite

**Tableau I.1.** Applications de l'extraction liquide-liquide [4].

<b>Industrie pétrochimique</b> : Production des composés aromatiques, séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatique, purification de pétrole, raffinage des huiles de graissage, procédé d'alkylation.
<b>Industrie chimique</b> : Synthèse des polymères, fibres, pesticides, herbicides, concentration et purification des solutions diluées.
<b>Industries pharmaceutique et biotechnologique</b> : Séparation des composés thermosensibles ou instables telle la pénicilline, récupérer des antibiotiques et vitamines dans des procédés de fermentation, purification des produits génétiques
<b>Industrie nucléaire</b> : Traitement des déchets, obtention des produits de haute pureté
<b>Industrie métallurgique</b> : Récupération et purification des métaux
<b>Industrie environnementale</b> : Traitement des eaux polluées pour la récupération et le recyclage des produits à haute valeur ajoutée.

### I.1.11. Paramètres influençant l'extraction

Considérant l'extraction comme une réaction chimique, les paramètres usuels doivent être pris en compte :

- Température du milieu,
- Concentration des différents composants mis en jeu dans la réaction .

Plus spécifiquement, de nombreux autres paramètres influent sur l'extraction :

- Nature du diluant (polaire ou non, dissociant ou non. . .),
- Nature des ions non participant en phase aqueuse ,
- Temps de contact entre les phases [14] .

### I.1.13. Equilibres liquide-liquide

La mise en œuvre de l'extraction liquide- liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir les paramètres opératoires du procédé et notamment le taux de solvant (rapport massique ou volumique du solvant par rapport à l'alimentation) Si l'on ajoute un solvant (organique) liquide à une solution

(aqueuse) renfermant un soluté, un équilibre de distribution du soluté entre les deux phases en présence apparaît.

A mesure que ce transfert s'effectue, le potentiel chimique du soluté augmente dans la phase organique tandis qu'il s'abaisse dans la phase aqueuse. Lorsque les deux potentiels chimiques aboutissent à une égalité, l'équilibre est alors atteint, et les concentrations en soluté dans les deux phases restent fixes [9].

### **I.1.14. Avantages et Inconvénients de l'extraction liquide-liquide**

#### **I.1.14.1. Avantages**

L'extraction liquide-liquide est utilisée pour séparer des azéotropes et des composés à point d'ébullition très proches. Elle peut engendrer des économies d'énergie et est réalisable à des températures basse ou modérées ce qui la rend précieuse pour la récupération de produits thermiquement sensibles, dans les industries alimentaires et pharmaceutique.

#### **I.1.14.2. Inconvénients**

La nécessité de l'utilisation d'un solvant accroît la complexité du procédé. Le système d'extraction comporte un extracteur puis une colonne de distillation, au minimum (ou un autre procédé de séparation) pour la récupération du solvant. Si le solvant à est un peu soluble dans le diluant, il faut ajouter une deuxième colonne pour récupérer le solvant à partir du raffinat, un réservoir pour le stockage du solvant et un dispositif pour sa distribution est également nécessaire [15].

## **I.2. GENERALITE SUR METAUX LOURDS**

### **I.2.1. Définition des métaux lourds**

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

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

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

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : As, Cd; Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn. Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et /ou pour l'homme.( In Di Benedetto., 1997).

Dés qu'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se trouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses.

En effet, à côté des formes minérales les plus simples par exemple le  $Pb^{2+}$ , les métaux lourds peuvent exister aussi sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le Plomb tétra-éthyl des essences) mais aussi sous forme de complexe (exemple la salicylate de plomb) ou encore sous forme de chélate (exemple : complexe de plomb EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soient les transformations qu'elles subissent lors de leur cheminement dans l'environnement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité. L'étude de toutes ces formes de métaux lourds constitue une discipline à part entière, connue actuellement sous le terme d'étude de la « spéciation des métaux lourds »[16].

## **I.2.2.Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement**

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques.

Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères.

Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) [17].

### I.2.2.1. Les sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma . Le tableau I.2 montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel [17].

### I.2.2.2 .Les sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes

Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- Activités pétrochimiques
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment)
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- Incinération de déchets
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents)
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles

Le tableau I.3 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement. [17].

**Tableau I.2** : Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds[17].

Elément	Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)
Cadmium	1, 897
Mercure	27, 500
Chrome	1,610
Arsenic	2, 786
Plomb	34, 583

**Tableau I.3** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [17].

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

### I.2.3. Propriétés physicochimique des métaux lourds

Les paragraphes suivants décrivent les principales caractéristiques physico-chimiques des métaux et des métalloïdes :

#### I.2.3.1. L'arsenic

L'arsenic est un métalloïde, chalcophile<sup>5</sup>. Dans la partie superficielle de l'écorce terrestre sa concentration moyenne est évaluée à 2 mg/kg mais localement le fond géochimique peut atteindre des valeurs beaucoup plus élevées (200 mg/kg dans des dépôts calcaires, phosphatés ou dans des schistes).

L'arsenic peut exister sous plusieurs formes et à différents degrés d'oxydations dans les eaux et les sols .

- dans les eaux, l'arsenic peut se présenter avec différents états de valence : +5, +3, 0, -3 ;
- dans le sol, l'arsenic existe principalement sous forme trivalent, arsénite As(III) ou pentavalent, arséniate As(V) [18].

### I.2.3.2. Le chrome

Le chrome se trouve rarement naturellement sous sa forme élémentaire. Il est rencontré dans les roches magmatiques<sup>6</sup> (ou ignées) où il se substitue facilement au fer, qui possède un rayon ionique proche de celui du Cr(III).

Les roches ultrabasiques (dunites, serpentinites, péridotites) sont les plus riches en chrome, où cet élément provient principalement de la chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$ ) et partiellement de la crocoïte ( $\text{PbCrO}_4$ ).

La teneur moyenne du chrome dans la croûte terrestre serait comprise entre 100 et 200 mg/kg.

Le chrome existe sous deux états de valence dans les sols, le chrome trivalent, Cr(III) et le chrome hexavalent, Cr(VI). Le chrome hexavalent peut être rencontré en tant que :

- ion chromate,  $\text{HCrO}_4^-$ , prédominant à des pH inférieurs à 6,5 ou  $\text{CrO}_4^{2-}$ , prédominant à des pH supérieurs à 6,5 ;
- ion dichromate,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , prédominant à des concentrations supérieures à 10 mM et pour un pH compris entre 2 et 6 [18].

### I.2.3.3. Le Cuivre

Élément chimique métallique de couleur rouge-brun, de symbole Cu et NA 29. Il est indispensable au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments). L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, comme les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques (ATSDR, 1990 ; Dameron et Howe, 1998).

Dans les milieux aqueux, le comportement du cuivre est influencé par de nombreux processus: -Complexation avec des ligands organiques (surtout sur les groupes  $\text{NH}_2$  et  $\text{SH}$ , et dans une moindre mesure sur le groupe  $\text{OH}$ ) ou minéraux, -Adsorption sur des oxydes métalliques, des argiles ou des matières organiques particulaires, -Bioaccumulation, présence de cations de compétition ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) [16].

### I.2.3.4. Le zinc

Le zinc est un élément chimique métallique, bleuâtre, de symbole Zn et de NA 30 . Il s'agit d'un oligo-élément indispensable au développement de la vie, son utilisation est

variable et multiple, une grande partie de la pollution provient de la métallurgie. Sa toxicité pour les organismes marins n'est pas prouvée, sauf à de forte concentrations, il s'agit sur la reproduction des moules et le croissance larvaire [16].

#### **I.2.3.5. Le cadmium**

De symbole Cd, NA 48 et de couleur blanc brillant le cadmium a une grande résistance à la corrosion ; son point de fusion est bas ; il a une bonne conductivité de l'électricité ; ses produits dérivés ont une bonne résistance aux fortes températures ; il présente des caractéristiques chimiques proches de celles du calcium, en particulier le rayon ionique, facilitant ainsi sa pénétration dans les organismes (Borchardt, 1985). Le cadmium est un élément rencontré en milieu aquatique sous diverses formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et chimiques (minérale ou organique). Un ensemble de variables physico-chimiques du milieu (salinité, pH, potentiel redox, caractéristiques sédimentologiques, nature géochimique des particules, concentration en chlorures) gouvernent les transformations du cadmium dans l'environnement (Gonzalez et al, 1999; Chiffoleau et al., 2001) [16].

#### **I.2.3.6. Le plomb**

Le plomb est concentré dans les gisements de sulfures où il est communément rencontré sous forme de galène ( $PbS(s)$ ). Il peut être également rencontré sous la forme d'anglésite ( $PbSO_4(s)$ ) et de cérusite ( $PbCO_3(s)$ ).

La concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg/kg.

Le plomb soluble ajouté au sol réagit avec des argiles, phosphates, sulfates, carbonates, hydroxydes et la matière organique, si bien que la concentration du plomb en phase aqueuse est fortement diminuée. Pour des pH supérieurs à 6, le plomb est soit adsorbé à la surface des argiles soit sous forme de carbonate de plomb.

Le plomb existe sous deux états de valence : +2 et +4. A cause de son caractère basique, cet élément ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins [18].

### I.2.3.7. Le nickel

La concentration en nickel des roches sédimentaires serait de l'ordre de 20 à 40 mg/kg, elle dépasserait 100 mg/kg dans les roches volcaniques. Dans la nature le nickel est principalement associé au manganèse et aux oxydes de fer. Ni possède un comportement chalcophile et en présence d'ions HS<sup>-</sup>, forme des sulfures, soit :

- en se substituant au Fe<sup>2+</sup> dans la pyrite (FeS<sub>2</sub>),
- en co-précipitant avec Fe<sup>2+</sup> dans la pentlandite (Fe, Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>),
- en co-précipitant avec Fe<sup>2+</sup> et Cu<sup>2+</sup> dans la chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>),
- sous forme de vaesite (NiS<sub>2</sub>) ou de millerite (NiS) [18].

### I.2.4. Procédes d'élimination des métaux lourds :

Le problème de l'élimination des métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basse. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination de ces métaux, les plus utilisées sont :

- Adsorption ;
- Filtration par membrane ;
- Echange d'ions ;
- Electrocoagulation-floculation ;
- Fixation biologique ;
- Précipitation chimique[19].

### I.2.5 . Impact toxicologique

#### I.2.5.1. Exposition

Les hommes sont exposés par inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels.

Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique.

Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire).

Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires,...

#### **I.2.5.2 .Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique**

A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton.

Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité[17].

#### **I.2.5.3 .Effets sur la santé**

En fait, le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant.

Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques (tableau I.4)

Les effets toxicologiques en matière de santé publique pour le cadmium, le mercure et le plomb ont été largement mis en évidence par des travaux antérieurs. En effet, la toxicité du plomb vis-à-vis du système nerveux et des reins a été soulignée en 1999 . Le saturnisme a été la première maladie professionnelle reconnue . La toxicité du cadmium résulte principalement de l'inhibition des enzymes thiols ainsi que de son affinité pour les hydroxyles et les carboxyles[17].

Il est également l'agent étiologique de la maladie qui se manifeste par des troubles osseux et l'augmentation du taux de phosphatase alcaline . L'exposition chronique à de faibles doses en cadmium provoque des dommages aux tubules rénaux, suivis de protéinurie, lésions pulmonaires, hypertension artérielle . La transformation du mercure en un dérivé alkylé, le méthyl mercure, a été à l'origine de la catastrophe écologique de la baie de Minamata ; la contamination par le mercure peut causer des pharyngites, des gastroentérites, des néphrites, des troubles de la circulation ou des dépôts au niveau des neurones [17]

**Tableau I.4 :** Principaux effets des métaux lourds [17].

Eléments	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aigüe
Ni	Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs

## I.2.6. Pollution par métaux lourds

### I.2.6.1. Les effets sur l'environnement

#### I.2.6.1.1. Contamination des sols

Le sol est un support de nombreuses activités humaines (industrialisation, urbanisation, agriculture), son rôle clef en matière d'environnement a été reconnu récemment : il intervient comme réacteur, récepteur, accumulateur et filtre des pollutions . Le sol, comparativement à l'air et à l'eau, est le milieu qui reçoit les plus grandes quantités d'éléments en traces produites par les activités industrielles et constitue un lieu réceptacle des métaux lourds, Tableau (I.5).

**Tableau I.5** : Estimation, pour l' ensemble de la terre, des quantités d'éléments- traces d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol (en 10<sup>9</sup> g an<sup>-1</sup>).

Elément	Air	Eau	Sol
Antimoine	3.5	18	26
Arsenic	19	42	82
Cadmium	7.6	9.1	22
Chrome	31	143	898
Cuivre	35	112	971
Plomb	332	138	759
Mercure	3.6	6.5	8.3
Nickel	52	114	294
Sélénium	6.3	41	41
Vanadium	86	33	128
Zinc	132	237	1322

Les conditions physico-chimiques de la majorité des sols cultivés (milieu oxydant, pH élevé, richesse en argile) sont propices à la fixation des métaux lourds dans les parties supérieures du sol liés à la fraction fine. Il y a donc un risque important d'entraînement, par ruissellement, particulièrement en cas d'orage sur un sol nu et pentu. En général, les sols argilo- limoneux fixent les métaux par adsorption ce qui n'est pas le cas pour les sols sablonneux . Le pH joue également un rôle, lors du chaulage, le pH augmente et réduit la mobilité des métaux lourds [19].

### **I.2.6.1.2. Contamination de l'air**

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [19].

### **I.2.6.1.3. Contamination de l'eau**

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car il peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et de plus cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres qui sont :

La forme chimique initiale du métal ;

La perméabilité du sol et du sous-sol ;

La porosité du sol ;

Le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques ;

L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'intégrer des métaux, alors que d'autre les solubilisent par acidogénèse ;

Le potentiel redox du sol ;

La composition minéralogique du sol : (complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc[19].



## II.1. PARTIE EXPERIMENTALE

### II.1.1. Généralité sur le cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Naturellement présent dans la croûte terrestre, il est essentiel au développement de toute forme de vie. Il est majoritairement utilisé par l'homme sous forme de métal.

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 a 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  $(CuCl_{2,2}H_2O)$ .

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 [8] .

**Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques de cuivre**

Masse atomique	63,546
Point de fusion	1 08.62 °C
Point d'ébullition	2562°C
Etat physique	Solide
Classification d'élément	Métal

### II.1.2. Les produits utilisés :

- $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- $\text{NaOH}$
- **Acide octanoïque** : L'acide octanoïque ou acide caprylique est un acide gras saturé à chaîne linéaire comportant 8 atomes de carbone [20].

**Tableau II.2: Propriétés physico- chimiques d'acide octanoïque**

Point fusion	16 à 17 °C
Formule	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$
Masse molaire	144,21 g/mol
Point d'ébullition	237 °C

- **Chloroforme** : Le chloroforme ou trichlorométhane est un composé chimique organochloré de formule brute :  $\text{CHCl}_3$  [21].

**Tableau II.3 Propriétés physico- chimiques de chloroforme**

Point d'ébullition	62 °C
Formule	$\text{CHCl}_3$
Masse molaire	119,38 g/mol

### II.1.3 Appareillages utilisés :

- ✓ Spectroscopie électronique UV- visible

Le dosage du cuivre (II) a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre SECOMAM RS232



**Figure II. 1.** Spectroscopie électronique UV-VIS.

- ✓ La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre PHS-3<sup>E</sup>.



**Figure II. 2.** pH mètre.

- ✓ Agitation en réalisé avec agitateur magnétique (STIR /CB161).



**FigureII. 3.** Agitateur STIR /CB161.

#### II.1.4. Extraction et procédure analytique

Dans une cellule thermostabilisée à 25°C, 30ml de phase aqueuse contenant 100 ppm du cuivre (II) et de force ionique  $\mu=1$  ( $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$ ) sont agités avec 30ml de solvant organique contenant 0.02 ,0.04, 0.08 M de AOC

L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique. La variation du pH de la phase aqueuse est ajustée par l'ajoute d'une petite quantité de soude ( $2 \cdot 10^{-1}\text{M}$ ).

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

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

Le montage de la manipulation est présenté dans la figure II.4.



Figure II.4 : Montage de l'extraction liquide-liquide.

## II.2 DISCUSSION DES RESULTATS :

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



Qui a pour constante:

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

Le coefficient de distribution du métal est d

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

D'où:

$$\log D = \log K_{ex} + \frac{(n+m)}{2} \log [HL]_{2org} + npH$$

## II.2.1.Extraction du cuivre(II) par acide octanoïque dans le chloroforme

### II.2.1.1 Effet du pH

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction du cuivre(II) par acide octanoïque dans le chloroforme en milieu sulfate de force ionique égale à 1 a été réalisé par l'établissement de courbe  $\log D = f(\text{pH})$  à 25°C pour diverses concentration de (AOC) (figure II.5).

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux suivants:

**Tableau II.4 :** [HL]= 0.02 M

<b>pH</b>	5.85	5.97	6.1	6.23	6.36	6.52	6.74
<b>Log D</b>	-0.77815	-0.39794	-0.21085	-0.04139	-0.30103	-0.62839	-0.97772

**Tableau II. 5 :** [HL]= 0.04 M

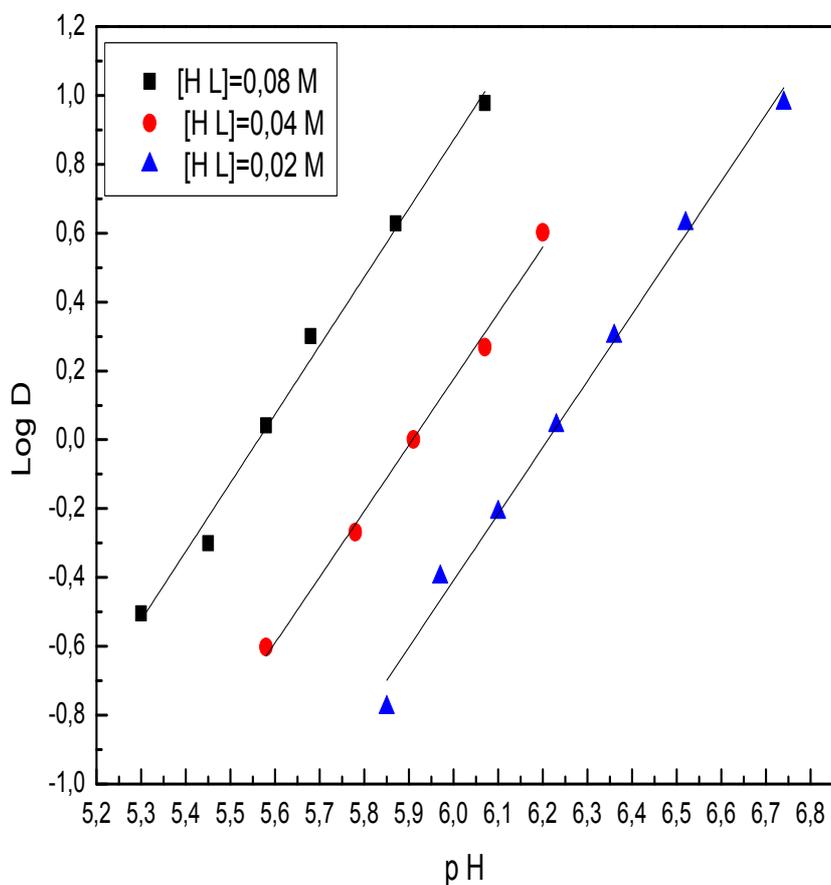
<b>pH</b>	5.58	5.78	5.91	6.07	6.20
<b>Log D</b>	-0,60206	-0,26885	0	0,26885	0,60206

**Tableau II. 6 :** [HL]= 0.08 M

<b>pH</b>	5,3	5,45	5,58	5,68	5,87	6,07
<b>Log D</b>	-0,50515	-0,30103	0,04139	0,30103	0,62839	0,97772

On remarque que :

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



**Figure II.5 :** Extraction de cuivre (II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le chloroforme à T=25°C.

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

Sur la figure II.6, nous représentons les variations de log D en fonction de log[HL]<sub>org</sub> à pH= 5.90 et à pH= 6.00 de l'extraction du Cuivre (II) en milieu sulfate de force ionique unitaire par acide octanoïque dans le chloroforme.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux suivants:

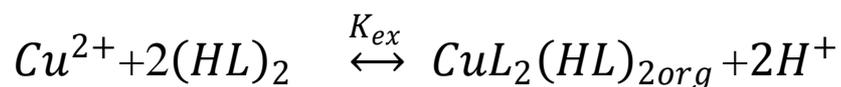
Tableau II.7 : pH=5.90

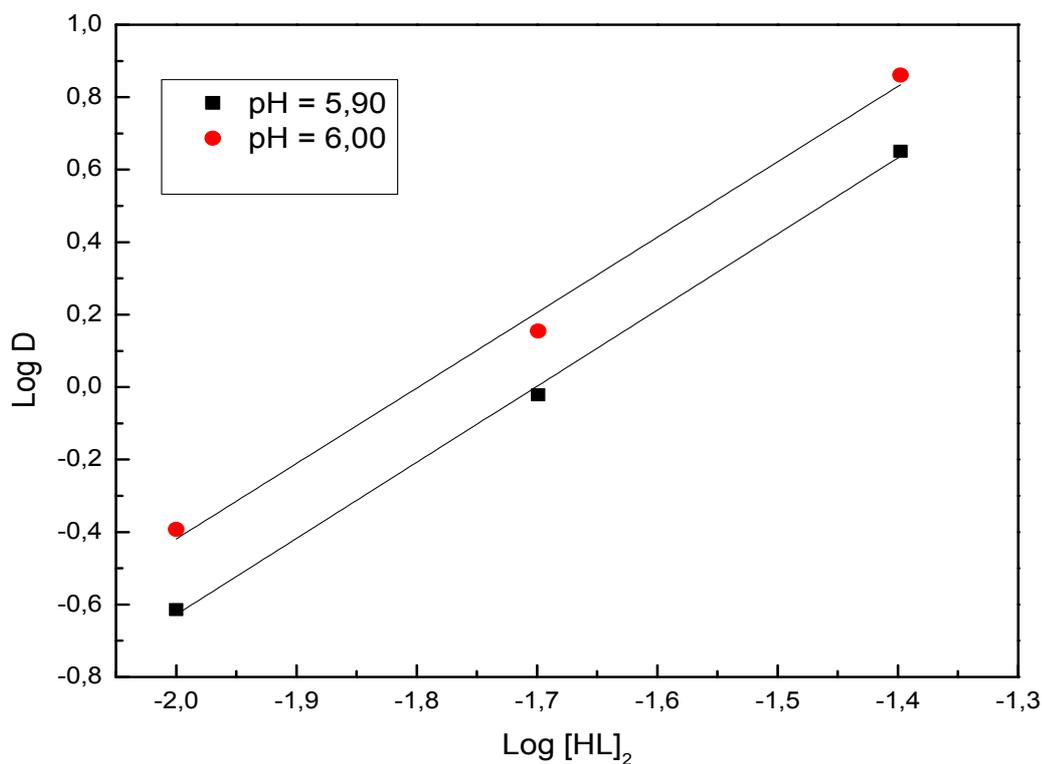
[HL] <sub>org</sub>	0.02	0.04	0.08
[HL] <sub>2 org</sub>	0.01	0.02	0.04
Log [HL] <sub>2 org</sub>	-2	-1.69897	-1.39794
Log D	-0.614490312	-0.0220162876	0.65015445

Tableau II.8: pH= 6.00

[HL] <sub>org</sub>	0.02	0.04	0.08
[HL] <sub>2 org</sub>	0.01	0.02	0.04
Log [HL] <sub>2 org</sub>	-2	-1.69897	-1.39794
Log D	-0.39269868	0.154675653	0.860825611

Les courbes obtenues (Figure II.6) s'avèrent des droites de pente  $\frac{n+m}{2} \approx 2$ , m=2 ce qui confirme la participation de deux molécules d'extraction dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :





**Figure II.6. :** Extraction de cuivre (II), milieu sulfate 0.33 M, par acide octanoïque Dans le chloroforme à pH constant.

### II.2.1.3. Effet de la température sur l'extraction de cuivre (II)

Une étude de la variation de  $\text{Log D}$  en fonction de  $\text{pH}$  à  $[\text{HL}]_{2\text{org}}$  constante dans le chloroforme a été effectuée à différentes températures.

Sur la figure II.7. nous représentons les variation de  $\text{Log D} = f(\text{pH})$  à  $[\text{HL}]_{\text{org}} = 0.02 \text{ M}$  du Cuivre (II) à  $15^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$

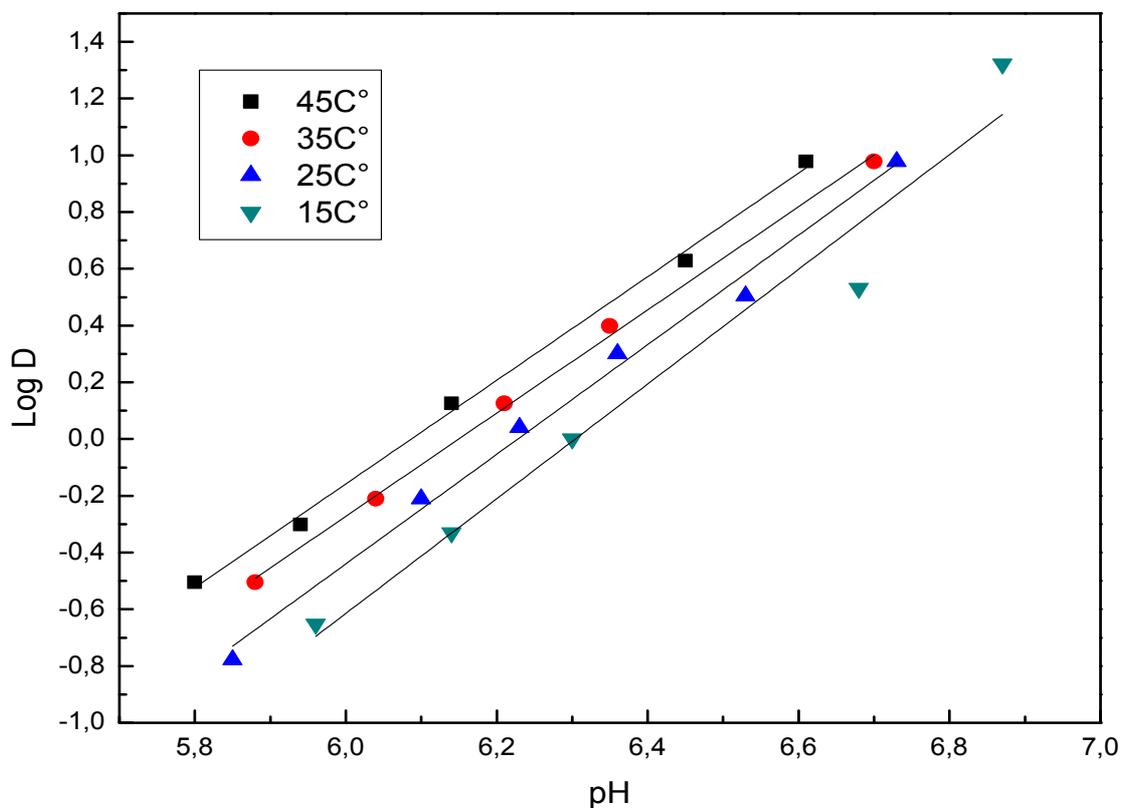
Les valeurs de  $\text{Log D}$  du cuivre (II) à différentes températures sont regroupées dans le tableau II.9. suivant:

**Tableau II.9:** Effet de la température sur l'extraction du Cuivre (II) à [HL]= 0.02M.

<b>T=15C°</b>	pH	5,96	6,14	6,3	6,68	6,87	
	Log D	-0,65321	-0,3309	0	0,53148	1,32222	
<b>T= 25C°</b>	pH	5,85	6,1	6,23	6,36	6,53	6,73
	Log D	-0,77815	-0,21085	0,04139	0,30103	0,50515	0,97772
<b>T=35C°</b>	pH	5,88	6,04	6,21	6,35	6,7	
	Log D	-0,50515	-0,21085	0,12494	0,39794	0,97772	
<b>T=45C°</b>	pH	5,8	5,94	6,14	6,45	6,61	
	Log D	-0,50515	-0,30103	0,12494	0,62839	0,97772	

On remarque que :

- l'extraction de cuivre(II) augmente avec l'augmentation de température.
- les courbes obtenues sont des droites de pentes 2, ce qui confirme les résultats obtenus précédents ,la variation de la température n'a pas d'influence sur la pente des ces courbes d'extraction.



**Figure II.7.** extraction de cuivre(II) milieu sulfate 0.33 M par l'acide octanoïque dans le chloroforme [HL]=0.02M

Les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction ( $\log K_{ex}$ ) à différentes températures sont déterminées par la relation suivant :

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

Les valeurs de  $\text{Log } K_{ex}$  du Cuivre (II) à différentes températures sont regroupées dans le tableau II.10 suivant

**Tableau II.10:** Les valeurs de Log  $K_{ex}$  d'extraction du Cuivre (II) par 0.02 M de AOC à différentes températures

T (k)	288	298	308	318
Log $K_{ex}$	-8.6061	-8.46062	-8.31508	-8.19103

On remarque que :

- La constante d'extraction augmente avec l'élévation de la température.

### II.2.2. Paramètres thermodynamiques d'extraction de cuivre (II)

Pour calculer les valeurs de l'enthalpie et l'entropie d'extraction de Cuivre (II), nous avons utilisé la relation qui lie  $1/T$  et ces paramètres thermodynamique, selon l'équation de Gibbs Helmholtz:

$$\log k_{ex} = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R}$$

$\Delta S^\circ$ : Entropie d'extraction du métal.

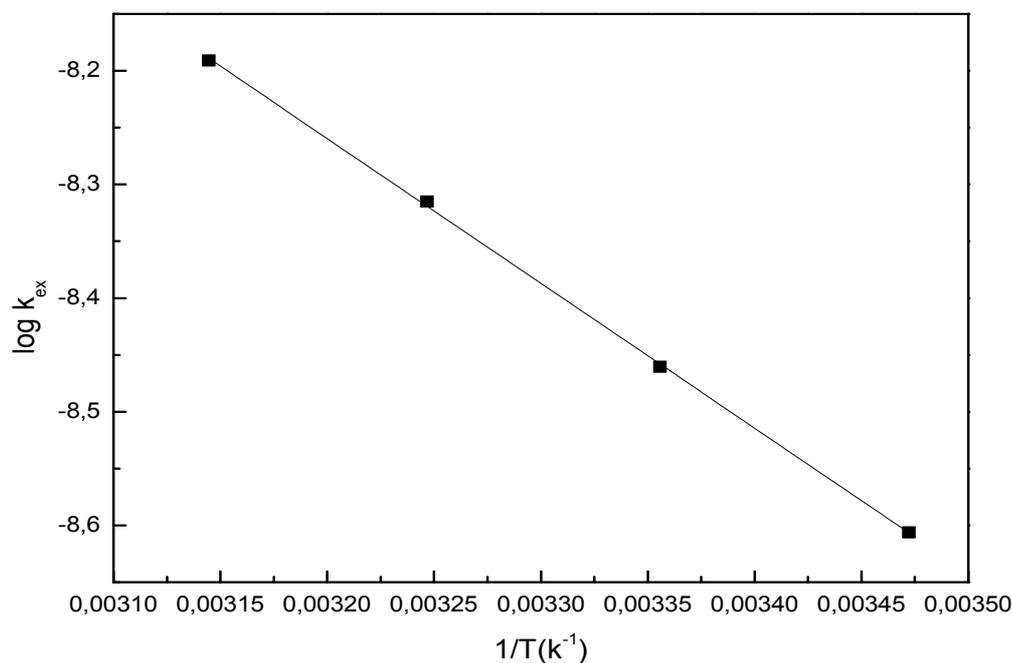
$\Delta H^\circ$ : Enthalpie d'extraction du métal.

T: Temperature en °K.

R : Constante des gaz parfaits ( $R= 8.314\text{Jmol}^{-1}.\text{K}$ ).

La variation de  $\text{Log}K_{ex}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  donne une droite de pente  $-\frac{\Delta H^\circ}{2.303R}$

et l'intersection de la droite avec l'axe des  $\text{Log} K_{ex}$  donne  $\frac{\Delta S^\circ}{2.303R}$



**Figure II.8.** Influence de la température sur la constante d'extraction du cuivre(II) par l'acide octanoïque dans le chloroforme

On trouve que :

$$-\frac{\Delta H^\circ}{2.303R} = -1274.153 \text{ et } \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} = -4.182$$

Les valeurs de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et l'entropie ( $\Delta S$ ) du processus d'extraction et de l'énergie libre ( $\Delta G$ ), calculé à partir  $\Delta G^\circ = -2.303RT \log K_{ex}$  sont indiqués dans le tableau II.11 suivant

**Tableau II.11:** Paramètres thermodynamiques d'extraction de cuivre(II).

$\Delta H^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )
24.396	-80.07	48.69

Ces résultats montrent que le processus d'extraction du cuivre (II) par acide octanoïque est endothermique, et n'est pas spontanée

## CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de température sur l'extraction liquide-liquide du cuivre (II) à partir du milieu sulfate par l'utilisation de l'acide octanoïque en tant qu'extractant.

Les mesures qui ont été réalisées en fonction du pH et de la concentration de l'extraction et variation de la température, ont conduit aux résultats suivants :

L'effet du pH et l'effet de sa concentration ont permis de déterminer la stœchiométrie de l'espace organométallique extrait par la méthode des pentes, qui confirme la participation de deux molécules d'extraction dans la formation du complexe organométallique ( $CuL_2$ )



L'extraction augmente avec l'augmentation de la température.

On peut conclure aussi que le processus d'extraction de  $Cu^{2+}$  par l'acide octanoïque est endothermique, et n'est pas spontanée.

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] : N, OUTILI. Thèse doctorat, « étude expérimentale et modélisation d'une colonne d'extraction a garnissage », (2008).

[2] : A, Hasseine . Thèse doctorat, « Modélisation des colonnes d'extraction liquide-liquide abase de la résolution du bilan de population incorporation des phénomènes de rupture et de coalescence des gouttes » , Univ mentouri Constantine,( 2007).

[3] : I, Ait khaldoun . Thèse magister, « Optimisation du transport des cations Cu(II),Zn(II),et Cd(II) par le tri-nbutylphosphat (TBP) a travers les membranes d'affinite », Univ mouloud mammeri de Tizi-Ouzou , (2011 ).

[4] S, Djellouli della .Thèse magister , « Extraction et séparation des acides lactique et Univ hassiba ben boualide Chleff , (2009) .

[5] : A, AIDI.' Thèse doctorat, « Etude thermodynamique de l'extraction des métaux de transition par la salicylidéneaniline. », Univ Biskra, (2013).

[6] : S, Touati. Thèse doctorat, « Etude expérimentale et modélisation de la purification de l'acide sulfurique » , (2012).

[7] : F, ADJEL. Thèse Doctorat, « Association de divers agent de synergie à l'acide caprique dans l'extraction des métaux de transition », Univ Mohamed Khider – Biskra ,(2014).

[8] : F, Ghebghoub. “ Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique”, Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2012).

[9] : N, Messikh. Thèse doctorat, « Application des réseaux de neuron des pour prédire<sup>2</sup> le rendement de l'extraction liquide-liquide du phénol « ,Unive badji Mokhtar-Annaba, (2008).

[10] : V, Toulemonde.Thèse Docteur, « Cinétique d'extraction liquide-liquide »,Univ paris VI , (1995).

[11] : A, MERZOUGU .Thèse Doctorat, « Etude expérimentale et prédictive de l'équilibre liquide-liquide de système ternaire n- Heptane +Toluène +Aniline » Univ Mohamed Khider – Biskra (2013).

[12] : [http://www.aigep.fr/joomla/images/Manuel\\_Extraction\\_Puls%C3%A9e.pdf](http://www.aigep.fr/joomla/images/Manuel_Extraction_Puls%C3%A9e.pdf)

[13] : A. Hadj seyed. Thèse magister, « Simulation du rendement et du coefficient de distribution dans une extraction liquide-liquide », Juillet (2007).

[14] : Pierre, Yves Cordier. Docteur d'université, Diplôme d'Etudes Approfondies Ingénieur E.N.S.C.C.F. « séparation par extraction liquide-liquide des actinides(III) des lanthanides(III) par de nouvelles molécules les picolinamides », Univ balise pascal, Août( 1997 ).

[15] : A, Amraoui & D, Layadi. « Comportement de la population des gouttes dans une Colonne d'extraction liquide-liquide : Transport, Rupture et Coalescence. (Etude Hydrodynamique) », Univ Mohamed Khider Biskra , (2003 /2004 ).

[16] : A, BENDJAMA .Thèse Magistère, « niveaux de contamination par les métaux lourds du complexe lacustre « Tonga, obéira, el mellah »du parc national d'el-kala », Univ Badji Mokhtar – Annaba,( 2007).

[17] : H ,BOULKRAH. Thèse Magister, « étude comparative de l'adsorption de ions plomb sur différents adsorbants » , Univ du 20 août1955 SKIKDA,(2008).

[18] : RAPPORT D'ETUDE N° INRIS-DRC- 06-66246/DESP-R01 a élément traces métalliques, Guide méthodologique.

[19] : S, GHALI. Thèse Magistère, « étude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux. », 'univ du 20 août 1955 SKIKDA ,(2008).

[20] : [https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_octanoïque](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_octanoïque)

[21] : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Chloroforme>

# Sommaire

## LISTE DE FIGURE

## LISTE DE TABLAUX

## INTRODUCTION GENERALE.....1

## CHAPITRE I.1 GENERALITE SUR L'EXTRACTION

### LIQUIDE – LIQUIDE DES METAUX

#### I.1 GENERALITE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE DES METAUX...2

##### I.1.1.Introduction.....2

##### I.1.2.Principe de base de l'extraction liquide – liquide : ..... 2

##### I.1.3. Paramètre de l'extraction liquide -liquide: ..... 3

##### I.1.3.1.Coefficient de distribution : ..... 3

##### I.1.3.2.Efficacité d'une extraction :..... 5

##### I.1.3.3. Facteur de séparation $a_{MN}$ :..... 5

##### I.1.4.classification des différent système de extraction : ..... 5

##### I.1.4.1.l'extraction par solvatation : ..... 6

##### I.1.4.2. L'extraction par échange d'ions (cations ou anions) : ..... 6

##### I.1.4.3.L'extraction par chélation :..... 7

##### I.1.5- Mécanismes d'extraction : ..... 7

##### I.1.5.1- Extraction physique : ..... 7

##### I.1.6. Méthode d'extraction : ..... 8

##### I.1.6.1 Les procédés d'extraction : ..... 9

I.1.6.1.a - L'extraction simple : .....	9
I.1.6.1.b - L'extraction à contacts multiples : .....	9
<b>I.1.7. Les colonnes d'extraction liquide-liquide à garnissage : .....</b>	<b>9</b>
<b>I.1.8. Propriétés de l'Extractant .....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.9. Propriétés du Diluant .....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.10. Applications industrielles .....</b>	<b>12</b>
<b>I.1.11. Paramètres influençant l'extraction.....</b>	<b>13</b>
<b>I.1.13. Equilibres liquide-liquide.....</b>	<b>13</b>
<b>I.1.14. Avantages et Inconvénients de l'extraction liquide-liquide.....</b>	<b>14</b>
I.1.14.1. Avantage.....	14
I.1.14.2. Inconvénients.....	14
<b>I.2. GENERALITE SUR METAUX LOURDS.....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.1. Définition des métaux lourds.....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.2. Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement....</b>	<b>15</b>
I.2.2.1 Les sources naturelles .....	16
I.2.2.2 Les sources anthropiques.....	16
<b>I.2.3. Propriétés physicochimique des métaux lourds.....</b>	<b>17</b>
I.2.3.1. L'arsenic.....	17
I.2.3.2. Le chrome.....	18
I.2.3.3. Le Cuivre.....	18
I.2.3.4. Le zinc.....	18
I.2.3.5. Le cadmium.....	19
I.2.3.6. Le plomb.....	19
I.2.3.7. Le nickel.....	20
<b>I.2.4 Procédes d'élimination des métaux lourds .....</b>	<b>20</b>
<b>I.2.5 .Impact toxicologique .....</b>	<b>20</b>

I.2.5.1. Exposition .....	20
I.2.5.2. Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique.....	21
I.2.5.3. Effets sur la santé .....	21
<b>I.2.6. Pollution par métaux lourds.....</b>	<b>23</b>
<b>I.2.6.1 Les effets sur l'environnement.....</b>	<b>23</b>
I.2.6.1.1. Contamination des sols.....	23
I.2.6.1.2. Contamination de l'air .....	24
I.2.5.1.3. Contamination de l'eau .....	24

## **CHAPITRE II .ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE**

### **(II) PAR ACIDE OCTANOIQUE**

<b>II.1 . PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>25</b>
<b>II.1.1 .Généralité sur le cuivre.....</b>	<b>25</b>
<b>II.1.2.Les produits utilisés .....</b>	<b>26</b>
<b>II.1.3 Appareillages utilisés .....</b>	<b>27</b>
<b>II.1.4. Extraction et procédure analytique.....</b>	<b>28</b>
<b>II.2 DISCUSSION DES RESULTATS :.....</b>	<b>29</b>
<b>II.2.1.Extraction du cuivre(II) par acide octanoïque dans le chloroforme.....</b>	<b>30</b>
II.2.1.1 Effet du PH.....	30
II.2.1.2. Effet de la concentration de l'extractant.....	31
II.2.1.3. Effet de la température sur l'extraction de cuivre (II).....	33
<b>II.2.2. Paramètres thermodynamiques d'extraction de cuivre (II).....</b>	<b>36</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>38</b>

**REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES..... 39**

## Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction liquide-liquide du cuivre (II) par acide octanoïque en milieu sulfate, dans le chloroforme.

L'extraction du cuivre (II) par acide octanoïque a été étudiée de l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du cuivre (II).

L'effet du pH et l'effet de sa concentration ont permis de déterminer la stœchiométrie de l'espace organométallique extrait par la méthode des pentes, qui confirme la participation de deux molécules d'extraction dans la formation du complexe organométallique ( $CuL_2$ )



Cette étude a montré que l'extraction de ces métaux augmente avec l'augmentation de la température.

Les paramètres thermodynamiques à savoir les enthalpies, les entropies et les énergies libres d'extraction de ce métal ont été déterminés.

**Mots Clés :** Extraction liquide-liquide, Acide octanoïque, Température, Chloroforme.