

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI**



**FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**MEMOIRE DE MASTER**

**Spécialité : Chimie**

**Option : Chimie physique**

**Présenté par**

**M<sup>elle</sup> MEZIANI Rabea**

***Intitulé***

***EXTRACTION PAR SOLVANT DES IONS  $Cu^{2+}$  ET  $Zn^{2+}$  PAR UN  
EXTRACTANT CARBOXYLIQUE.***

Soutenu publiquement, devant le jury d'examen composé de :

Mr. ADKHIS Ahmed	M.C.A- U.M .M.T.O	President
Mr. SAHMOUNE Amar	Professeur- U.M.M.T.O	Rapporteur
Mme. MITICHE Lynda	M.C.B- U.M.M.T.O	Examinatrice
Melle. ANNANE Kahina	M.A.A- U.M.M.T.O	Examinatrice

Promotion 2014

# DÉDICACES

*Je dédie ce modeste travail :*

*A Mes chers parents ;*

*A mes frères et sœurs : Faradj, Moussa, Aissa, Fatima, Ghania, Taous  
et son mari tahar ;*

*A mon cher fiancé Aissa ;*

*A mon neveu Massyl*

*A mes petites nièces Manissa et Hadjar ;*

*A tous mes enseignants et collègues de ces 5 belles années  
d'études ;*

*A tous mes ami(e)s ;*

*Tous ceux qui me sont chers.*

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein de l'Equipe de Recherche matériaux et Procédés pour l'Environnement de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je remercie en premier lieu le Bon Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à monsieur **SAHMOUNE Amar**, Professeur à l'UMMTO, qui m'a encadré avec compétence, disponibilité et efficacité lors de l'accomplissement de ce travail. Je lui suis particulièrement reconnaissante pour tous ce qu'il m'a appris et pour ces nombreux conseils.

Mes sincères remerciements vont également à **Mr ADKHIS** Ahmed Maître de Conférences à L'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté d'être Président du jury de soutenance de ce mémoire.

Je remercie également **Mme KLALECHE Lynda** Maître de conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée à chaque fois que je la sollicite. Je la remercie également d'avoir accepté d'être membre de jury de ce mémoire.

Je remercie vivement, mademoiselle **ANNANE KAHINA** Maitre-assistant à l'UMMTO qui a accepté d'examiner ce travail. Je la remercie également de m'avoir fait profiter de son expérience, et pour toute sa gentillesse qu'elle m'a toujours témoignée.

Je tiens à remercier tout particulièrement mademoiselle **Z. TOUATI**, pour ses conseils pratiques, son aide, sa bonne humeur et pour ces nombreuses qualités humaines.

Je remercie également tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail, je les remercie et je leur présente mes totales gratitudees.

Enfin je remercie ma famille. Merci à mes parents pour m'avoir toujours soutenu dans mes choix, pour m'avoir encouragé et qui ont fait ce que je suis. Merci à mes sœurs et mes frères, qui m'ont toujours encouragé.

**INTRODUCTION GENERALE -----1**

**CHAPITRE I**

**GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE D'IONS  
METALLIQUES**

I.1. INTRODUCTION -----3

I.2. Définition -----3

I.3. Principe de l'extraction liquide-liquide-----4

I.4. Paramètres d'extraction -----4

I.5. Loi de distribution- coefficient de distribution -----6

I.6. Coefficient de distribution -----7

I.7. Coefficient de l'extraction ( $D_M$ )-----7

I.8. Facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ ) -----7

I.9. PROCESSUS D'EXTRACTION -----8

I.9.1. Extraction de cations métalliques par échange de cations. -----8

I.9.2. Extraction de cations métalliques par échange d'anions -----9

I.9.3. Extraction de cations métalliques par solvatation -----9

I.9.4. Extraction de cations métalliques par chélation-----10

I.10. PHENOMENE DE SYNERGIE -----11

I.10.1. Définition -----11

**CHAPITRE II**

**GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE  
CUIVRE ET LE ZINC**

II.1.INTRODUCTION -----13

II.2.CUIVRE -----13

II.2.1. Généralités sur le cuivre -----13

II.2.2. Utilisation de cuivre -----	16
II.2.3. Effet de cuivre sur la santé -----	17
II.2.4. Effet de cuivre sur l'environnement -----	17
II.2.5. Propriétés physiques -----	18
II.3. ZINC -----	18
II.3.2. Généralités sur le zinc -----	18
II.3.3. Utilisation de zinc -----	21
II.3.4. Effet de zinc sur la santé -----	21
II.3.5. Effet de zinc sur l'environnement-----	22
II.4. TRAVAUX REALISES SUR LE CUIVRE ET LE ZINC -----	22

### **CHAPITRE III**

#### **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

III.1. PRODUITS CHIMIQUES -----	27
III.1.1. Sels métalliques -----	27
III.1.2. Diluants -----	27
III.1.3. Extractant -----	28
III.2. TECHNIQUES ET APPAREILLAGES -----	28
III.2.1. principe de l'absorption atomique -----	29
III.3. PROCEDURE ANALYTIQUES ET L'EXTRACTION -----	30

### **CHAPITRE IV**

#### **EXTRACTIONS DES CATIONS METALLIQUES ( $M^{2+}$ ) PAR L'ACIDE LAURIQUE**

IV.1. Mécanisme de complexation et d'extraction -----	32
IV.2. Extraction de cuivre(II) par l'acide laurique en milieu nitrique, chlorhydrique et en milieu sulfurique -----	33
IV.2.1. Effet du pH -----	33

IV.2.2. Influence du diluant et du pH sur l'extraction du cuivre (II) -----	35
IV.2.3. Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cuivre en milieu nitrique -----	35
IV.2.4. Rendement d'extraction du cuivre(II) -----	37
IV.2.4.1. En milieu nitrique -----	37
IV.2.4.2. En milieu chlorhydrique -----	38
IV.2.4.3. En milieu sulfurique -----	39
IV.3. EXTRACTION DU ZINC(II) PAR ACIDE LAURIQUE -----	39
IV.3.1. Milieu nitrique -----	39
IV.3.2. Milieu chlorhydrique et sulfurique -----	40
IV.3.3. La constante d'extraction du zinc(II) -----	42
IV.3.4. Rendement d'extraction du zinc(II) -----	42
IV.3.4.1. Milieu nitrique -----	42
IV.3.4.2. Milieu chlorhydrique -----	43
IV.3.4.3. Milieu sulfurique -----	44
IV.4. SEPARATION CUIVRE-ZINC -----	44
<b>CONCLUSION GENERALE</b> -----	47
<b>ANNEXES</b> -----	48
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> -----	51

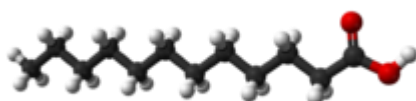
# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation de plus en plus croissante des métaux cuivre et zinc dans de différentes applications (câbles électriques, alliages comme le laiton formé par le cuivre et le zinc, plomberie, dans la fabrication de catalyseurs, comme insecticides etc.) et dans bien d'autres domaines industriels rend indispensable, non seulement leur extraction à partir de leurs minerais, mais également leur recyclage de ces divers équipements.

Plusieurs méthodes séparatives et de préconcentration ont été développées pour réaliser cette fin. On peut citer comme exemple: l'extraction liquide-liquide, la coprécipitation, l'échange d'ions, l'adsorption ou encore les techniques membranaires. Parmi ces techniques, l'extraction liquide-liquide est très efficace et compétitive quand le métal est présent à de faibles concentrations dans la solution aqueuse et plusieurs études d'extraction liquide-liquide ont été effectuées en utilisant différents extractants.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons étudié l'extraction du cuivre et du zinc à partir de milieux aqueux acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique par l'acide laurique de formule chimique semi développée  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$  et dont le nom IUPAC est l'acide



dodécanoïque.

L'acide laurique est un **acide gras saturé** à chaîne moyenne puisqu'il contient 12 atomes de carbone sans aucune double liaison. C'est un acide carboxylique, présent dans les noix de coco, capable de complexer les métaux et ne présentant aucune toxicité comparativement aux extractants chimiques utilisés habituellement dans l'extraction des métaux.

Le manuscrit est structuré comme suit:

Le premier chapitre traite des généralités sur l'extraction liquide-liquide.

Le deuxième chapitre porte sur les éléments métalliques étudiés (cuivre et zinc) et des rappels bibliographiques sur de l'extraction de ces deux métaux.

Le troisième chapitre concerne la description des produits et le matériel utilisés.

Le quatrième et dernier chapitre comporte les résultats et leurs interprétations.

Nous terminons par une conclusion générale.

**CHAPITRE I**  
**GENERALITES SUR**  
**L'EXTRACTION**  
**LIQUIDE-LIQUIDE**  
**D'IONS METALLIQUES**

## I.1. INTRODUCTION

Parmi les divers procédés de séparation physico-chimique de solutés liquides, on distingue plusieurs techniques (précipitation, électrocoagulation, osmose inverse, filtration extraction liquide-liquide, membranes etc.). L'extraction liquide-liquide l'une des techniques, les plus efficaces pour le transfert sélectif d'espèces chimiques d'une phase liquide vers une autre phase liquide.

Dans cette partie, nous nous attacherons à donner quelques généralités et à décrire les principes de l'extraction liquide-liquide, ainsi que, ses applications dans la séparation et la récupération de métaux.

## I.2. Définition

L'extraction liquide- liquide ou extraction par solvant est une technique physico-chimique de séparation et de concentration d'un élément chimique, elle permet d'extraire une ou plusieurs espèces chimiques, d'une phase aqueuse liquide vers une phase organique non miscible à la précédente.

Généralement la phase organique est constituée d'un extractant dissous dans un diluant.

Pour que l'opération soit réalisable il est nécessaire :

- ❖ que les deux phases ne soient pas complètement miscibles
- ❖ que leur masse volumique soit différente
- ❖ qu'il n'existe pas de réactions chimiques entre les divers constituants du mélange.

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

- La première consiste à mettre en équilibre les deux phases par agitation et à réaliser le passage de soluté (M) d'une phase à une autre.
- Au cours de la seconde, on sépare les deux phases par décantation sous l'effet de la gravité naturelle [1].

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

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages:

C'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances. Elle est utilisée aussi dans plusieurs industries chimiques pour produire des composés chimiques purs, allant des produits pharmaceutiques et biomédicaux,

aux métaux et aux produits organiques. Elle est aussi utilisée en chimie analytique et dans le traitement de certains déchets [2-6].

### I.3. Principe de l'extraction liquide-liquide

Le principe de l'extraction liquide –liquide est basé sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue. A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté M sont égaux dans les deux phases; on peut donc écrire [7,8]:

$$\mu_{\text{aq}} = \mu_{\text{org}} \text{ avec } \mu \text{ est le potentiel chimique}$$

org : désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

Aq : désigne les espèces chimiques dans la phase aqueuse.

### I.4. paramètres d'extraction

L'extraction est conditionnée par différents paramètres physico-chimiques [9]

**Les paramètres physiques :** l'extraction liquide-liquide dépend de la température du milieu réactionnel, de la vitesse et du temps d'agitation.

**Les paramètres chimiques :** ces paramètres sont liés à la phase organique à savoir la nature du diluant et la nature de l'extractant qui conditionnent le mécanisme de l'extraction, et à la phase aqueuse (la nature et la concentration des ions métalliques).

#### ➤ Le choix d'un extractant

Il s'agit de l'agent d'extraction, responsable du transfert de masse entre les phases, appelé aussi complexant, et les possibilités se limitent au choix du solvant possédant si possible les propriétés suivantes :

- une capacité d'extraction importante avec un rapport de distribution compris entre 5 et 50.
- une grande sélectivité vis-à-vis des solutés indésirables caractérisée par les facteurs de séparation.
- peu soluble dans les deux phases aqueuses d'extraction et de désextraction
- une bonne stabilité chimique lors des opérations requises.

- Assurer le rôle de ne pas présenter de trop fortes interactions attractives avec l'espèce à transporter.
- un faible coût et une faible toxicité.

Le choix d'un extractant est une étape déterminante pour réaliser une extraction efficace. On distingue quatre types d'extractants induisant des mécanismes d'extraction différents.

<b>EXTRACTANTS</b>	<b>MECANISMES D'EXTRACTION</b>
EN ABSENCE D'EXTRACTANTS	Extraction directe de sels minéraux par neutralisation de charge
NEUTRES	Par solvatation
BASIQUES	Par formation de paires d'ions
ACIDES	Echange cationique ou par chélation

**Tableau I.1. Différents types d'extractants.**

### ➤ Diluant

Les diluants utilisés dans l'extraction des éléments à partir de milieux aqueux, sont des diluants organiques possédant une grande inertie chimique, une faible volatilité et une densité suffisamment différente de celle de l'eau, pour permettre une dissolution des composés électriquement neutres et une bonne séparation des phases [10].

La plupart des diluants organiques utilisés en extraction liquide-liquide sont exempts d'atomes fortement donneurs, ainsi ils ne forment pas de liaisons de coordination avec le métal. On peut les classer, suivant leur nature:

1. non polaire (hydrocarbures aliphatiques);
2. polaire et polarisable (hydrocarbures aromatiques halogénés);
3. non polaire mais polarisable (hydrocarbures aromatiques, halocarbures);

4. polaire, polarisable et susceptible d'établir des liaisons hydrogène ( $\text{CHCl}_3$ ); ils peuvent agir à travers des forces dispersives, d'interactions de dipôles et parfois à travers des liaisons  $\pi$  ou H.

Les diluants les plus utilisés sont : les alcools volumineux, les composés substitués chlorés et les diluants polaires de grande constante diélectrique [11].

### I.5. loi de distribution-Coefficient de distribution

Le partage d'une espèce M entre deux phases liquides non miscibles, mises en contact par agitation, implique un transfert de masse d'une phase à l'autre jusqu'à l'égalité des potentiels chimiques ( $\mu$ ) de M entre les deux phases :

$$\mu_{\text{M(aq)}} = \mu_{\text{M(org)}}$$

Les indices **aq** et **org** désignent respectivement les phases aqueuse et organique.

Par définition,

$$\mu_{\text{M(aq)}} = \mu_{\text{M(aq)}}^{\circ} + \text{RT} \log a_{\text{M(aq)}}$$

$$\mu_{\text{M(org)}} = \mu_{\text{M(org)}}^{\circ} + \text{RT} \log a_{\text{M(org)}}$$

Où : « a » est l'activité thermodynamique de M dans la phase aqueuse et organique ;

$\mu_{\text{M}}$  : le potentiel chimique de M dans la phase aqueuse et organique.

À l'équilibre d'extraction :

$$\mu_{\text{M(aq)}} = \mu_{\text{M(org)}} \Leftrightarrow a_{\text{M(org)}} / a_{\text{M(aq)}} = e^{(\Delta\mu^{\circ} / \text{RT})} = P_{\text{M}} \dots\dots(1)$$

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

T : température absolue ;

R : constante des gaz parfaits.

La loi de distribution (1) dite loi thermodynamique, qui implique que, à la température et à la pression constante, le rapport  $a_{\text{M(org)}} / a_{\text{M(aq)}}$  soit constant à l'équilibre.

$$a_{\text{M(org)}} / a_{\text{M(aq)}} = P_{\text{M}}$$

$P_{\text{M}}$  : est la constante de distribution

Dans chaque phase, l'activité thermodynamique « a » est liée à la concentration «  $C_{\text{M}}$  » par la loi de Berthol et Nernst :

$$a_{\text{M}} = f_{\text{M}} \cdot C_{\text{M}} \quad \text{ou} \quad f_{\text{M}} : \text{c'est le facteur d'activité}$$

On a :

$$P_M = f_{M(\text{org})} \cdot C_{M(\text{org})} / f_{M(\text{aq})} \cdot C_{M(\text{aq})} = e^{(\Delta U^\circ / RT)} \dots \dots \dots (2)$$

$P_M$  peut être déterminé si on connaît les facteurs d'activités (a) calculés par la loi de Debye-Huckel pour les solutions électrolytiques [2] ;

Si on travaille avec des solutions très diluées ou  $f_M \rightarrow 1$ ,

Donc :

$$P_M = C_{M(\text{org})} / C_{M(\text{aq})} \dots \dots \dots (3)$$

### I.6. Coefficient de distribution ( $D_M$ )

Les relations (2) et (3) ne sont valables que si l'espèce M se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un paramètre plus utile est alors utilisé, le coefficient de distribution  $D_M$

$$D_M = \Sigma C_{M(\text{org})} / \Sigma C_{M(\text{aq})}$$

$\Sigma C_M$  : concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse ou organique.

### I.7. Rendement ou efficacité de l'extraction ( $E_M$ )

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

$$E_M (\%) = 100 C_{M(\text{org})} \cdot V_{M(\text{org})} / [C_{M(\text{org})} \cdot V_{M(\text{org})} + C_{M(\text{aq})} \cdot V_{M(\text{aq})}]$$

$$= 100 D_M / [D_M + (V_{M(\text{aq})} / V_{M(\text{org})})]$$

Dans le cas où les volumes des deux phases sont égaux  $V_{M(\text{aq})} / V_{M(\text{org})} = 1$  on a :

$$E_M = 100 D_M / (D_M + 1)$$

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

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

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

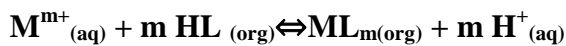
### I.9. Processus d'extraction

Le transfert d'un soluté ionique de la phase aqueuse à la phase organique s'effectue par une interaction chimique entre l'extractant et le soluté. Selon la nature de l'extractant et de l'ion métallique à extraire (soluté), on classe les phénomènes d'extraction en quatre catégories [12].

1. Extraction par échange d'anions (extractants basiques) ;
2. Extraction par solvation (extractants neutres) ;
3. Extraction par échange de cations (extractants acides) ;
4. Extraction par chélation (agents chélatants)

#### I.9.1. Extraction de cations métalliques par échange de cations

L'extraction par échange de cations est basée sur l'échange de protons  $H^+$  ( $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-NH_2$ ,  $-SH$ ,  $-PO_3H_2$ , ..) d'un extractant acide (HL) avec le cation métallique de la phase aqueuse pour former un complexe organo-soluble selon l'équilibre suivant :



➤ la constante d'extraction  $K_{ex}$  est:

$$K_{ex} = \frac{[ML_{m(org)}][H^+_{(aq)}]^m}{[M^{m+}_{(aq)}][HL_{(org)}]^m}$$

➤ Coefficient de distribution  $D_M$  :

$$D_M = \frac{[ML_{m(org)}]}{[M^{m+}_{(aq)}]}$$

D'où la relation :

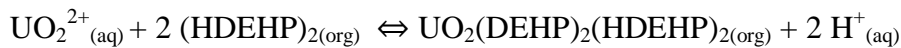
$$\log D_M = \log K_{ex} + m \text{pH} + m \log [HL_{(org)}]$$

Ce type d'extraction est très utilisé pour la séparation de métaux de valences différentes. Le facteur de séparation  $\alpha_{MN}$  de deux cations métalliques  $M^{m+}$  et  $N^{n+}$  s'écrit:

$$\log \alpha_{MN} = \log \frac{D_M}{D_N} = \log \frac{K^M}{K^N} + (m-n)\text{pH} + (m-n)\log [HL]_{org}$$

#### Exemple:

1. Extraction de l'uranium (VI) par l'acide di-2-éthyl hexyl phosphorique (HDEHP) [13]:



2. Extraction du nickel (II) et du cobalt (II) à partir des solutions d'acide sulfurique par le cyanex 301 dans le kerosene. [14]

3. Extraction du palladium Pd(II) par l'acide di-2-éthyl hexylthiophosphorique (DEHTPA)[15]:

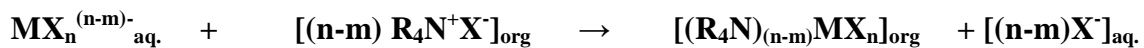


### I.9.2.Extraction de cations métalliques par échange d'anions

L'extraction d'un cation métallique par échange anionique est possible dans la mesure où il existe en solution aqueuse des anions  $\text{X}^-$  avec lesquels il peut former, dans un premier temps, un complexe de charge négative selon l'équilibre suivant:

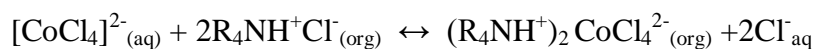


Dans un second temps, l'extraction du cation métallique en phase organique par un extractant basique tel que les sels d'ammonium quaternaire ( $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ) se fait sous forme d'une paire d'ions électriquement neutre selon l'équilibre suivant [16]:



**Exemple :**

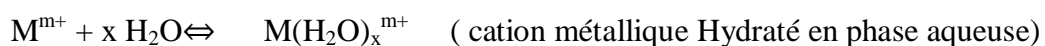
L'extraction du cobalt(II) par le sel d'ammonium tertiaire ( $\text{R}_4\text{NH}^+$ ) en milieu chlorhydrique se fait selon l'équilibre suivant [17]:

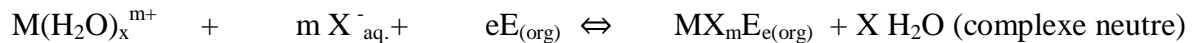


### I.9.3. Extraction de cation métalliques par solvation

Les extractants les plus utilisés sont des composés neutres ayant un ou plusieurs atomes donneurs d'électrons (O, N, S, P) susceptibles de former une liaison de coordination avec un acide de Lewis (proton ou cations métalliques). L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire neutre.

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





E : Extractant neutre en phase organique

X : anion minéral en phase organique ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  ...).

La constante d'extraction :

$$K_{ex} = [MX_mE_{e(org)}] / [M^{m+}][X^-]^m [E_{(org)}]^e$$

Le coefficient de distribution s'écrit :

$$D_M = [MX_mE_{e(org)}] / [M^{m+}] = K_{ex} [X^-]^m [E_{(org)}]^e$$

$$\text{Log } D_M = \text{Log } K_{ex} + m \text{Log } [X^-] + e \text{Log } [E_{(org)}]$$

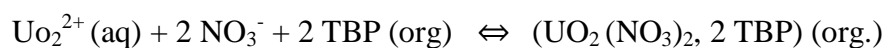
L'augmentation de la concentration de l'extractant E dans la phase organique améliore le rendement de l'extraction.

Les extractants neutres sont :

- Le tri-n-butylphosphate (TBP) ( $C_4H_9$ )<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.
- Le tri-n-octylphosphine oxyde (TOPO) (octyl)<sub>3</sub>P=O.
- Les éthers : diéthyléther, dibutylcarbitol, éther-couronnes, polyéthers linéaires.
- Cétones : méthyl isobutylcétone (MIBK).
- Alcools.

#### Exemple :

1. L'extraction du chrome(VI) par le triphényl phosphine (TPP) [17-19]:
2. L'extraction du cuivre(II) et de zinc(II) par tributylphosphate (TBP), et le trioctylphosphine oxyde (TOPO) dans l'acétone à partir des solutions de perchlorate de sodium [20].
- 3.- Extraction de l'uranium par le tri-n-butyl phosphate (TBP) [21].



#### 1.9.4. Extraction de cations métalliques par chélation

Dans L'extraction par chélation, l'extractant chélatant possède des groupements fonctionnels acides faibles (OH ou SH) et un groupement donneur (O\_N) susceptible de se coordonner avec le métal, peut donc se comporter à la fois comme échangeur de cations et comme solvant.

Comme pour l'extraction par échange de cations, l'extraction par chélation sera favorisée en milieu très acide, ce qui permettra une dés extraction facile du métal.

Parmi ces extractants, on peut citer les hydroxy-oxines et les composés acides -dicarbonylés. Ils ont trouvé plus d'applications en hydrométallurgie, et particulièrement la famille commercialisée sous le nom (LIX).

**Exemple :**

L'extraction du cuivre (LIX 64N, LIX 622, LIX 63) et du nickel (LIX 64N) [22].

## I.10.PHENOMENE DE SYNERGIE

### I.10.1.définition

Lorsque l'extraction d'ions métalliques est réalisée par une solution organique contenant un mélange de deux extractants notés 1 et 2, il est parfois observé que le coefficient de distribution du métal  $D_{M1-2}$  obtenu par le mélange des deux extractants est différent de la somme des coefficients de distribution  $D_{M1}$  et  $D_{M2}$  obtenus par les deux extractants pris séparément. L'augmentation du coefficient de partage  $D_{M1-2}$  du métal par utilisation d'un mélange des extractants (1 + 2) est appelé synergie, de même, la diminution du coefficient  $D_{M1-2}$  est appelée antagonisme.

- $D_{M1-2} > D_{M1} + D_{M2}$  : l'exaltation de l'extraction est appelée synergie ;
- $D_{M1-2} < D_{M1} + D_{M2}$  : l'inhibition de l'extraction est appelée phénomène antagoniste

D'après TAUBE [23], le phénomène synergique peut être défini par la relation suivante:

$$S = \log \left( \frac{D_{M1-2}}{D_{M1} + D_{M2}} \right)$$

S : c'est l'écart à l'additivité du phénomène d'extraction

Parmi les systèmes synergiques, le mélange d'un extractant acide (HL) et d'un extractant neutre (E), c'est le système le plus utilisé en extraction liquide-liquide.

**Exemple :**

1. Extraction des métaux divalents Co, Zn, Cd et Cu par association d'extractants acides comme les pyrazolones ou les acylisoxazolones, échangeurs de cations, à des agents solvatants tels que les éthers couronnes [24-26], Les sels d'ammonium [27, 28] ou l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO) [29, 30].

2. Extraction de l'uranium (VI) par un mélange d'extractant acide HDEPH (di-2 éthyl hexyl phosphorique) et d'un extractant neutre TBP [31].

**CHAPITRE II**

**GENERALITES ET RAPPELS**

**BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE**

**CUIVRE ET LE ZINC**

## II.1.INTRODUCTION

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le zinc (Zn). 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.

Dans ce présent travail, nous nous intéressons à deux métaux polluants : le cuivre(II), et le zinc(II), qui sont largement utilisés dans l'industrie.

## II.2.CUIVRE

Le cuivre est le premier métal que l'humanité ait connu est su travailler. Il y a déjà plus de 10.000 ans, il était déjà exploité dans le nord de l'Irak. Les premiers objets en cuivre remontent à plus de 6000 ans. Depuis longtemps, le cuivre métallique est utilisé dans la fabrication de matériaux d'armement, de monnaies, de fils électriques, et de tuyauteries. Les sels de cuivre (surtout le sulfate de cuivre et l'hydroxyde de cuivre) sont utilisés intensivement en agriculture comme pesticides.

### II.2.1.Généralités sur le cuivre

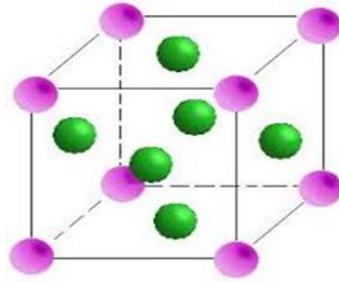
Le cuivre est un métal stable et conducteur et peut se présenter sous diverses formes minérales dans l'environnement, telles que la cuprite, la malachite, les sels de chlorure ou de sulfate. Au moyen âge, grâce à son excellente conductivité thermique, le cuivre métallique était utilisé dans la fabrication de casseroles et de bouilloires, puis dans l'imprimerie comme plaques de gravures.

Plus tard, il a été utilisé pour gainer les coques des bateaux en bois pour empêcher la fixation des crustacés.

Le cuivre est un métal de la première série de transition, Il fait partie du groupe (IB) dans le tableau périodique des éléments. Il est malléable, ductile et résiste à la corrosion de l'air et de l'eau mais, il est attaqué par les acides. Son numéro atomique est égal à 29 et sa masse molaire est de 63,57 g/mol.

A l'état métallique ( $\text{Cu}^0$ ), a une couleur rouge-orangée, sa structure cristalline est cubique face centrée de paramètre de maille  $a=3,61 \text{ \AA}$  (Fig.II.1), de densité supérieure à 5

g.cm-3 qui le classe dans la famille des métaux lourds. Sa configuration électronique est  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ , suivant la règle classique de remplissage des orbitales atomiques (règle de Klechkowski). Il possède des conductivités thermiques et électriques particulièrement élevées (Tableau II.1). Les formes les plus courantes à l'état naturel étant sont les ions cupriques  $Cu^{2+}$  ( $3d^9$ ) et cupreux  $Cu^+$  ( $3d^{10}$ ).



**Figure II.1. structure cubique a face centré de cuivre(II)**

Les principales caractéristiques physico-chimiques de cuivre sont regroupées dans le tableau suivant :

Caractéristique	Valeur	Caractéristique	Valeur
N° atomique	29	Potentiel standard	+0,522 V(Cu <sup>+</sup> /Cu) +0,345 V(Cu <sup>2+</sup> /Cu)
Masse atomique	63 .547 g/mol	Volume molaire	7,11 cm <sup>3</sup> /mol
Electronégativité	1.9	Enthalpie d'évaporation	306.7KJ/mol
Densité	8.9 g/cm <sup>3</sup>	Enthalpie de fusion	13 KJ/mol
T° de fusion	1084 C°	Isotopie	<sup>63</sup> Cu <sup>65</sup> Cu
T° de vaporisation	2567C°	Etat d'oxydation	+1 +2 +3
Rayon atomique(Van der waalas)	1.291 A°	N° de période	4
Conductivité électrique	59.6 10 <sup>5</sup> S/m	N° de groupe	11
Conductivité thermique	401 w/m.k	Energie de 1 <sup>er</sup> ionisation	745.49 KJ/mol
Etat physique	Solide	Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation	1957.93 KJ/mol
Classification d'élément	Métal	Energie de 3 <sup>ème</sup> ionisation	3554.64 KJ/mol

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

Le cuivre est un métal peu réactif. Au contact de l'atmosphère (en présence d'oxygène et de dioxyde de carbone), il s'oxyde pour former une couche protectrice constituée de carbonate de cuivre basique connu sous le nom de « vert de gris ».

Le cuivre ne réagit pas avec les solutions acides non oxydantes, comme l'acide chlorhydrique (réaction très lente avec l'acide sulfurique concentré). Par contre, des solutions acides ayant des propriétés oxydantes marquées (comme l'acide nitrique, ou des solutions

diluées d'acide sulfurique aérées et oxygénées), peuvent attaquer le cuivre pour conduire au nitrate de cuivre dans le cas d'une attaque à l'acide nitrique. Les solutions d'ammoniacale, de sels ammoniacaux ou de cyanures formant des complexes très stables avec le cuivre et produisent une corrosion rapide du métal.

Le cuivre sous forme de poudre métallique, forme des composés explosifs en présence des constituants suivants : acétylène, nitrure de sodium, bromates, chlorates, iodates de baryum, calcium, magnésium, potassium, sodium ou zinc. La poudre de cuivre peut également réagir violemment en présence de bases fortes et d'oxydants puissants tels que le nitrate d'ammonium, les vapeurs de brome, le chlore, le peroxyde d'hydrogène. [1-4]

### **II.2.2.Utilisation du cuivre**

Le cuivre et ses composés ont de nombreuses applications industrielles :

Du fait de la grande conductivité du cuivre métallique, 60% de sa production entre dans la confection de câbles ou circuits électriques. 20% sont utilisés dans le bâtiment pour la plomberie et les toitures, 15% dans des machines industrielles comme les échangeurs thermiques et les 5% restant servant à la fabrication des alliages. Si le bronze est l'alliage le plus anciennement connu, le cuivre forme avec le zinc un autre alliage (le laiton), C'est un alliage résistant à l'aspect lustré utilisé notamment dans la production d'armes. Le nickel peut également être adjoint au cuivre (tel que Constantan, monel), les cupronickels entrent dans la composition des pièces de monnaie ainsi que dans la confection de matériels marins (pompes, hélices, unité de désalinisation) du fait de leur résistance à la corrosion. Aussi un Alliage de maillechort (avec le nickel et le zinc), alliage de Devarda (avec l'aluminium et le zinc), alliages de joaillerie (avec l'or et l'argent).

De manière encore plus discrète, le cuivre est utilisé par l'ensemble des organismes vivants. C'est un cofacteur enzymatique dans la chaîne de transport des électrons qui conduit au stockage d'énergie sous forme d'adénosine triphosphate (ATP), dans la fabrication des catalyseurs en synthèse organique,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ; dans l'industrie pétrolière comme des agents désodorisants, désulfurant et agents de flottation ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  ; en Galvanoplastie, traitement de surface ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ), les électrodes de galvanisation et les bains électrolytiques ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}$  [2,5 -9].

### **II.2.3. Effet de cuivre sur la santé :**

Le cuivre est une substance très connue qui est naturellement présent dans l'environnement et se diffuse par des phénomènes naturels. On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

L'exposition professionnelle au cuivre arrive souvent. Dans l'environnement du lieu de travail, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur.

Mais une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort.

### **II.2.4. Effet de cuivre sur l'environnement :**

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation, ce qui signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement, des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut, Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement, quand il est présent dans le sol il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pour ça, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés.

### II.2.5. Les propriétés physiques

Le cuivre est donc indispensable à la vie car :

- Le cuivre est un bon conducteur de l'électricité
- Le cuivre est un bon conducteur thermique : utilisé pour chauffer ou refroidir rapidement un liquide ou un gaz.
- Le cuivre présente une bonne aptitude à la constitution d'alliages. La plupart des éléments sont solubles dans le cuivre, ou on peut introduire dans le cuivre jusqu'à 100% de nickel, 40% de zinc, 25% d'étain et 15% d'aluminium.
- Résistance à la corrosion : Le cuivre et ses alliages ne sont pas attaqués par l'eau ni par un grand nombre de produits chimiques. Pour une utilisation en milieu marin, On utilise des alliages à base de cuivre nickel (cupro-nickel) ou cuivre aluminium (cupro-aluminium)...

### II.3. ZINC

Le zinc est un élément chimique de symbole « Zn », Son nom a été donné par l'alchimiste Paracelse, Il dérive du mot « zinke » en ancien allemand qui signifie « pointe acérée » lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée.

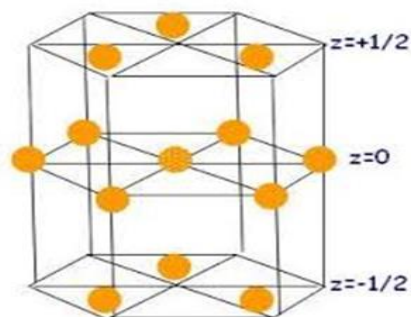
Le zinc est assez abondant dans la croûte terrestre. On ne le trouve pas à l'état libre dans la nature, mais sous forme d'oxyde de zinc (ZnO), dans la zincite, sous forme de silicate de zinc ( $2\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) dans l'hémimorphite, de carbonate de zinc ( $\text{ZnCO}_3$ ) dans la smithsonite, d'oxyde mixte de zinc et de fer ( $\text{Zn}(\text{FeO}_2) \text{O}_2$ ) dans la franklinite, et de sulfure de zinc ( $\text{ZnS}$ ) dans la blende.

#### II.3.2. Généralités sur le zinc

Le zinc est un métal solide de couleur bleu-gris, moyennement réactif et qui lorsqu'il est exposé à l'air se corrode et se recouvre d'une mince couche d'oxyde imperméable appelée parfois rouille blanche, est un oligo-élément présente naturellement dans la croûte terrestre. Son état d'oxydation est  $\text{Zn}^{2+}$ . Cependant certains composés du zinc (chlorures  $\text{ZnCl}_2$ , sulfates  $\text{ZnSO}_4$ , acétates  $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Zn}(\text{H}_2\text{O})$ , nitrates( $\text{ZnNO}_3$ )...sont plus toxiques que d'autre.

Le zinc appartient à la 4<sup>ème</sup> ligne et à la 12<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique, soit la première ligne des éléments de transition et la 10<sup>ème</sup> colonne du bloc d, de structure électronique  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ , suivant la règle classique de remplissage des orbitales atomiques (règle de Klechkowski) .Sa structure cristalline est hexagonal compacte.

(Figure II.2)



**Figure II.2.structure cubique a face centré de zinc (II)**

Les principales caractéristiques physico-chimiques de zinc sont regroupées dans le tableau suivant :

Caractéristiques	Valeurs	Caractéristiques	Valeurs
N° atomique	30	Etat d'oxydation	0, +II
Masse molaire	65,39g/mol	Volume molaire	$9,16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
électronégativité	1,65	énergie de vaporisation	115,3 KJ/mol
Densité	$7,14 \text{ Kg/m}^3$	Energie de fusion	7,32 KJ/mol
T° de fusion	419,527°C	Isotopie	$^{54}\text{Zn}$ , $^{55}\text{Zn}$
T° de vaporisation	907°C	N° de groupe	12
Rayon atomique	139 pm	N° période	4
Conductivité thermique	116 w /m.k	Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation	9,394 ev
Conductivité électrique	$16,6 \cdot 10^6 \text{ S/m}$	Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation	17,964 ev
Etat physique	Solide	Energie de 3 <sup>ème</sup> ionisation	39,723 ev

**Tableau II.2. Propriétés physico-chimique de zinc (II)**

Le zinc est un métal, brillant lorsqu'il est poli, De faible dureté à température ambiante, il devient malléable et ductile lorsqu'il est chauffé (entre 100 °C et 150 °C), fragile, cassant et pulvérisable à 210 °C. Le zinc est stable à l'air sec, mais se couvre d'une pellicule blanche de carbonate lorsqu'il est exposé à l'air humide.

Il peut être attaqué lentement par l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique dilué avec dégagement d'hydrogène, la réaction est favorisée par la présence d'impuretés dans le métal telles que le cuivre, le fer, le nickel...

Le zinc réagit lentement avec l'ammoniaque et l'acide acétique, plus rapidement avec l'acide nitrique (avec formation d'oxydes d'azote et parfois d'azote). La poudre de zinc peut réagir de manière explosive avec divers produits : soufre, chlorates, chlorures, fluorures, nitrate de potassium...

### II.3.3.Utilisation du zinc

Le zinc et ses composés ont de nombreuses applications industrielles [10-13] :

Aujourd'hui, le zinc est utilisé dans différentes applications dans le secteur de la construction: les conduits d'écoulement et l'évacuation des eaux de pluie, le revêtement de toiture et le revêtement de façade.

- Revêtement anticorrosion des métaux par galvanoplastie, métallisation ou immersion et peintures dites riches en zinc ( $Zn$ ,  $ZnSO_4$ ) ;
- Préparation d'alliages : par exemple laitons ou alliages de fonderie (du type Zamak) ;
- Fabrication de piles électriques ( $Zn$ ) ;
- Fabrication de pigments pour peintures, émaux, matières plastiques, caoutchouc ( $ZnO$ ,  $ZnS$ ) ;
- Industrie textile, papetière ( $ZnSO_4$ ,  $ZnCl_2$ ) ;
- Flux de soudage, électrolyte pour batteries ( $ZnCl_2$ ) ;
- Conservation du bois ( $ZnCl_2$ ,  $ZnSO_4$ ), des peaux ( $ZnSO_4$ ) ;
- Aussi Dans la Fabrication des engrais et fongicides ( $ZnSO_4$ ) et la Préparation d'insecticides, de produits pharmaceutiques et vétérinaires ( $ZnSO_4$ ,  $ZnCl_2$ ) ;
- Comme Activateur et accélérateur de vulcanisation du caoutchouc( $ZnO$ ) et Ampoules électriques à fluorescence, tubes cathodiques ( $ZnS$ ).

### II.3.4.Effet de zinc sur la santé :

Le zinc est un oligo-élément essentiel pour l'homme. Il est nécessaire au fonctionnement de nombreuses métallo-enzymes (alcool déshydrogénases, phosphatases, ADN et ARN polymérase...etc.). Il est donc indispensable pour maintenir un métabolisme normal des acides nucléiques, des protéines et des membranes et joue un rôle important dans la division cellulaire et le maintien de la structure des gènes.

Un excès de zinc peut provoquer des problèmes de santé importants (crampes d'estomac ; irritations de la peau, vomissements, nausées, anémie), comme il peut endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines. [14]

### II.3.5.Effet de zinc sur l'environnement:

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol. La plus grande partie du zinc est rejetée par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière, la combustion du charbon et déchets et l'industrie de l'acier. Les eaux naturelles sont polluées au zinc de faite de sa présence en grandes quantités dans les eaux usées, non traitées de façon satisfaisante. A fortes doses, le zinc peut impacter les poissons, les plantes et s'accumuler dans les sols avant d'atteindre les nappes.

Le zinc est une sérieuse menace pour la production végétale dans les terres agricoles. Malgré cela les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés. En fin le zinc peut affecter l'activité biologique du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre, impactant ainsi la décomposition de la matière organique [14].

### II.3.7.Travaux réalisés sur le zinc et le cuivre

Le but de l'extraction du cuivre et du zinc est d'étudier l'effet du pH, ainsi que l'effet de la concentration de l'extractant, du diluant sur l'extraction liquide- liquide par l'acide laurique, nous avons fait une recherche bibliographie sur l'extraction de ces deux métaux par les principaux extractants usuels. L'étude de l'extraction liquide-liquide des cations métalliques par différents acides carboxyliques a été évoquée par des nombreux chercheurs [15-16].

M. Porthault et J. L. Rocca ont étudié l'extraction liquide-liquide de Cu(II) par l'oxyde de (carboxy-2-éthyl) diphénylphosphine en solution dans le chloroforme. Pour des concentrations en phase organique de  $4 \cdot 10^{-6} \text{M}$  à  $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ . les résultats montre que le cuivre(II) se trouve sous une forme  $(\text{CuA}_2 \cdot \text{HA})_2$  et La constante d'extraction est  $\log K = -8.2 \pm 0.2$ . [17]

T. Wang et coll, En 2003 [18] ont montré que l'extraction du Cu(II) en milieu perchlorate l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique dans différents diluants (n-dodecane, toluène, 1-octanol), donne des complexes extraits de types  $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$  dans le toluène et le n-dodecane, et  $\text{CuL}_2$  dans le 1-octanol,et ont constaté que la constante d'extraction diminué dans l'ordre:

n-dodecane > 1-octanol > toluène.

S. Przeszlakowski et coll. ont étudié l'extraction du cobalt, du zinc, du cuivre, du fer et du nickel en milieu ammoniacal  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$  avec Hostarex. Ces chercheurs ont montré que le fer(II) était le mieux extrait pour un  $\text{pH}_{1/2}$  de 1,55, suivi du cobalt(II) pour un  $\text{pH}_{1/2}$  de 4,0. Le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) ont approximativement le même  $\text{pH}_{1/2}$  d'extraction ( $\text{pH}_{1/2} = 6,6$ ). A partir d'un pH de 8, l'extraction diminue fortement, en raison de l'apparition de complexes ammoniacqués non extractibles. [19]

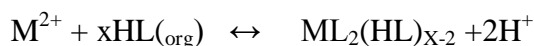
G.P. Giganov et coll. ont étudié en 1988 l'extraction du Ni(II), Co(II), Cu(II) et Zn(II) par l'acide dioctylphénylphosphonique (DOPPH) et l'acide dialkylphosphonique (DAPH) dans le kérosène. Les résultats montrent que l'ordre de l'extraction est : Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II), et que l'extractant le plus efficace c'est le DOPPH, puis le DAPH. [20]

L'étude de l'extraction liquide-liquide des cations métalliques divalents tels que le Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) et Ni(II) dans des milieux aqueux différents, 1M ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{HNO}_3^-$ ) et 1M ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCl}^-$ ) par le D2EHPA dans le dodécane. Les stœchiométries des espèces extraites sont:  $\text{ZnL}_2\text{HL}$ ,  $\text{ZnL}_2\text{2HL}$ ,  $\text{CuL}_2\text{2HL}$ ,  $\text{CoL}_2\text{2HL}$ ,  $\text{CdL}_2\text{3HL}$  et  $\text{NiL}_2\text{4HL}$  dans les deux milieux aqueux [21].

Le complexe du cuivre(II) a une structure plane carrée dans l'hexane et une structure tétraédrique dans le 1-décanol avec l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique. Par contre le complexe du cobalt(II) a une structure octaédrique dans le 1-decanol et une structure tétraédrique dans l'hexane [22].

Une autre étude sur l'extraction du Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) et Mn(II) a été réalisée en 1992, par la N-phénylhydroxamique dans le toluène. Les résultats obtenus ont montré que seul le cuivre(II) est extrait à de faible pH ( $\text{pH}_{1/2} \text{ Cu(II)} = 2,3$ ). Tous les autres métaux sont extraits pour des  $\text{pH}_{1/2}$  supérieurs ou égaux à 5.

L'extraction des ions métalliques peut être décrite par la réaction générale suivante [23]:

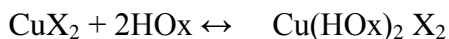


Ou : HL est N-phénylhydroxamique.

M. Nishida et coll. [24] ont trouvé des complexes de stœchiométrie  $ML_2$  pour le cuivre, le cobalt ( $CuL_2$ ,  $CoL_2$ ) et  $ML_2(HL)$  pour le nickel ( $NiL_2(HL)$ ) lors de l'extraction de ces métaux par l'acide N-phénylhydroxamique.

L'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) dans un milieu chlorure par la 5-8-diéthyl-7-hydroxydodecan-6-oxime (LIX 63) dans le kérosène a été étudiée par M. Ito et ses collaborateurs [25]. Les résultats obtenus ont montré que le cuivre est mieux extrait que le nickel et le cobalt(II). L'équilibre est atteint en 2 heures pour le nickel et 20 minutes pour le cuivre et le cobalt. Le coefficient de distribution du Cu(II), Ni(II) et Co(II) augmente lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique augmente, jusqu'à 5 mol.L-1.

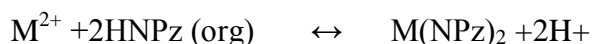
En 1986 le cuivre(II) a été extrait à l'aide de la 2-éthylhexanal oxime (EHO) à partir d'un milieu chlorure ou bromure. Cependant la cinétique de cette extraction est relativement lente, entre 2 et 6 heures pour atteindre l'équilibre [26].



Avec : X : Br ; Cl et HOx : oxime

B. Diantouba et [27] A. Tayeb [28] ont étudié l'extraction du Cu(II), Zn(II), Co(II) et In(III) en milieu perchlorate par la 1-phenyl-3-méthyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) et par les bis acyl-4-pyrazolones-5 de structure HL-n-LH. Les résultats obtenus ont montré que les meilleures extractions sont obtenues avec le HL-8-LH comparé à la HPMBP.

L'extraction du cuivre(II), du cobalt(II), du nickel(II) et du fer(III) en milieu sulfate par la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) dans le chloroforme ou dans un mélange de 80% de chloroforme et 20% d'alcool benzylique, a été largement explorée par M.C. Ogwuegbu et coll. [29].



M.F.PANGAM [30] a étudié l'extraction de cuivre par l'acide laurique. Les résultats obtenus ont montré que le cuivre est extrait sous la forme  $CuL_2$  à PH=6.ainsi pour les expériences de transport à travers de membrane liquide supportée et une membrane polymère

Plastifiée montrent que le mécanisme de transport du cuivre est contrôlé par le phénomène de diffusion.

Une autre étude a été également étudiée par HASEGAWA [31] pour l'extraction de cuivre par les éthers-couronne la 12C4 et la15C5 dans le chloroforme. Les complexes extraits sont stables du type  $MLX_2$ , par contre le mélange de ces deux extractants a formé un autre complexe moins stable de type  $MLL'X_2$ .

Une autre extraction de cuivre et du zinc a été étudiée en milieu thiocyanate et iodure par le triton-X-100 et le polyéthylène glycol. Les résultats ont montré que le pouvoir extractant de ces deux ligands augmente avec le nombre de groupe oxy-éthylène (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)n cette étude a été largement explorée par SOTOBAYACHI [32].

Récemment, dans notre laboratoire[33], une étude de l'extraction et le transport des ions cuivre(II), zinc(II) et Cd(II) par membrane liquide supportée (MLS) et par membrane polymère plastifiée par le 3-benzoylisoxazol-5-one(HPBI).les résultats montrent que le transfert des ions Cu(II) sous forme d'un complexe  $Cu(PBI)_2$  à travers les deux membranes d'affinité est un régime diffusionnel et se fait contre le gradient du proton.

**CHAPITRE III**

**TECHNIQUES**

**EXPERIMENTALES**

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, le matériel ainsi que les techniques expérimentales d'analyse et de caractérisation utilisées pour l'étude de l'extraction du cuivre(II) et du zinc(II) par l'acide laurique. Nous avons procédé respectivement à l'étude de l'influence du pH, de la concentration de l'extractant et l'effet de diluant.

### III.1.Produits et réactifs utilisés

Pour la préparation des solutions aqueuse nous avons utilisés les produits chimiques suivants avec leur différent propriétés :

Produits	Etat physique	Masse molaire (g/mol)	Pureté %	Fournisseur
HCl	Solution 37%	36,47	pur	Cheminova
CuCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	Cristaux purs	170,48	99	MERCK
NaCl	Poudre blanche	58		
NaOH	Cristaux	40	98	Cheminova
CHCl <sub>3</sub>	Liquide incolore	119,38		SIGMA-ALDRICH
ZnCl <sub>2</sub>	Cristaux purs	136,29	98	FLUKA

**Tableau III.1. Produits chimiques utilisés**

#### III. 1.1. Sels métalliques

1. La solution de cuivre a été préparée à partir du chlorure de cuivre ( CuCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O), chlorure de sodium (NaCl) et l'acide chlorhydrique HCl

2. La solution de zinc a été préparée à partir du sel ZnCl<sub>2</sub>, chlorure de sodium (NaCl) et l'acide chlorhydrique HCl

#### III.1.2. Diluants

Le chloroforme est un liquide incolore, volatil et non inflammable. Il est également appelé « trichlorométhane » ou « trichlorure de méthane ».Il est peu soluble dans l'eau et possède une constante diélectrique ( $\epsilon=4,81$  et de densité  $d=1,4916$ )

Le 1,2-dichloroéthane, est connu sous son ancien nom, le dichlorure d'éthylène, est un composé chimique qui a pour formule  $C_2H_4Cl_2$ . C'est un liquide incolore huileux qui possède une odeur proche du chloroforme. La valeur de la constante diélectrique est ( $\epsilon=10,65$  et celle de la densité est  $d=1,256$ )

### III.1.3. Extractant

**Acide laurique :** ou l'acide n-dodécanoïque, est un acide gras carboxylique saturé dont le radical R ne contient que des liaisons covalentes simples, sa formule brute est  $C_{12}H_{24}O_2$  et la formule semi développée  $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ .

C'est un solide très stable, combustible, incompatible avec les bases et les agents réducteurs ou oxydants.

Ces propriétés physico-chimiques sont résumés dans le tableau suivant :

Caractéristiques	Valeurs
Formule brute	$C_{12}H_{24}O_2$
Nom systématique	Acide dodécanoïque
Nom usuel	Acide laurique
Masse molaire	200,31g/mol
T° de fusion	44°C à 46 °C
T° d'ébullition	225°C

**Tableau III.2 Propriétés physico-chimiques de l'acide laurique**

### III.2. Techniques et appareillages utilisés

- Le dosage du cuivre(II) et du zinc(II) dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'une spectroscopie d'adsorption atomique à flamme air-acétylène, de type AA 6800, piloté par un micro-ordinateur.
- La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre

### III.2.1.Principe de l'absorption atomique

La spectrophotométrie par absorption est une méthode quantitative qui permet de doser l'élément à l'état de traces (ordre de ppm). L'élément à doser présent en solution sous forme de composés chimiques est vaporisé dans une flamme sous forme d'aérosol. Celle-ci est produite par combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air). Les gouttelettes arrivent au niveau du dard de la flamme où l'énergie libérée par combustion les vaporise et dissocie le composé chimique contenant l'élément.

Le principe de l'analyse par SAA est basé sur l'absorption d'une radiation par les atomes présents dans la flamme. Cette radiation est caractéristique de l'élément à doser et se présente sous forme de raie d'émission. La quantité de radiations absorbée dépend du nombre d'atome de l'élément étudié se trouvant devant le faisceau.

L'énergie d'un faisceau électromagnétique traversant la flamme est en partie absorbée par les atomes libres. Cette absorption entraîne une diminution de l'intensité du faisceau électromagnétique transmis. L'absorbance mesurée dépend de la concentration de l'élément dans la solution, donnée par une relation de la forme:

$$\text{Log } (I_0 / I) = K L C$$

**Avec:**

$I_0$ : intensité de la radiation incidente.

$I$ : intensité de la radiation transmise.

$L$ : longueur du chemin optique.

$C$ : concentration de l'élément considéré.

$K$ : coefficient d'absorption

Les concentrations des étalons et les absorbances correspondantes pour les deux métaux étudiés sont données dans le tableau suivant :

Métal	Longueur d'onde (nm)	Domaine de linéarité ( $\mu\text{g/ml}$ )	Type de flamme
Cuivre(II)	324,8	0,04 -7,0	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Zinc(II)	213,9	0,01-2,0	Air-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

**Tableau III.3.les conditions standard d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique**

### III.3. Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 40 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration  $2 \cdot 10^{-4}$  M, et le zinc de concentration  $5 \cdot 10^{-4}$  M (dans différents milieux acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique) agités avec 40 ml de l'acide laurique à 0,02M et 0,2M pour les extractions de cuivre et de zinc respectivement dissous dans différents diluants purs et déstabilisants (chloroforme et dichloroéthane).

L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante et une température de 25°C. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout d'un volume  $V_b$  d'une base (NaOH) ayant la même concentration en anion minéral que la phase aqueuse de départ (même force ionique dans le système).

Pour garder l'égalité des volumes des deux phases, un même volume  $V_b$  de la phase organique est ajouté à cette dernière. Ce qui permet de garder la concentration de l'agent extractant HL quasiment constant après chaque extraction.

Au bout de **10** minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de chaque phase ( $V=1\text{ml}$ ) pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du métal au pH considéré.

La détermination de la concentration du métal en phase aqueuse s'effectue directement après une dilution adéquate, et celle de la phase organique se détermine après une desextraction du métal par une solution d'acide contenant le même anion minéral.

# **CHAPITRE IV**

## **EXTRACTIONS DU CUIVRE**

### **(II) ET DU ZINC(II)**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'extraction du cuivre(II) et du zinc(II) à partir de solutions aqueuses par l'acide laurique comme extractant acide et échangeur de cations.

Le but recherché est l'optimisation des paramètres d'extraction ainsi que la recherche des stœchiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction des deux métaux dans deux diluants, le chloroforme et le 1.2 dichloroéthane de constantes diélectriques égales à  $\epsilon=4,81$  et  $\epsilon=10,65$  respectivement .

### IV.1. Mécanisme d'extraction

L'extraction des métaux par les extractants acides se fait généralement selon l'équilibre suivant:



$ML_m$  est un complexe neutre extractible en phase organique.

La constante d'extraction :

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

Le coefficient de distribution  $D_M$  :

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

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

$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log HL_{org} + m \text{pH} \dots \dots \dots (2)$$

Pour déterminer les coefficients stœchiométriques du complexe extrait dans la phase organique, nous avons utilisés la méthode des pentes qui consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction du pH de la phase aqueuse et en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant. Les pentes des droites ainsi obtenues, permettent de déduire la stœchiométrie de l'espèce extraite.

## IV.2.Extraction de cuivre(II) par l'acide laurique en milieu nitrique, chlorhydrique et en milieu sulfurique :

### IV.2.1.Effet du pH :

Une étude de la variation de  $\log(D)$  en fonction du pH à la concentration en  $[HL]_{org}$  constant égale à 0,02M et la concentration en cuivre égale à 0,0002M a été effectuée dans le chloroforme et 1,2 dichloroéthane.

Sur les figures (IV.1), (IV.2) et(IV.3), nous avons représenté les courbes d'extractions  $\log(D)=f(\text{pH})$  à 25°C du cuivre à partir des milieux aqueuses  $HNO_3$  1M,  $HCl$  à 1M et à la fin dans  $H_2SO_4$  à 0,33M respectivement.

Les deux courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, ce que signifie que 2 protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant ( $m=2$ ). Le complexe de cuivre extrait en phase organique dans les différents diluants est donc de stœchiométrie 1 :2(métal : extractant), ce qui veut dire que deux molécules de l'acide laurique ont participé à la coordination du cuivre pour former un complexe  $CuL_2$ .

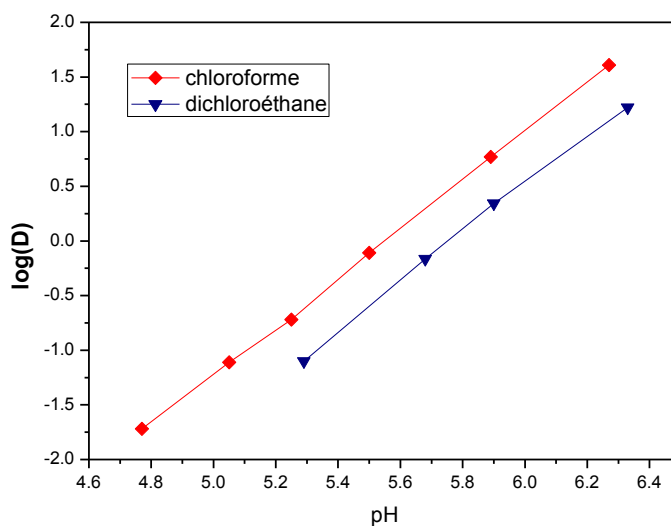


Figure IV.1 : Extraction de  $Cu^{2+}$  par  $HL_{org}$  0,02M, milieu  $HNO_3$  à 1M T=25°C

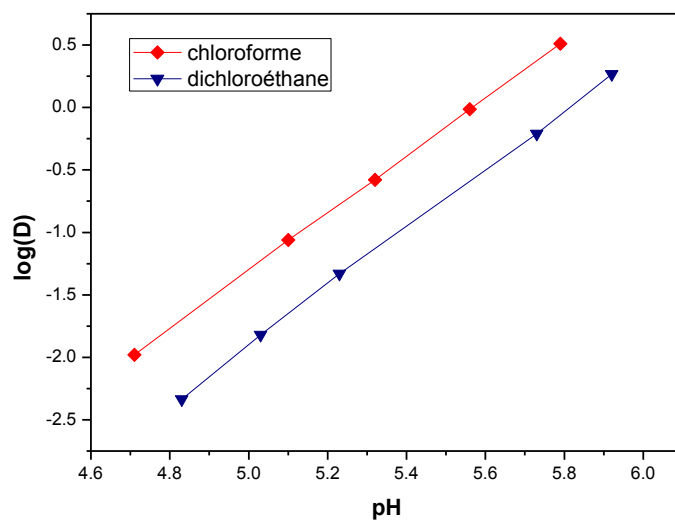


Figure IV.2 : Extraction de cuivre par  $HL_{Org}$  à 0,02M dans  $(Na^+, Cl^-)$  à 1M et  $T= 25^\circ C$

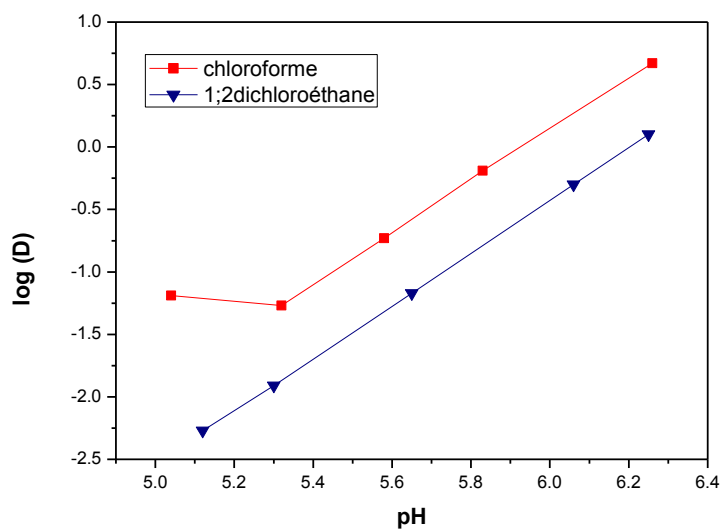


Figure IV.3 : Extraction du cuivre par  $HL_{org}$  à 0,02M, milieu  $(2Na^+, SO_4^{2-})$  à 0,33M,  
 $T=25^\circ C$

### IV.2.2. Influence du diluant et du pH sur l'extraction du cuivre(II)

Pour étudier l'influence du diluant et du pH, nous avons suivi l'évolution de la concentration  $[Cu]_{org}$  en fonction de pH. L'extraction de cuivre(II) a été réalisée à partir de solutions de concentration de  $2 \cdot 10^{-4}$  M en cuivre par l'acide laurique à  $2 \cdot 10^{-2}$ , dans les différents diluants.

La figure (IV.4) montre que, le maximum d'extraction est observé à un pH voisin de 6, et que l'effet du diluant se manifeste dans l'ordre suivant :

Chloroforme ( $\epsilon=4,81$  et  $d=1,4916$ ) > 1,2-dichloroéthane ( $\epsilon=10,65$  et  $d=1,256$ )

On conclut que l'extraction est favorisée par les milieux organiques les moins apolaires de constante diélectrique les moins élevées. Cela est dû à la meilleure séparation des phases.

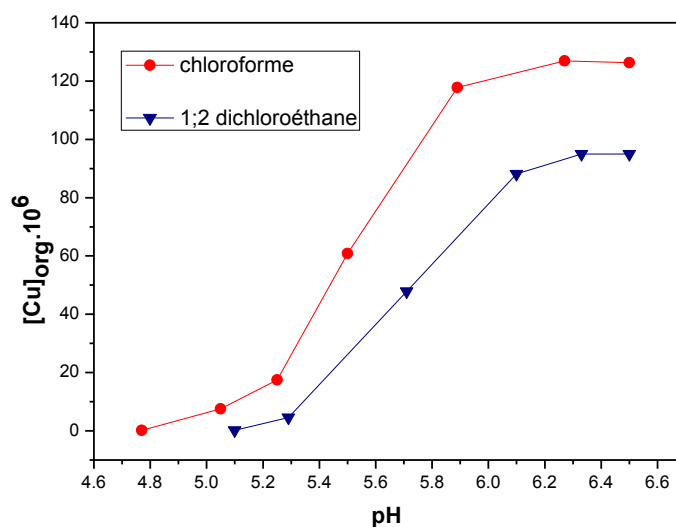


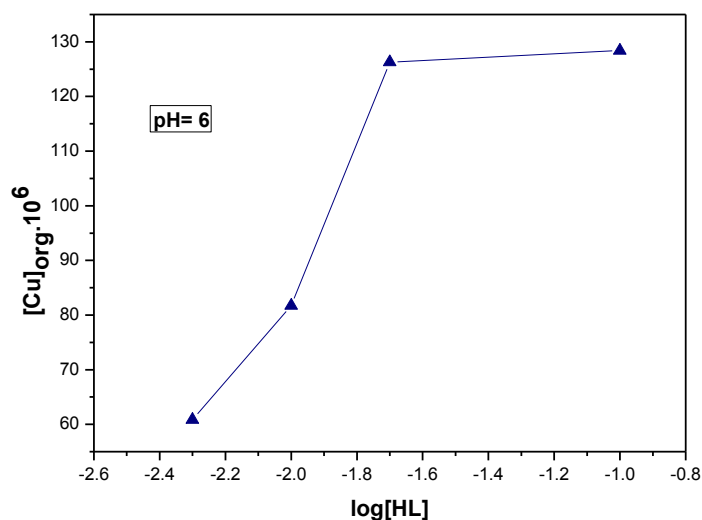
Figure IV.4 : Influences du diluant et du pH sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide

laurique à  $0,02$  M,  $[Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$ , milieu ( $Na^+$ ,  $NO_3^-$ ) =  $1$  M,  $T = 25^\circ C$

### IV.2.3. Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction de cuivre en milieu nitrique :

Nous avons étudié l'effet de concentration du cuivre extraite en phase organique à pH=6, en utilisant le chloroforme comme diluant.

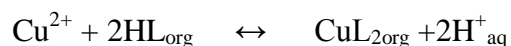
L'allure de la courbe(IV.5) montre que la quantité du cuivre extraite en phase organique augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant. La saturation est atteinte pour une concentration en acide laurique à 0,02M.



**Figure IV.5: Extraction du Cu<sup>2+</sup> du milieu (Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) =1M par l'acide laurique**

**[Cu]<sup>2+</sup>=2.10<sup>-4</sup>M, pH=6, dans le chloroforme, T=25°C**

L'extraction du cuivre (II) par l'acide laurique noté HL est décrite par l'équilibre suivant :



La constante d'extraction log( K<sub>ex</sub>)est calculée à partir de la relation suivante :

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

Les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction ( $\log K_{ex}$ ) obtenues dans les deux diluants sont calculées à partir de la relation(3), et les résultats sont regroupés dans le tableau IV.1.

Milieu Diluant	$K_{ex}$		
	$NO_3^-$	$Cl^-$	$SO_4^{2-}$
Chloroforme	-7,72	-7,81	-8,49
Dichloroéthane	-8,12	-8,38	-9,06

**Tableau IV.1 : les constantes d'extraction du cuivre par HL dans les différents diluants**

On remarquant que la constant d'extraction augment dans l'ordre :

Chloroforme > dichloroéthane

La nature de l'anion minéral ayant pour rôle, le maintien de la force ionique de la solution aqueuse constante, influence de façon significative sur l'extraction. Les constantes d'extraction calculées sont dans l'ordre suivant:



#### IV.2.4. Etude du rendement d'extraction du cuivre

##### IV.2.4.1. En milieu nitrique

Dans le tableau au-dessous (IV.2) nous avons représenté les rendements d'extraction du cuivre par l'acide laurique, obtenus à différentes valeurs du pH dans les deux diluants.

Nous remarquons que le rendement d'extraction est faible au voisinage de pH=5, pour le chloroforme et le dichloroéthane, il augmente avec l'augmentation du pH. Le meilleur rendement est atteint à pH=6, dans le cas de chloroforme (92%).

Rendement pH	Diluants	
	Chloroforme	Dichloroéthane
5	7,7	2,6
5,4	30	13,4
5,6	59,6	34,2
5,8	80,3	59,2
6	92	77,2

**Tableau IV.2 : Rendements d'extraction du cuivre en fonction du pH dans les différents diluants en milieu nitrique**

#### IV.2.4.2. En milieu chlorhydrique

Les résultats consignés dans le tableau(IV.3) montrent que le rendement d'extraction en milieu chlorhydrique est plus faible que celui obtenu en milieu nitrique. Le rendement d'extraction du cuivre(II) augmente avec la variation du pH, en passant de 1,2% à pH=5 à 70% à pH=6 dans le dichloroéthane ; et de 6,3% à pH=5 au 88% à pH=6 dans le chloroforme. On remarque que le meilleur rendement est obtenu lorsque le diluant est le chloroforme.

Rendement(%) pH	Diluant	
	chloroforme	Dichloroéthane
5	6,3	1,2
5,33	23	7,3
5,5	44	16,4
5,72	69	39,3
6	88	70

**Tableau IV.3 : Rendements d'extraction du zinc en fonction du pH dans les différents diluants en milieu chlorhydrique.**

### IV.2.4.3. En milieu sulfurique

Le tableau(IV.4) montre que les rendements d'extraction du cuivre(II) sont faibles comparés à ceux trouvés en milieu chlorhydrique et nitrique, à pH=6 les meilleurs résultats sont obtenus pour le chloroforme 66%, et 53% pour le dichloroéthane.

Rendement(%) pH	Diluants	
	chloroforme	Dichloroéthane
5,1	2	0,6
5,38	7	1,8
5,62	20,1	5,7
5,84	41,6	15,4
6	66	35

**Tableau IV.4 : Rendements d'extraction du cuivre en fonction du pH dans les différents diluants en milieu sulfurique.**

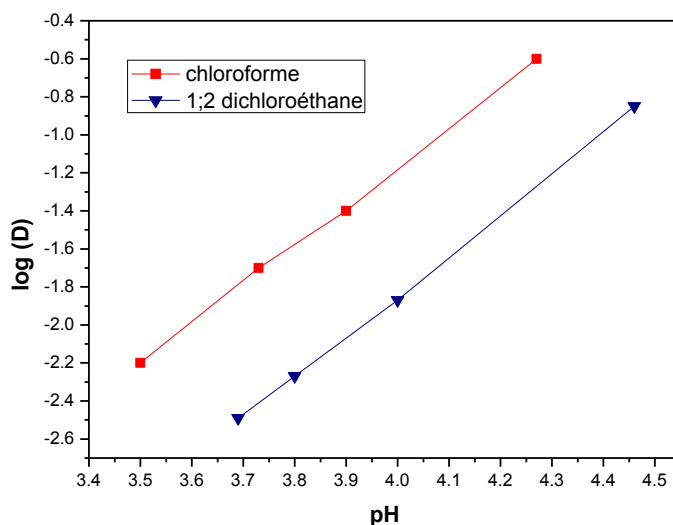
### IV.3.Extraction du zinc(II) par l'acide laurique :

L'extraction du zinc(II) a été réalisée à partir de solutions aqueuses de concentration constantes en zinc ( $5.10^{-4}$ ), variable en pH par l'acide laurique (0,02M) dans le chloroforme et le dichloroéthane.

#### IV.3.1.Extraction du zinc(II) en milieu nitrique

Sur la figure (IV.6), nous avons représenté les courbes d'extraction  $\log(D)=f(\text{pH})$  à 25°C du zinc par l'acide laurique à 0,02M dans le chloroforme et le dichloroéthane.

Les courbes obtenus sont des droites de pente voisine de 2, ce qui confirme que la stœchiométrie de l'espèce extrait par l'acide laurique est 1:2, et que le complexe formé est de type  $\text{ZnL}_2$ .



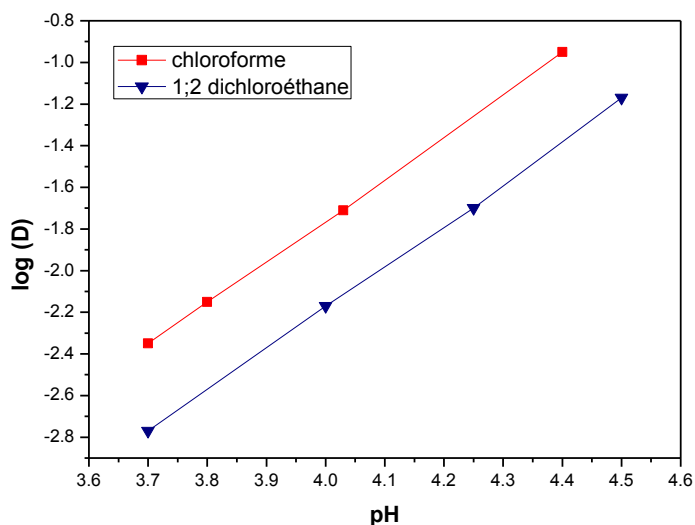
**Figure IV. 6 : Effet du diluant sur l'extraction du zinc(II) par  $HL_{org}$  0,02M, milieu  $(Na^+, NO_3^-)$  à 1M,  $T=25^\circ C$**

### IV.3.2.Extraction du zinc(II) en milieu chlorhydrique et sulfurique

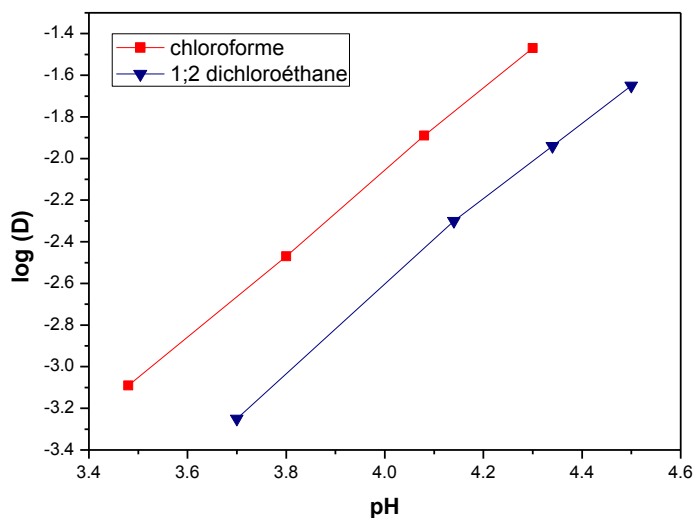
Sur les deux figures (IV.7), (IV.8), nous avons représenté les courbes d'extraction de zinc(II)  $\log(D)$  en fonction de  $Ph$  à partir du milieu aqueux  $(Na^+, Cl^-)=1M$  et

$(2Na^+, SO_4^{2-})=0,33M$  par l'acide laurique 0,02M respectivement, dans les deux diluants.

Les courbes sont des droites de pente voisine de 2, et le complexe extrait en phase organique est de type  $ZnL_2$ .



**Figure IV.7 : Effet du diluant sur l'extraction du zinc(II) par  $HL_{org}$  0,02M, milieu  $(Na^+, Cl^-)$  à 1M,  $T=25^\circ C$**



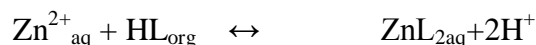
**Figure IV.8 : Effet du diluant sur l'extraction du zinc(II) par  $HL_{org}$  0,02M, milieu  $(2Na^+, SO_4^{2-})$  à 0,33M,  $T=25^\circ C$**

Les figures précédentes montrent que le maximum d'extraction est observé à une valeur de pH supérieure à 4 et que la quantité de zinc extraite augmente avec l'augmentation du pH. Ces résultats montrent aussi que le diluant influence sur l'extraction selon l'ordre suivant :

Chloroforme > dichloroéthane

### IV.3.3. La constante d'extraction du zinc(II) :

L'extraction du zinc (II) par l'acide laurique noté HL est décrite par l'équilibre suivant :



La constante d'extraction  $\log(K_{\text{ex}})$  est calculée à partir de la relation suivante :

$$\log K_{\text{ext}} = \log D_{\text{M}} - 2\text{pH} - 2\log [\text{HL}_{\text{org}}] \dots \dots \dots (4)$$

Les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction ( $\log K_{\text{ex}}$ ) obtenues dans les différents solvants sont calculées à partir de relation (4), et elles sont regroupées dans le tableau suivant :



Milieu Diluant	$K_{\text{ex}}$		
	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
Chloroforme	-7,8	-8,35	-8,67
Dichloroéthane	-8,47	-8,77	-9,25

Tableau IV.5 : Constantes d'extraction du zinc par HL dans les différents diluants

### IV.3.4. Rendement d'extraction du zinc

#### IV.3.4.1. En milieu nitrique

Les rendements d'extraction du zinc sont faibles comparés à ceux obtenus lors de l'extraction du cuivre (tableau IV) à la valeur de  $\text{pH}=4,2$  le meilleur rendement atteint une valeur de 20,63% dans le chloroforme, et 5,2% pour le dichloroéthane pour la valeur de

$\text{pH} = 4,26$ .

Rendement (%) pH	Diluant	
	chloroforme	Dichloroéthane
3,8	2,8	0,6
3,9	5,57	1,24
4	6,7	1,5
4,15	12,4	3
4,26	20,63	5,2

**Tableau IV.6 : les rendements d'extraction du zinc en fonction du pH dans les différents diluants en milieu nitrique**

#### IV.3.4.2. En milieu chlorhydrique

Les résultats obtenus montrent que l'extraction de zinc dépend de la nature de la phase aqueuse, et aussi de la nature de diluant qui influe sur le rendement d'extraction du zinc.

Dans ce milieu une légère augmentation du rendement d'extraction 10,3% pour le chloroforme et 4,1% pour le dichloroéthane.

Rendement(%) pH	Diluant	
	Chloroforme	Dichloroéthane
3,9	1,2	0,5
4	2	1
4,1	3,1	1,2
4,2	5,55	2,1
4,3	10,3	4,1

**Tableau IV.7 : Rendement d'extraction du zinc en fonction du pH dans les différents diluants en milieu chlorhydrique**

### IV.3.4.3. En milieu sulfurique

Les résultats de ce tableau montrent que les rendements d'extraction en fonction du pH sont très faibles et le maximum de rendement est de 3% à la valeur de pH= 4,2 lorsque le diluant est le chloroforme.

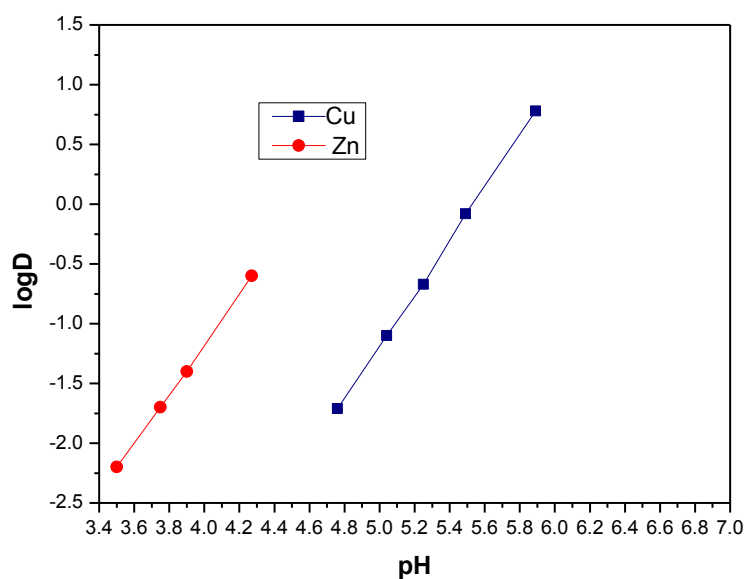
Ph \ Rendement (%)	Diluant	
	Chloroforme	Dichloroéthane
3,8	0,5	0,14
3,9	0,6	0,15
4	1	0,25
4,1	1,7	0,5
4,2	3,35	1

**Tableau IV.8 : Rendement d'extraction du zinc en fonction du pH dans les différents diluants en milieu sulfurique.**

### IV.4. séparation cuivre- zinc

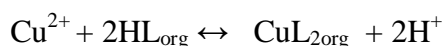
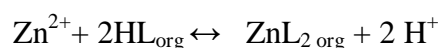
La figure (IV.9) montre l'évolution du logarithme du coefficient de distribution des ions métalliques Cu(II) et Zn(II), entre la phase organique et la phase aqueuse, en fonction du pH. L'allure des courbes montre une évolution croissante et linéaire pour les deux ions métalliques pour un pH inférieur à 6. L'extraction suit l'ordre suivant :  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ .

Cette figure montre également que le cuivre est extrait à une valeur de pH très éloignée de celle de l'extraction du zinc 6 et 4 respectivement, et une séparation des deux métaux selon le couple ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ) est envisageable dans ce cas.

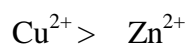


**Figure IV.9 : Extraction de cuivre et de zinc par  $\text{HL}_{\text{org}}$  dans le chloroforme, milieu  $(\text{Na}^+, \text{NO}_3^-) = 1 \text{ M}$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$**

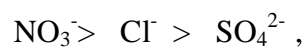
Le zinc et le cuivre sont extraits à des valeurs de pH très différents à partir des différents diluants suivants les équilibres suivants :



L'efficacité de l'extraction du diluant et du sel de fond de la phase aqueuse d'extraction selon l'ordre suivant :



L'extraction dépend fortement de l'anion minéral présent en phase aqueuse et du diluant. Elle suit l'ordre:



Chloroforme > dichloroéthane

**CONCLUSION**

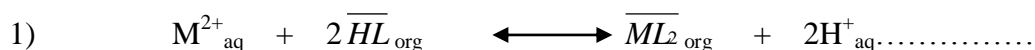
**GÉNÉRALE**

## CONCLUSION GENERALE

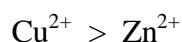
L'objectif de ce travail l'étude de l'extraction liquide-liquide du cuivre et du zinc par l'acide laurique dans deux diluants différents, chloroforme et dichloroéthane.

Les extractions ont été réalisées à partir de trois milieux aqueux : nitrate, sulfate et chlorure.

L'étude de la variation du pH et de la concentration en acide laurique montre que l'extraction des deux métaux est décrite par l'équilibre suivant :



L'extraction dépend fortement de la nature de l'anion minéral du milieu aqueux. Les deux métaux sont extraits selon la séquence suivante:



et



Nous avons montré également que le diluant joue un rôle important sur l'efficacité de l'extraction qui diminue lorsque la polarité du diluant augmente ( $\epsilon$ : constante diélectrique).



En conclusion, cette étude appliquée est d'un intérêt important sur le plan de ma formation de master puisqu'elle m'a permis de compléter ma formation du point de vue pratique et d'acquérir des connaissances dans plusieurs domaines de la chimie et d'entrevoir les difficultés liées aux travaux de recherche sur l'extraction et la récupération des métaux.

# **ANNEXES**

### ANNEXES DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b> : Différents types d'extractants-----	5
<b>Tableau II.1</b> : Propriétés physico-chimiques de cuivre(II) -----	15
<b>Tableau II.2</b> : Propriétés physico-chimique de zinc (II) -----	20
<b>Tableau III.1</b> : Produits chimiques utilisés -----	27
<b>Tableau III.2</b> : Propriétés physico-chimiques de l'acide laurique -----	28
<b>Tableau III.3</b> : les conditions standard d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique ----	30
<b>Tableau IV.1</b> : les constantes d'extraction du cuivre par HL dans les différents diluants -----	37
<b>Tableau IV.2</b> : Rendements d'extraction du cuivre en fonction du pH dans les différents diluants en milieu nitrique -----	38
<b>Tableau IV.3</b> : Rendements d'extraction du cuivre en fonction du pH dans les différents diluants en milieu chlorhydrique -----	38
<b>Tableau IV.4</b> : Rendements d'extraction du cuivre en fonction du pH dans les différents diluants en milieu sulfurique -----	39
<b>Tableau IV.5</b> : Constantes d'extraction du cuivre par HL dans les différents diluants -----	42
<b>Tableau IV.6</b> : les rendements d'extraction du zinc en fonction du pH dans les différents diluants en milieu nitrique -----	43
<b>Tableau IV.7</b> : Rendement d'extraction du zinc en fonction du pH dans les différents diluants en milieu chlorhydrique -----	43
<b>Tableau IV.8</b> : Rendement d'extraction du zinc en fonction du pH dans les différents diluants en milieu sulfurique -----	44

**ANNEXES DES FIGURES**

**Figure II.1** : structure cubique a face centré de cuivre (II) ----- 14

**Figure II.2** : structure cubique a face centré de zinc (II) ----- 19

**Figure IV.1** : Extraction de  $\text{Cu}^{2+}$  par  $\text{HL}_{\text{org}}$  0,02M, milieu  $\text{HNO}_3$  à 1M  $T=25^\circ\text{C}$  ----- 33

**Figure IV.2** : Extraction de cuivre par  $\text{HL}_{\text{org}}$  à 0,02M dans  $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$  à 1M et  $T= 25^\circ\text{C}$  ----- 34

**Figure IV.3** : Extraction du cuivre par  $\text{HL}_{\text{org}}$  à 0,02M, milieu  $(\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-})$  à 0,33M,  
 $T=25^\circ\text{C}$  ----- 34

**Figure IV.4** : Influences du diluant et du pH sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide laurique  
à 0, 02M,  $[\text{Cu}^{2+}] = 2.10^{-4}$ , milieu  $(\text{Na}^+, \text{NO}_3^-) = 1\text{M}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$  ----- 35

**Figure IV.5**: Extraction du  $\text{Cu}^{2+}$  du milieu  $(\text{Na}^+, \text{NO}_3^-) = 1\text{M}$  par l'acide laurique  $[\text{Cu}]^{2+} =$   
 $2.10^{-4}\text{M}$ ,  $\text{pH}=6$ , dans le chloroforme,  $T=25^\circ\text{C}$  ----- 36

**Figure IV. 6**: Effet du diluant sur l'extraction du zinc(II) par  $\text{HL}_{\text{org}}$  0,02M, milieu  $(\text{Na}^+, \text{NO}_3^-)$   
à 1M,  $T=25^\circ\text{C}$  ----- 40

**Figure IV.7** : Effet du diluant sur l'extraction du zinc(II) par  $\text{HL}_{\text{org}}$  0,02M, milieu  $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$   
à 1M,  $T=25^\circ\text{C}$  ----- 41

**Figure IV.8** : Effet du diluant sur l'extraction du zinc(II) par  $\text{HL}_{\text{org}}$  0,02M, Milieu  $(\text{Na}^+,$   
 $\text{SO}_4^{2-}$  à 1M,  $T=25^\circ\text{C}$  ----- 41

**Figure IV.19** : Extraction de cuivre et de zinc par  $\text{HL}_{\text{org}}$  dans le chloroforme, milieu  
 $(\text{Na}^+, \text{NO}_3^-) = 1\text{M}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  ----- 45

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]: F.A. Cotton, G.Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Fifthed John Wiley and Sons, 1988.
- [2] : L. Mitiche, Thèse de doctorat, « Extraction et transport de cations métalliques Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par membranes liquides supportées MLS et par membranes polymères MPP contenant 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one ». (2010), UMMTO.
- [3]: A.K.D.S.M. Khopar and R.A. Chalmers, « Solvent extraction of metals », J. Inorg. Nucl Chem, (1970), p 174.
- [4]: C. Musikas, W.W. Schulz, J. Rydberg, C. Musikas and G.R. Choppin , « Priciples and Practices of solvent extraction », Marcel Dekker, New York, (1992), p 413.
- [5]: J.P. Cuer, W. Stuckens and N. Texier, « The techniques of solvent extraction applied to the treatment of industrial effluents », I.S.E.C., (1974), 2, p 1185.
- [6] : B. Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, p.139-195, 1993.
- [7] : D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [8] : A. B. Idrissi, Thèse Doctorat en Sciences des Agro-ressources, Université Toulouse, France, 2006.
- [9]: G.M. Ritcey and A.W. Ashbrook, « Solvent extraction – Principles and applications to processMetallurgy », Elsevier, Tome I, (1984).

- [10] : L. Mitiche, (Extraction et transport à travers une membrane liquide du chrome (VI) à l'aide de ligands organophosphorés et de polyéthers), Thèse de Magister, UMMTO, Algérie, (2002).
- [11]: J. Burgess, « Métal ions in solution », J. Wiley Sons, (1978).
- [12]: G. Charlot, « Chimie Analytique Quantitative », Tome I, Ed. Masson, (1974).
- [13]: A. Maher, D. Pareau, et Zvegintzoff., Bull. Soc. Chem. Fr., (1985), 5, 718-723.
- [14]: L. Mitiche, S. Tingry, P. Seta, A. Sahmoune, (Facilitated transport of copper (II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing 3-phenyl 4-benzoylisoxazol-5-one as carrier), J. Mem. Sci., 325(2), (2008), 605-611.
- [15] : M. Rovira, J. L. Cortina, et A. M. Sastre., Solv. Extr. and Ion. Exch., (1999), 17 (2), 333.
- [16]: B. Gajda and W. Apostoluk, Department of Metallurgy and Material Engineering, Technical University of Czestochowa, Armii Krajowej 19, 42-200 Czestochowa, Poland, (2001).
- [17] : B. Tremillon., « Electrochimie analytique et réactions en solutions », (1993), Tome I, Ed. MASSON, Paris.
- [18] : F. Fabre, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, (1983).
- [19]: A. Sahmoune et L. Mitiche, (Extraction and transport of chromium (VI) through a bulk liquid membrane containing triphenyl-phosphine), Annali di Chimica, 94(12), (2004), 929-938.
- [20] : L. Mitiche, A. Sahmoune, M. Lounaci (Extraction de l'acide chromique par des extractants organophosphorés, effet des diluants chlorés), J. Soc. Alger. Chim., 14(2),

- (2004), 171-179.
- [21]:** T. SEKINE and N. Ihara, Departement of Chemistry, Science University of Tokyo, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo (Received April 7, (1971).
- [22] :** A. M. Sastre, A. Sahmoune, J.P. Bruette et M. J. F. Leroy., Solv. Extr. Ion. Exch, (1989), 7, 395.
- [23] :** M.Taube, SIEKIERKI S. Nucléonika, 6, 489, (1961).
- [24] :** A. Sahmoune, (Extractions synergiques de métaux divalents de transition par Association d'une acyl-4-pyrazolone-5 avec des polyéthers cycliques et acycliques), Thèse de Doctorat d'Etat, U. L. P. Strasbourg, (1988).
- [25]:** N. E. Kroutchinina, A. Sahmoune, J. P. Brunette et M. J. F. Leroy, (Synergic extraction of cobalt with 1-phényl-3-méthyl -4-benzoylpyrazol-5-one and linear or cyclic polyethers), Solv. Extr. Ion. Exch., 5(1), (1987), 73-82.
- [26]:** A. M. Sastre, A. Sahmoune, J.P. Brunette et M. J. F. Leroy, (Synergic extraction of divalent transition metal with mixtures of 1-phényl-3-méthyl -4-benzoyl- pyrazol-5-one and crown ethers in presence of alkali or alkaline earth ions), Solv. Extr. Ion. Exch., 7(3), (1989), 395-412
- [27] :** M. Lakkis, (Aspect thermodynamiques et cinétiques de l'extraction de métaux divalents par des acyl-4-pyrazolones-5), Thèse de Doctorat d'Etat, U. L. P. Strasbourg, (1985).
- [28]:** K. Torkestani, G.J. Goetz-Grandmontet J. P. Brunette, (Synergistic extraction of Cadmium and zinc from nitrate medium with 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one in the Presence of methyl-tri-n-octyl ammonium nitrate in chloroform and toluene), Solv.

- Extr. Ion. Exch., 15(5), (1997), 819-835.
- [29]:** K. Torkestani, O. Blinova, J. Arichi, G. Goetz-Grandmont, J.P. Brunette, (Synergistic extraction of copper(II) and other divalent metals with 3-phenyl-4-acylisoxazol-5-ones and 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones in the presence of tri-n-octylphosphine-oxide in toluene), Solv. Extr. Ion. Exch., 14, (1996), 1037-1056.
- [30]:** S. Umetani, S. Kihara et M. Matsui, (Adduct formation properties of mono- and bidentate phosphine oxide compounds in the liquid-liquid extraction of some divalent metals with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone), Anal. Chim. Acta, 232, (1990), 293-299.
- [31]:** C.A. Blakes, C.F. Baes, K.B. Brown, C.F. Coleman, J.C. White Proc. Intern. On Peaceful uses Atom. En. Geneva, 28, (1958) I.E.A., Vienne, 289 (1959).
- [32]:** Copper- alloys- Copper compound. In: Seidel A (ed) – Kirk-Othmer. Encyclopedia of chemical technology, 5th ed. Vol. 7. New York: J. Wiley Interscience ; (2004) 670-783.
- [33] :** R. Lauwerys– Cuivre. Toxicologie industrielle et intoxication professionnelles. 5<sup>ème</sup> éd. Paris : Masson ; 2007 : 271-276.
- [34] :** P. Pascal – Nouveau traité de chimie minérale, Volume 3, Paris, Masson et Compagnie; 1957 : 155-421.
- [35]:** R.P. Pohanish, S.A. Greene – Wiley guide to chemical incompatibilities. 3<sup>rd</sup> edition. Hoboken: John Wiley and sons ; 2009 : 1110 p.
- [36]:** The Merck index. An encyclopedia of chemicals, drugs and biological. 14th ed. Whitehouse Station: Merck and Co; 2006.
- [37] :** INERIS, 2005. Données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Cuivre et ses dérivés, DRC-02-25590-02DF54, 66 p.

- [38]: Toxicological Profile for Copper, ATSDR, 2004.
- [39]: IPCS INCHEM, Copper, Environmental Health Criteria EHC 200, International Programmer on Chemical Safety, WHO 1998
- [40]: Copper (II) chloride. In : Gestis-databank on hazardous substances. BGIA, 2012.
- [41]: Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed. Vol. 25. New-York, John ; Wiley and sons; 1998: 789-853.
- [42]: The Merck Index. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals.12th ed. Whitehouse Station: Merck and Co; 1996.
- [43]: M. Jakubovski, Zinc and Cadmium. Patty's toxicology.5th ed. Vol. 2.NewYork; 2001: 253 - 325.
- [44] : Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits Chimiques (minéraux et organiques). Métaux et matériaux, 7<sup>e</sup>éd. Paris, École normale supérieure de Cachan et Union des physiciens, 1997 : 458 p.
- [45] : A. Desauay, « étude et modélisation de la biosorption des métaux par les bactéries. Application au transfert du cadmium et du zinc, seuls ou en mélange, par Escherichia coli et cupriavidus metallidurans en colonnes de sable d'Hostun ». Thèse doctorat, université de GRENOBLE. (2011) P45 et 46.
- [46]: G. K. Schweitzer and F.C. Clifford, Anal. Chim.Acta, 45, 57, 1969.
- [47]: M. Tanaka, N. Nakasuka and S. Sasane, J. Inorg. Nucl.Chem, 31, 2591, 1969
- [48]: J. L. Rocca, M. Porthault, Anal. Chim.Acta, 53, 55-62, 1971.
- [49]: T. Wang, Y. Nagaosa, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2, 273-290, 2003.
- [50]: S. Przeszlakowski, H. Wydra, Hydrometallurgy, 8, 49-64, 1982.
- [51]: G.P. Giganov, V.F. Travkin, A.A. Pushkov, V.V. Yakshin, V.V. Kravchenko, S.B.Kotukhov, V.P. Lanin, M.V. Loseva, Proceeding of International Solvent ExtractionConference, 3, 228-230, 1988.

- [52]: Z. Kolarik, R. Grimm, J. Inorg. Nucl.Chem, 38, 1721–1727, 1976.
- [53]: I. Van de Voorde, L. Pinoy, E. Courtijn, F. Verpoort, Hydrometallurgy, 78, 92-106, 2005
- [54]: K. Tait Brian, Solvent Extraction and Ion Exchange, 5, 799-809, 1992.
- [55]: M. Ito, T. Sato, K. Sato, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 1, 665-670, 1996.
- [56] : K. Inoue, B. Yoshinari, O. Tetsuji, T. Makoto, D. Kunihiko, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2, 237-254, 1986.
- [57] :B.A. Diantouba, Thèse Doctorat de l'U. L. P. Strasbourg, 1988.
- [58] : A. Tayeb, G. J. Goetz-Grandmont, J. P. Brunette, M. J. F. Leroy, Solvent Extr. Ion Extch, 8, 1, 1990.
- [59] : M.C. Ogwuegbu, N.C. Oforka, Hydrometallurgy, 34, 359-367, 1994.
- [60]: S Sazawal, RE Black and M Ramsan et al.; Effet of Zinc Supplementation on Mortality in aged 1-48 month: a community-based randomised placebo-controlled trial, lancet, (2007).
- [61]: M.F. Pangam; J. Buffle. J. membr.Sci. 147, (1998).
- [62]: Y.Hasegawa, T.Nakano, Y.Odori and Y.Ishikawa, Bull.Chem.Soc.Jpn.57, 8-11, (1984).
- [63] : T.S otobayachi, T. Suzuki, S. Tanouchi, Chem. Lett., 585, (1976)
- [64] : L. Mitiche. Extraction et transport des ions Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par membrane Liquide supportée (MLS) et par membrane polymère plastifiée(MPP) contenant la 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (HPBI).Thèse de Doctorat (2010) Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (Algérie)