

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم: الكيمياء الصناعية

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

Option : Génie Chimique

**Etude thermodynamique d'extraction liquide-liquide de  
Cu(II) par l'acide octanoïque**

Présentée par :

**FORTAS FATIHA**

**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**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
مَنْ كَانَ عَدُوًّا لِلَّهِ فَاجْتَنِبْهُ  
فَإِنَّ اللَّهَ يَجْعَلُ لِكُلِّ فِتْنَةٍ  
شُرَكَاءَ لَهُمْ

# Remerciements

Nous remerciant tout d'abord ALLAH tout puissant de la force et l'aide qui nous avons donné pour réaliser ce modeste travail .

J'exprime mes profonds remerciements à mon encadreur, AIDI AMEL qui m'a donné l'honneur de diriger ce travail, sa précieuse aide, ses encouragements et pour avoir suivi et dirigé en toute modestie ce travail

ses conseils et pour sa patience et son encouragement à finir ce travail.

Nos vifs remerciements aux membres du jury qui ont bien accepté de juger notre travail.

Nous remercions aussi tous les responsables les personnels de notre département de génie des procédés, tous les participants à notre formation.

Enfin nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis et collègues, et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

# **DÉDICACE**

*Je dédie ce modeste travail à mon cher papa et  
maman pour tous ce qu'ils ont faits pour moi  
durant toute ma vie*

*Merci papa, merci maman.*

*A mes frère :Raafet ,Bilal.*

*A mes saeure Meriem ,Iman, Douaa*

*A ma famille*

*A tous mes amis surtout Sonia, Wafa, Dalal,  
lamis, Abir,Hayat ,Iman Siham,Ahlanqui m'ont  
accompagné le long de toutes les années d'études*

*A tous ceux qui m'ont bien aime, à ma promotion  
de science et technologie 2016*

*A tous ceux qui m'ont aidé et connu*

*de loinou de prés. **Fatiha***



## RESUME

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction de cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide octanoïque (AOC) dans le cyclohexane à 25°C.

L'extraction de cuivre(II) par l'acide octanoïque a été étudiée en fonction du pH, de la concentration de l'extractant, et de l'effet de la température.

- Effet de pH : l'extraction par l'acide octanoïque augmente avec l'élévation du pH du milieu aqueux .
- Effet de la concentration de l'extractant : L'extraction augmente avec la concentration de l'extractant.

La stœchiométrie des complexes organométalliques extraits pour cuivre (II) a été déterminée par la méthode des pentes.

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



Nous nous sommes intéressés par ailleurs à l'étude de l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du cuivre (II) dans le cyclohexane.

Cette étude a montré que l'extraction de ce métal augmente avec l'augmentation de la température.

Les paramètres thermodynamiques à savoir les enthalpies, les entropies et l'énergie libre d'extraction de métal ont été déterminés .

**Mots clés** : Extraction liquide-liquide, Acide octanoïque , Cuivre(II), Effet de la température .

# **SOMMAIRE**

## RESUME

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Général 1

### *CHAPITRE I*

#### *GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE DES METAUX*

I.1.GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE DES METAUX.....	2
I.1.1.Introduction.....	2
I.1.2.Les méthodes d'extraction.....	3
I.1.3.Procédés d'extraction.....	3
I.1.3.1.Extraction par simple contact .....	5
I.1.3.2. Extraction simple à contacts multiples .....	5
I.1.3.3. Extraction à contre-courant .....	6
I.1.4.Paramètres de l'extraction .....	7
I.1.4.1.Expression du partage .....	7
I.1.4.2. Efficacité d'une extraction .....	9
I.1.4.3.Facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ ) .....	9
I.1.5. Classification des différents systèmes d'extraction.....	10
I.1.5.1. Extraction par solvatation.....	10
I.1.5.2.Extraction par échange de cations.....	11

<b>I.1.5.3. Extraction par chélation .....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.5.4. Extraction par échange d'anions.....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.6.Choix d'un appareil d'extraction liquide- liquide .....</b>	<b>12</b>
<b>I.1.7.Hydrodynamique des colonnes d'extraction liquide-liquide</b>	<b>13</b>
<b>I.1.8. colonnes d'extraction liquide-liquide à garnissage .....</b>	<b>13</b>
<b>I.1.9.Effet de la nature des solvants et leur rôle.....</b>	<b>14</b>
<b>I.1.10. Economie des procédés d'extraction liquide- liquide .....</b>	<b>15</b>
<b>I.1.11. Applications industrielles de l'extraction liquide- liquide.....</b>	<b>16</b>
<b>I.1.11.1.Applications en chimie minérale .....</b>	<b>16</b>
<b>I .1.11.2. Applications en chimie organique.....</b>	<b>16</b>
<b>I.1.12. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide.....</b>	<b>17</b>
<b>I.1.12.1.Avantages.....</b>	<b>17</b>
<b>I.1.12.2. Inconvénients et solutions .....</b>	<b>17</b>
<b>I.2.CLASSIFICATION AGENT EXTRACTANT.....</b>	<b>18</b>
<b>I.3.RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'EXTRACTION DES METAUX.....</b>	<b>21</b>

## **CHAPITRE II**

### ***L'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE DE CUIVRE(II) PAR AOC***

<b>II.1. PARTIE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>24</b>
<b>II.1.1. le cuivre .....</b>	<b>24</b>

<b>II.1.2. Acide octanoïque .....</b>	<b>24</b>
<b>II.1.3. Cyclohexane.....</b>	<b>25</b>
<b>II.1.4. Solutions et produits .....</b>	<b>25</b>
<b>II.1.5. Préparation des solutions.....</b>	<b>25</b>
<b>II.1.6. Techniques et appareillages utilisés.....</b>	<b>27</b>
<b>II.1.7. Extraction et procédure analytique.....</b>	<b>29</b>
<b>II.2. DISCUSSION DES RESULTATS.....</b>	<b>30</b>
<b>II.2.1. Extraction par l'acide octanoïque dans le cyclohexane .....</b>	<b>30</b>
<b>II.2.1.1. Effet du pH.....</b>	<b>30</b>
<b>II.2.1.2. Effet de la concentration de l'extractant .....</b>	<b>32</b>
<b>II.2.1.3. Effet de la température sur l'extraction de cuivre (II) .....</b>	<b>35</b>
<b>II.2.2. Paramètres thermodynamique d'extraction de cuivre (II).....</b>	<b>37</b>
<b><i>CONCLUSION GENERALE</i></b>	<b>40</b>
<b>REFERANCE BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>41</b>

# ***LISTE DES FIGURES***

# LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I

### GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

- Figure 1 :** Principe de l'extraction ; écoulements, phases et constituants. 4
- Figure 2 :** Schéma d'installation d'extraction à simple contact. 5
- Figure 3 :** Extraction simple à contacts multiples. 6
- Figure 4 :** Schéma de principe de l'extraction continue à contre-courant. 7
- Figure 5.** Colonne à garnissage.14
- Figure 6 :** Structure des anilinesalicylidènes substitués.20
- Figure 7:** Structure de la salicylidèneaniline (HSA). 23

## CHAPITRE II

### ETUDE L'EXTRACTION LIQUIDE –LIQUIDE DE CUIVRE (II) PAR L'ACIDE

#### OCTANOIQUE

- Figure 8 :**Formule semi – développée d'acide octanoïque . 24
- Figure 9:** UV / VIS spectrophotomètre lambda 25. 27
- Figure 10 :**pH-mètre PHS-3<sup>E</sup>. 28
- Figure 11 :** Agitateurmagnétique STIR CB161 . 28
- Figure 12 :** Montage de l'extraction liquide-liquide . 29

**Figure 13 :** Extraction de cuivre (II), milieu sulfate 0.33 M, par la acide octanoique dans le cyclohexane à T=25°C. 32

**Figure 14:** Extraction de cuivre (II), milieu sulfate 0.33 M, par acide octanoique dans le cyclohexane à pH constant. 34

**Figure 15:** Influence de la température sur l'extraction de cuivre (II), milieu sulfate 0.33M acide octanoique dans le cyclohexane  $[HL]_{2org} = 0.02M$ . 36

**Figure 16:** Influence de la température sur la constante d'extraction du cuivre (II) par la acide octanoique dans le cyclohexane. 38

# ***LISTE DES TABLEAUX***

# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE I

### GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

**Tableau 1:** Valeurs de la constante d'extraction(  $K_{ex}$  ) du cuivre(II) par l'acide oléique dans le toluène. 22

## CHAPITRE II

### ETUDE L'EXTRACTION LIQUIDE –LIQUIDE DE CUIVRE (II) PAR L'ACIDE OCTANOÏQUE

<b>Tableau 2:</b> Les propriétés physico-chimiques de cuivre .	2
<b>Tableau 3 :</b> Les propriétés physico-chimiques de acide octanoïque .	25
<b>Tableau 4 :</b> $[H L]= 2*10^{-2}M$ .	30
<b>Tableau 5:</b> $[H L]= 4*10^{-2}M$	31
<b>Tableau 6 :</b> $[H L]= 8*10^{-2}M$ .	31
<b>Tableau 7:</b> $pH= 5,4$ .	33
<b>Tableau 8:</b> $pH=$	5,6.
33	
<b>Tableau 9:</b> Effet de la température sur l'extraction du cuivre(II)à $[HL]_{2org} = 0.02M$ .	35
<b>Tableau 10:</b> Les valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du cuivre(II) par 0.02 M de ACO à différentes températures.	37
<b>Tableau 11:</b> Paramètres thermodynamiques d'extraction de cuivre (II).	39

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation et la purification d'une ou plusieurs espèces chimiques, elle est basée dans un premier temps sur le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase organique non miscible.

Cette opération, ordinaire dans l'industrie chimique, permet de séparer des produits ayant des températures d'ébullition très voisines (donc une distillation trop délicate) mais ayant des propriétés physico-chimiques différentes. Au laboratoire, c'est aussi une technique de purification très employée : dans une ampoule à décanter, les deux liquides séparent les solutés en fonction de leur solubilité dans chaque solvant.

L'extraction liquide-liquide s'est d'abord développée dans l'hydrométallurgie pour la récupération des métaux dans des solutions aqueuses puis a été généralisée :

- La séparation de composés ayant des températures d'ébullition voisines, d'azéotropes, de produits thermo-sensibles et de composés ayant un faible coefficient de volatilité re
- La concentration ou la purification de solutions diluées ;
- L'obtention de produits de haute pureté comme les sels d'uranium de qualité nucléaire ou les sels de terres rares pour l'électronique et l'optique.

Nous nous sommes spécifiquement intéressés à étude thermodynamique de extraction liquide -liquide de cuivre (II) par acide octanoïque .

Notre travail dans ce mémoire est partagé en deux chapitres :

- Le premier chapitre comprend des généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux.
- Le deuxième chapitre qui rapporte les résultats obtenus lors de l'étude de l'extraction liquide-liquide de cuivre (II) par la acide octanoïque et calcule les paramètres thermodynamique.

En fin, une conclusion générale viendra résumer les principaux résultats issus de ce travail

***CHAPITRE I***  
***GENERALITES SUR***  
***L'EXTRACTION***  
***LIQUIDE- LIQUIDE***  
***DES METAUX***

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

### **I.1.1.Introduction**

La séparation des constituants d'un mélange liquide par traitement avec un solvant le quel une ou plusieurs des composants désirés est préférentiellement soluble est connu comme extraction liquide –liquide.

Une opération qui est utilisé, par exemple dans traitement de liquide de goudron de houille et dans la production de combustibles de l'industrie nucléaire, et qui a été appliqué à la séparation d'hydrocarbures dans l'industrie pétrolière [1].

Donc extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases non miscibles, cette opération sont parmi les techniques les plus employées en laboratoire elle ont pour but de séparer des divers corps pur formant mélange pouvant être un composé organique ou une substance naturelle .initialement contenu dans une liquide ,vers une autre phase non miscible au premier milieu .

Elle consiste à extraire un composé d'une solution par transfert sélectif un second solvant liquide de masse volumique différente [2,3].

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 récupération ainsi le soluté intéressant [4].

### I.1.2. Les méthodes d'extraction

L'extraction liquide- liquide est mise en œuvre principalement en discontinu ou en continu.

- **En discontinu :**

La charge de solvant est mélangée à la charge de mélange à traiter après agitation, les deux phases sont décantées puis séparées .

- **En continu :**

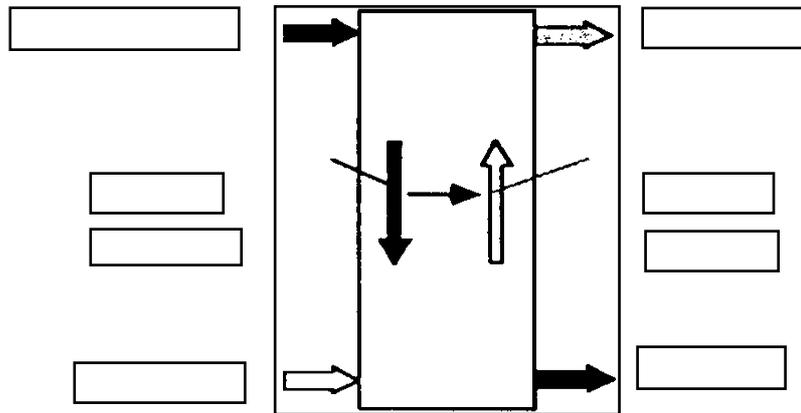
- à courant croisés : la phase a raffinat circule en continu dans une succession d'étages d'extraction .Le solvant est un traduit à chaque étage tandis que l'extrait en est évacué.
- à courant partielles : mélange et solvant sont introduits en continu tandis que raffinat et extrait sont évacués simultanément avec deux fonctionnements possibles : à ensemble dans l'installation tandis qu'à contre-courant, le mélange et le solvant et le mélange entrent par les extrémités opposées ; le raffinat sort par entre le mélange a raffinat. Le fonctionnement à co-courant est très peu utilisé. Pour le fonctionnement à contre –courant, on peut travailler avec ou sans reflux [5].

### I.1.3. Procédés d'extraction

La mise en contact parfaite d'un solvant S et charge C constituée par le soluté A le diluant B, donne deux phases liquides en équilibre. On appelle soluté, le constituant de la charge qui est le plus soluble dans le solvant .

- Extrait, la phase riche en solvant
- Raffinat, la phase pauvre en solvant [6].

Le principe de l'extraction liquide- liquide est schématisé comme suit (figure 1)



**Figure 1 :** Principe de l'extraction; écoulements, phases et constituants.

**Le bilan :**

$$(A + B) + S = [(A - a) + b + s] + [a + (B - b) + (S - s)]$$

Où :  $(A + B)$  est le mélange initial à séparer ;

$S$  le solvant ;

$[(A - a) + b + s]$  le raffinat ;

$[a + (B - b) + (S - s)]$  l'extrait.

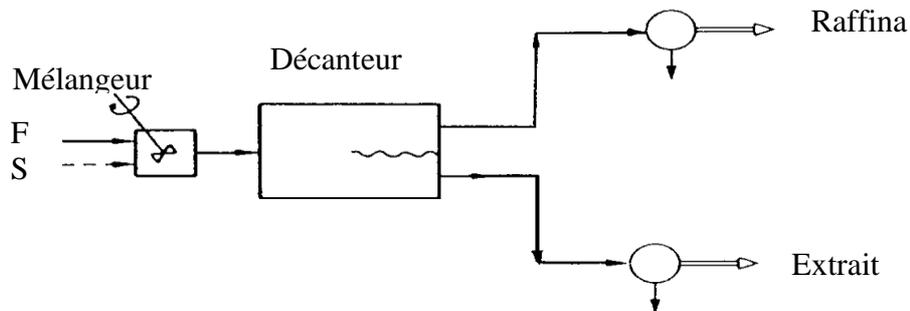
Soit un mélange homogène  $A + B$  mise en contact avec un solvant sélectif  $S$ , dans lequel  $A$  est peu soluble et  $B$  fortement soluble. Après mélange, il se forme deux couches : le raffinat qui contient le constituant  $A$  et des petites quantités de  $B$  et  $S$  (notées respectivement  $b$  et  $s$ ) et l'extrait formé par des petites quantités de constituant  $A$  et presque toute la quantité de  $B$  et de  $S$ . Après la décantation de deux couches non miscibles, on récupère le solvant.

L'extraction liquide-liquide comporte toujours la même suite d'opérations physiques de mise en contact et de séparation des phases. Ainsi, on peut opérer de plusieurs manières :

- Extraction par simple contact.
- Extraction par simple multiple.
- Extraction à contre-courant.

### I.1.3.1.Extraction par simple contact

Considérons le mélange homogène initial F (formé des constituants A et B) dans un on mélange intimement, pendant un temps suffisant, et on envoie le liquide dans un décanteur où les deux couches – raffinat et extrait se séparent d'après leur densité et sont recueillies séparément [7].



**Figure 2 :** Schéma d'installation d'extraction à simple contact.

### I.1.3.2. Extraction simple à contacts multiples :

Appelée aussi extraction par courants parallèles à étages multiples, ce procédé (Figure 3) traite chaque fois le raffinat provenant de l'extraction précédente avec du solvant frais. On obtient ainsi une série de raffinats  $R_1, R_2, \dots, R_n$  avec chaque fois une concentration décroissante en soluté. Chaque série d'opérations le solvant frais, correspond à une unité d'extraction. Plus le nombre d'unités est élevé, plus la séparation des constituants est avancée, mais avec un rendement diminué.

Les quantités de solvant peuvent être égales ou différentes, le meilleur dosage apparaissant à la suite d'essais expérimentaux.

Les extraits  $E_1, E_2, \dots, E_n$  sont regroupés et traités pour récupérer le solvant. ce type d'extraction est surtout utilisé pour purifier A par l'élimination de B, avec des concentrations de B dans le raffinat aussi petites que l'on souhaite si l'on utilise un nombre suffisant d'étages[7].

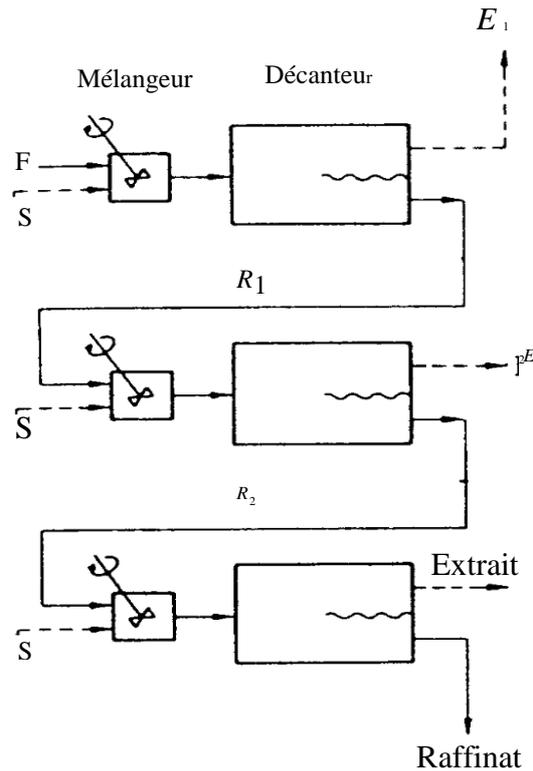


Figure 3 : Extraction simple à contacts multiples.

### I.1.3.3. Extraction à contre-courant :

L'utilisation optimale de la capacité d'extraction du solvant est obtenue par des dispositifs dont la conception met en contact les phases non miscibles qui circulent à contrecourant.

Par exemple pour un mélange donné et un débit de solvant fixé, le nombre d'étages nécessaires pour extraire le soluté est alors plus faible que lorsque l'on utilise le mode des courants croisés décrit précédemment.

Le schéma de fonctionnement (figure 4) montre que les courants du raffinat et de l'extrait s'écoulent d'étage en étage à contre-courant. La colonne d'extraction présentera une extrémité avec une forte concentration en soluté  $C$  (élevée) et l'autre extrémité à faible concentration.

Pour chaque plateau ( $i$ ) il faut distinguer les phases à l'équilibre (de même indice  $E_i$  et  $R_i$ ) qui quittent le plateau ( $i$ ), et celles qui se croisent (avec un indice d'écart  $E_{i+1}$  et  $R_i$ ) avant ou après le plateau ( $i$ ) [8].

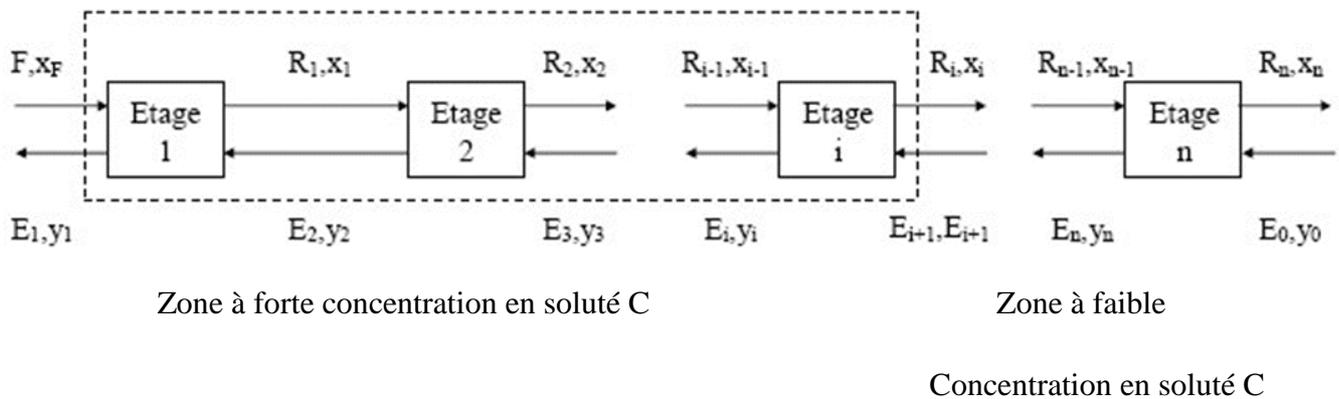


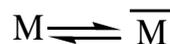
Figure 4 : Schéma de principe de l'extraction continue à contre-courant.

### I.1.4. Paramètres de l'extraction

#### I.1.4.1. Expression du partage

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

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



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique K:

$$K = \frac{a_{\overline{M}}}{a_M} \tag{1}$$

avec  $a_M$  et  $a_{\overline{M}}$ , respectivement les activités de M dans les phases aqueuse et organique.

L'activité chimique "a" est liée à la concentration [M] par la loi Nernst (dans l'échelle des molarités):

L'expression de l'activité de M devient alors:

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_o} \tag{2}$$

Avec

$\gamma_M$  : Coefficient d'activité de M.

[M] : Concentration molaire de M.

$C_o$ : Concentration de référence, qui par convention est égale à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'expression (1) devient alors :

$$K = \frac{[\bar{M}] \gamma_{\bar{M}}}{[M] \gamma_M}$$

Trois cas peuvent se présenter :

- 1) Les solutions sont très diluées ; concentrations très inférieures à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1.

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{a_{org}}{a_{aqu}} = \frac{C_{org}}{C_{aqu}}$$

L'expression de la constante d'équilibre devient alors :

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

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

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]} .cte$$

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

$$K' = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

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

Pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution  $D$ , qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément  $M$  dans chaque phase.

Si l'espèce métallique  $M$  n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre  $D$  est alors défini comme étant le coefficient de distribution, son expression est la suivante [9] :

$$D = \frac{[\overline{M}]}{[M]}$$

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

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

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

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

#### I.1.4.2. Efficacité d'une extraction

L'extraction liquide-liquide peut être exprimée par son efficacité ou le taux de métal extrait.

$$E\% = 100 \frac{C_{\overline{M}} V_{\overline{M}}}{C_{\overline{M}} V_{\overline{M}} + C_M V_M} = 100 \frac{D}{D + (V_M / V_{\overline{M}})}$$

L'efficacité E met en évidence le rapport des phases organique et aqueuse.

Quand les volumes des deux phases sont égaux ( $V_M = V_{\overline{M}}$ ).

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

#### I.1.4.3. Facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ )

Le facteur de séparation ( $\alpha_{MN}$ ) de deux éléments est défini comme le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions [10] :

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

$D_M$ : coefficient de distribution du constituant M.

$D_N$ : coefficient de distribution du constituant N.

### I.1.5. Classification des différents systèmes d'extraction

La classification est basé sur la nature des interaction entre les espèces métalliques extraites et les extractants. On distingue principalement quatre types d'extraction [11] :

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

#### I.1.5.1. Extraction par solvation

Un composé organique extractant est dit solvant s'il possède un atome (d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore) susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison de coordination avec certains atomes métalliques.

Un tel composé possède en général des propriétés extractives vis-à-vis des sels métalliques neutres.

Si on note E le composé organique extractant,  $M^{m+}$  cation métallique à extraire et  $X^-$  l'anion qui lui est associé en phase aqueuse, l'équilibre d'extraction s'écrit de la façon suivante:



Dont la constante d'extraction est:

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

Le coefficient de distribution du métal s'écrit:

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

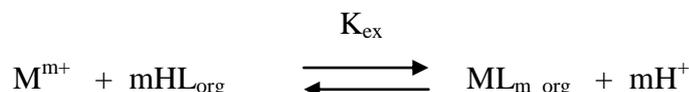
Donc :

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

L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre. L'extraction sera plus forte si la concentration en extractant E sera élevée.

### I.1.5.2. Extraction par échange de cations

L'extractant est un acide organique HL, doté d'une acidité suffisante. Il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres portons selon la réaction d'équilibre suivante:



De constante d'équilibre d'extraction:

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

Et de coefficient de distribution:

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

D'où la relation:

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

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

### I.1.5.3. Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique, ce qui neutralise ses charges. Le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination. La formation du complexe crée ainsi un cycle qui sera d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six liaisons.

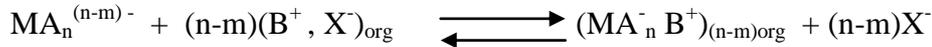
C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés, les hydroxy oximes et les hydroxy bases de Schiff.

### I.1.5.4. Extraction par échange d'anions

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



Les espèces anioniques formées ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique. L'équilibre d'extraction s'écrit :



Les extractants les plus courants sont les sels d'ammonium à haut poids moléculaire.

### I.1.6. Choix d'un appareil d'extraction liquide-liquide

L'appareillage utilisé pour l'extraction liquide-liquide peut être regroupé suivant trois catégories :

- Les colonnes d'extraction ;
- Les mélangeurs – décanteurs ;
- Les extracteurs centrifuges [5].

Subjectives, soit dans le meilleur des cas par des considérations fondées sur l'expérience acquise dans un atelier avec un type donné de contacteur.

La gamme d'application des extracteurs centrifuges porte sur des charges modérées, quand des temps de séjour courts sont nécessaires ou quand l'espace disponible est réduit, pour des systèmes liquide-liquide présentant une tendance à émulsification ou une faible différence de densité. Ils ne conviennent pas pour des fortes charges en solides et pour des systèmes où le transfert de matière est contrôlé par une réaction homogène lente. De plus, ce n'est pas une solution très économique.

Les mélangeurs-décanteurs sont sans nul doute la meilleure solution quand un grand nombre d'étages et/ou des charges et des temps de séjour importants sont requis. Ils ne conviennent pas pour des systèmes qui tendent à émulsifier. Leur conception ne leur permet pas d'ajuster leur fonctionnement de façon à s'affranchir de tous problèmes imprévus.

#### ➤ Capacité

La plus petite gamme de capacité retenue ( $< 0,25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) correspond à une faible valeur de  $U_d/U_c$  a pour effet de réduire le taux de pond à des colonnes de 100 mm de diamètre au plus, ce qui est la taille typique des appareils pilotes de laboratoire.

Chaque incrément correspond à un facteur d'échelle de 10 et on considère les capacités pouvant atteindre  $250 \text{ m}^3$ . Cette gamme suffit à englober la majorité des procédés connus de

l'industrie chimique ou pétrolière, bien que des unités de plus forte capacité aient été utilisées, notamment pour l'extraction du cuivre à partir de solutions diluées [12].

### **I.1.7. Hydrodynamique des colonnes d'extraction liquide-liquide**

Lorsque le contact entre les deux phases sont réalisé dans un contacteur ou une colonne, les paramètres hydrodynamiques et les caractéristiques de l'appareil auront une Influence directe sur le transfert de matière, et doivent par conséquent être pris en considération lors de l'estimation des coefficients de transfert.

- Taille des gouttes.
- Vitesse de glissement.
- Rétention de la phase dispersée.
- Air inter faciale.
- La dispersion [13].

### **I.1.8. colonnes d'extraction liquide-liquide à garnissage**

Le type de colonnes considéré est celui à garnissages et par conséquent, il est peut être utile de les décrire plus en détail. L'utilisation des éléments solides appelés garnissages, remplissages ou 'packing', 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 5) montre schématiquement ce type de colonne avec les différents courants :

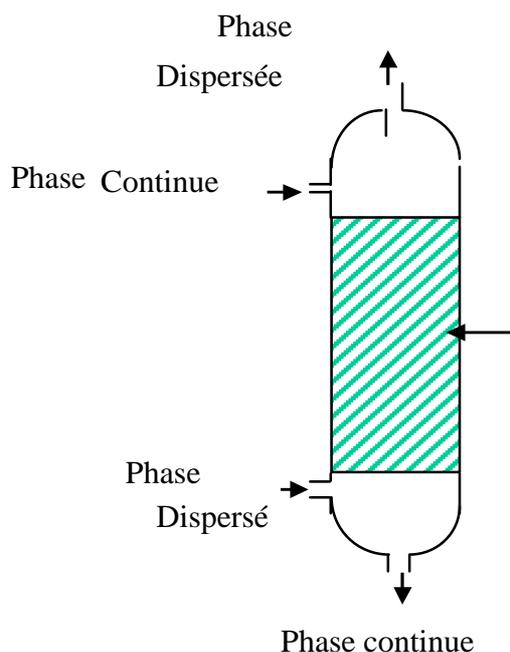


Figure 5. Colonne à garnissage.

### I.1.9. Effet de la nature des solvants et leur rôle

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

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

- La densité éloignée de celle de la phase aqueuse, La faible viscosité,
- La tension interraciale avec l'eau suffisamment élevée pour faciliter la décantation,
- La faible volatilité,

Le point éclair élevé [14].

Bien évidemment, la structure de solvant organique utilisé joue un rôle et a un effet important sur le bon pouvoir solvant vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits d'une part et sur le coefficient de distribution d'autre part. c'est ainsi que  $K_d$  augmente pour les solvants organiques :

- Qui ont plus de groupements méthylénique ( $-\text{CH}_2$ ).

- Qui ont moins d'hétéroatomes (O, N).
- Qui sont plus saturés (> insaturés).
- Qui sont plus linéaires (> ramifiés).

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés.

Souvent, des critères d'ordre économique et technique entrent en jeu dans le choix [14].

### **I.1.10. Economie des procédés d'extraction liquide-liquide**

La conception d'une unité passe par des choix concernant la phase d'alimentation, la phase solvant, les contacteurs liquide-liquide, les conditions opératoires. De plus l'économie d'un procédé est influencée par les traitements subis en amont et en aval de l'unité d'extraction.

L'extraction liquide-liquide est une opération fondamentale à faible coût direct. Sa sensibilité à un grand nombre de facteurs n'en permet pas l'application sans une étude préalable d'optimisation. Les facteurs suivants sont favorables [15] :

- une forte concentration du soluté à extraire
  - le choix dans un mélange à séparer du soluté minoritaire (coût d'extraction d'une mole constant pour un système donné)
  - la récupération des sous-produits d'un autre procédé qui fournit des matières premières à bas prix (cas de l'uranium sud-africain extrait des résidus aurifères).

### **I.1.11. Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide**

#### **I.1.11.1. Applications en chimie minérale**

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

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

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

Au cours des années 1960, on a assisté à l'extension de cette technique à l'hydrométallurgie, favorisée par la mise au point d'un complexant spécifique du cuivre (chélate). Plus de 200 unités industrielles hydrométallurgies fonctionnent actuellement et réalisent la récupération, la séparation ou la purification des éléments suivants : antimoine, béryllium, chrome, cobalt, cuivre, fer, hafnium, gallium, indium, iridium, molybdène, nickel, niobium, platine, palladium, plutonium, uranium, vanadium, zinc et zirconium. En outre, plus d'une quarantaine de complexant sont commercialisés.

#### **I .1.11.2. Applications en chimie organique**

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).

-Séparation des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques (plus de 100 unités industrielles) ;

-Raffinage des huiles de graissage ;

- Séparation de l'acide acétique des acides obtenus par oxydation catalytique de coupes pétrolières ;
- Séparation des isomères du xylène ;
- Récupération des antibiotiques dans les liqueurs de fermentation ;
- production de vitamines ou d'alcaloïdes ;
- Traitement d'effluents : récupération de phénol ou de colorants azoïques par exemple [12].

### **I.1.12. Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide**

#### **I.1.12.1. Avantages**

L'extraction liquide liquide présente de nombreux avantages parmi lesquels Le coût : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs. Le matériel nécessaire à la mise en œuvre de ces techniques est du matériel de bas de laboratoire comme de la verrerie, des pipettes, une centrifugeuse et une hotte à solvants. La concentration des échantillons : l'utilisation de solvants organiques volatiles permet la concentration du soluté par évaporation du solvant. La purification : l'utilisation d'un solvant organique judicieusement choisi permet de solubiliser la substance d'intérêt et de laisser dans la matrice les molécules interférentes, permettant par exemple de limiter les effets de matrice (extinction ou facilitation d'ionisation) en chromatographie liquide.

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

#### **I.1.12.2. Inconvénients et solutions**

La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples : cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise d'essai qui épargne le solvant et est rendue possible par des outils de détection plus performants disponibles dans nos laboratoires [16].

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

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

méthodes de traitements d'échantillons devront être appliquées comme la précipitation ou la SPE. Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables. Ces modes opératoires demandent une certaine technicité qui ne s'acquière qu'au bout de quelques mois. L'automatisation est possible néanmoins par l'emploi de cartouche d'extraction liquide- liquide sur support solide et quelques robots (capables d'effectuer ces manœuvres apparaissent sur le marché. Ces derniers demandant cependant un investissement supplémentaire en matériel [16].

## I.2.CLASSIFICATION AGENT EXTRACTANT

Il existe plusieurs systèmes de classification des agents extractants dont le plus important de base sur leur mécanisme d'action dans l'extraction des métaux.

Les extractants les plus connus peuvent être classés comme suit [17.18] :

- **Les extractants acides** : comme les acides mono – et dialkylphosphoric, les acides phosphonique et phosphinique, tel que : les acides mono – et di – (2-ethyle hexyl) phosphorique, l'acide di (p-octhyl hexyl) phosphorique et l'acide mono (2-ethyl hexyl) phosphonique et l'acide di (2, 4,4-trimethyl pentyl) phosphonique et l'acide di (2-ethyle hexyl) phosphinique.
- **Les extractants basiques** : on cite : les amines primaires, secondaires et tertiaires et les sels ammonium quaternaires, tel que : la di((tridécyl) amine, la di(isotridécyl) amine, la tri(octyl) amine et la tri(isooctyl) amine et le chlorure de tri(octyl méthyl) ammonium.
- **Les extractants par solvation** : parmi ces agent extractants on cite : les trialkylphosphates, tel que : le di-n-butylbutylphosphanate et les oxydes de tri-alkylphosphonique (exemple : oxyde de tri-n-octyl phosphine).
- **Les extractants par chélation** : on cite les oximes, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Shiff.

Les agents extractants différent par leurs mécanismes d'action dans l'extraction liquide-liquide des métaux par d'autres caractérisations par les quelles les bons agents extractants se distinguent et pour lesquelles ils sont généralement utilisés à l'échelles industrielles, ces caractéristiques sont :

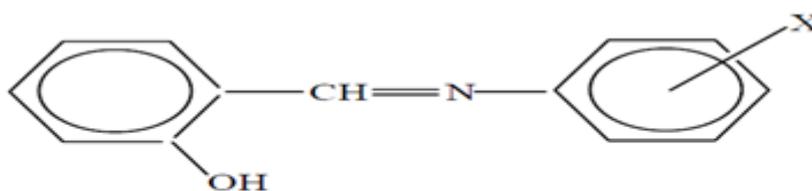
- Un faible prix de revient.
- Une très faible solubilité dans les phases aqueuses.

- Une très forte solubilité dans les diluants couramment utilisés.
- Une bonne stabilité chimique pour une réutilisation dans plusieurs cycles d'extraction.
- Formation d'émulsion instable avec les phases aqueuses.
- Un fort pouvoir d'extraction.
- Doit permettre une réextraction facile.
- Etre inflammable, non volatile et non toxique.
- Avoir une bonne cinétique d'extraction.

Enseigner le processus d'extraction liquide-liquide par des métaux par les bases de schiff ainsi que par les acides organophosphorés et les acides carboxyliques, décrites dans la littérature.

➤ **Les extractants bases de schiff**

les base de Schiff, nommé d'après Hugo Schiff, sont des composés comportant une double liaison "C=N" avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle, et pas un hydrogène, ce sont donc les imines secondaires. Les ligands types bases de Schiff et leurs complexes représentent une classe importante de chélatants dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts conséquents ont été déployés pour systématiser les méthodes synthétiques pour l'obtention de ces composés. Cette catégorie de composés a été une sorte de modèles pour les ligands porphyrines et leurs complexes de métaux de transition qui ont suscité pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs et ce, en se basant sur leur importance sur le plan biologique ainsi que sur le plan industriel étant donné que ces structures dérivent systématiquement des produits présents dans les systèmes vivants notamment dans le foie qui constitue le siège de nombreuses réactions d'oxydation au moyen des cytochromes [19].



**Figure 6 :** Structure des anilinesalicylidènes substituée.

### ➤ Les extractants organophosphorés

Les organophosphorés sont les extractants sélectifs de métaux à l'échelle industrielle qui connaissent aujourd'hui un développement spectaculaire . Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent à la fois comme échangeur cationique (cas des extractants acides), et comme extractants neutres ou Solvantant [19].

Il existe deux classes des acides organophosphorés, les acides organophosphorés soufrés et oxygénés.

#### ▪ Acides organophosphorés soufrés

L'introduction d'un atome de soufre, peuvent permettre des améliorations au niveau de l'extraction.

Les composés les plus courants sont les di-2,4,4-tri-méthylpentyl monothiophosphinique (Cyanex 302) et di-(2,4,4-tri-méthylpentyl) thiophosphinique (Cyanex 301).

#### ▪ Acides organophosphorés oxygénés

Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement  $\text{POH}(=\text{O})$ . Ce sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très utilisés en extraction liquide-liquide.

Ces extractants sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvataion, en effet l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre une liaison solvatante. [20].

### ➤ Les extractants acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont des composés organique renfermant dans leur molécule le groupe caractéristique (-COOH) appelé groupe carboxyle. Ils sont caractérisés par leur capacité pour former des sels avec certain nombre de métaux, incluant les alcalins et les alcalino-terreux .La fonction acide carboxylique est fortement polaire et est à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène. Ceci permet la création de ponts hydrogène par exemple avec un solvant polaire comme l'eau, l'alcool, et d'autres acides carboxyliques.

De par cette propriété les acides carboxyliques de petite taille (jusqu'à l'acide butanoïque) sont complètement solubles dans l'eau. Les molécules d'acides sont aussi capables de former des dimères stables par pont hydrogène, ce qui permet d'expliquer pourquoi leur température d'ébullition est plus élevée que celle des alcools correspondants [19].

## I.3.RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'EXTRACTION DES METAUX

L'extraction des composés aux différentes températures a été probablement étudiée pour la première fois par Dyre et Schweitzer , qui ont suivi l'extraction du dithizonate argenté. Ils ont constaté que la constante d'extraction diminue avec l'augmentation de la température.

L'effet de la température sur l'extraction du Cu(II) par l'acide oléique dans le toluène à la températures 283, 293, 303, et 323 K a été étudié par O. Fatibello-filho et coll en 1986 . A pH= 5 le pourcentage d'extraction  $\geq 99\%$  pour les quatre valeurs de température. La constante d'extraction ( $K_{ex}$ ) pour les différents valeurs de températures est donnée sous la forme:  $\ln K_{ext} = -2.46 + 4352.21 \left(-\frac{1}{T}\right)$ .

Les valeurs de la constante d'extraction ( $K_{ex}$ ) obtenues dans les différents valeurs de températures sont regroupées dans le tableau.

**Tableau 1:** Valeurs de la constante d'extraction(  $K_{ex}$  ) du cuivre(II) par l'acide oléique dans le toluène.

T/K	$-1/T(10^{-3} K^{-1})$	$K_{ext}/10^{-8}$
283	-3.53	$1.84 \pm 0.09$
293	-3.41	$3.32 \pm 0.17$
303	-3.30	$4.58 \pm 0.23$
313	-3.19	$6.96 \pm 0.35$
323	-3.09	$14.02 \pm 0.7$

En 2001, A. Buch a fait une étude thermodynamique sur l'extraction du nickel par la 2-ethylhexanal oxime seule ou mélangée avec de l'acide organophosphoré D2EHPA pour les différents milieux aqueux:  $NH_4NO_3$ ,  $NaNO_3$  ou  $NaCl$ .

En 2004, E. O. Otu et coll. ont étudiés l'extraction de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , et  $Ni^{2+}$  à partir du milieu aqueux d'acide nitrique par l'acide phosphorique mono-2-éthylhexyle ( $H_2MEHP$ ) dissous dans l'o-xylène. L'agrégation de l'extractant a été étudiée aussi en fonction de la température entre 25 et 60 °C. Ces auteurs ont montré que l'extraction de ces métaux est en fonction de la concentration de la acide nitrique du milieu aqueux, ainsi que la concentration de extractant  $H_2MEHP$  dans le milieu organique. Ils ont montré aussi que la température n'a aucun effet sur l'équilibre global de l'extraction (la stœchiométrie) de ces métaux par  $H_2MEHP$ .

Aidi et Bakat ont l'étude de l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du cuivre (II), cobalt(II) et nickel(II) dans le cyclohexane.

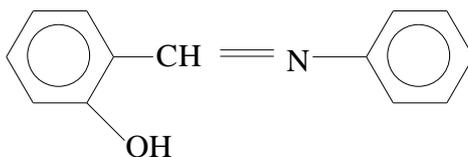
Les paramètres thermodynamiques à savoir les enthalpies, les entropies et les énergies libres d'extraction de chaque métal ont été déterminés.

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

En effet, dans notre travail on a choisi la salicylidèneaniline comme une nouvelle molécule extractante vis-à-vis d'ions métalliques de la première série de transition tels que le cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II). Les extractions seront réalisées à partir d'un milieu sulfate de force ionique = 1, dans différents solvants; le cyclohexane, le toluène et le chloroforme. la stœchiométrie des espèces organométalliques extraites sera établie par la méthode bi-

logarithmique des pentes et les constantes d'extraction seront déterminées. Les structures des complexes extraits seront ainsi étudiées par analyses spectroscopiques.

l'extraction des mêmes cations métalliques à différentes températures 10C°,20 C°,30 C°,40 C°et50 C°. Les constantes d'extraction à différentes températures ainsi que les paramètres thermodynamiques à savoir les enthalpies, les entropies et l'énergies libres d'extraction de chaque métal ont été déterminés [21].



**Figure 7:** Structure de la salicylidèneaniline (HSA).

***CHAPITRE II***  
***L'EXTRACTION***  
***LIQUIDE- LIQUIDE DE***  
***CUIVRE(II) PAR AOC***

## II.1. PARTIE EXPERIMENTAL

### II.1.1. le cuivre

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 [22].

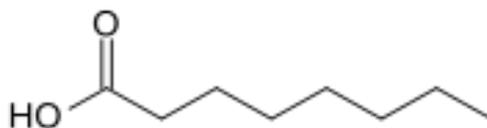
Les propriétés physico-chimiques de cuivre sont regroupées dans le tableau suivant :

❖ **Tableau 2:** Les propriétés physico-chimiques de cuivre :

Caractéristiques	Valeurs	Caractéristiques	Valeurs
Nombre atomique	29	Isotope	63 65
Masse atomique	63.546	Nombre de période	4
Electronégativité	1.9	Configuration Electronique	[Ar] $3d^{10} 4s^1$
Point de fusion	1084.62°C	Etat d'oxydation	+1 , +2 ,+3
Point d'ébullition	2562°C	Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation	745.49Kj/mol
Rayon atomique	1.291A°	Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation	1957.93 kj/mol
Etat physique	Solide	Enthalpie de fusion	13 Kj/mol

### II.1.2.Acide octanoïque

L'acide octanoïque ou acide caprylique est un acide gras saturé à chaîne linéaire comportant 8 atomes de carbone [23].



**Figure 8 :**Formule semi – développé d'acide octanoïque .

❖ **Tableau 3** : Les propriétés physico-chimiques de acide octanoïque ,

Densité	910 kg/m <sup>3</sup>
Formule	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire	144,21 g/mol
Point d'ébullition	237 °C

### II.1.3. Cyclohexane

Cyclohexane est un hydrocarbure alicyclique non éthylénique de la famille des (mono)cycloalcanes de formule brute C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. Le cyclohexane est utilisé comme solvant apolaire dans l'industrie chimique.

- Propriétés physico-chimiques de cyclohexane :

Le cyclohexane est un liquide incolore, d'odeur relativement agréable, insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants saturés cycliques ; le cyclohexane est chimiquement assez inerte, à l'image des paraffines. Il se dissocie en butadiène au-dessus de 700 °C [24].

### II.1.4. Solutions et produits

- ✓ Cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) : M=84.16g/mol.
- ✓ Sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) fournit par Fluka : M=142g/mol, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=0.33M.
- ✓ Sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>,6H<sub>2</sub>O) : M=142.06g/mol.
- ✓ Hydroxyl de sodium (NaOH) : M=40g/mol.
- ✓ Acide octanoïque (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>) : M=144.21 g/mol.

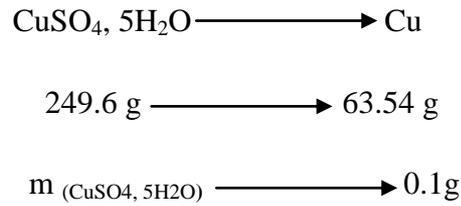
### II.1.5. Préparation des solutions

➤ Préparation d'une solution de concentration C = 100ppm de sulfate de cuivre de formule générale (CuSO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O) :

Calcul de la masse de nécessaire de (CuSO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O)

$$\begin{array}{l}
 1000 \text{ ppm} \longrightarrow 1 \text{ g/l} \\
 100 \text{ ppm} \longrightarrow C
 \end{array}$$

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



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

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

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

$$\mathbf{m(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}) = 0.196 \text{ g.}}$$

calcul de la masse nécessaire de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

On a:

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

$$C = 0.33 \text{ M}$$

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

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

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

$$\mathbf{m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 23.437 \text{ g}}$$

➤ Préparation d'une solution 0.2 M d'hydroxyde de sodium ( NaOH):

Calcul de la masse nécessaire de NaOH .

On a:

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

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

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

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

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

$$\mathbf{m(\text{NaOH}) = 0.8 \text{ g}}$$

Calcul de la masse nécessaire de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  On a:  $M = 142.04 \text{ g/mol}$

$$C = 0.33 \text{ M}$$

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

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

$$m = C * V * M$$

$$\text{Donc: } m = 0.33 * 0.1 * 142.04 = 4.687 \text{ g}$$

$$\mathbf{m (\text{Na}_2\text{SO}_4) = 4.687 \text{ g}}$$

➤ Préparations les solutions de l'acide octanoïque :

Calcul de la masse nécessaire de l'acide octanoïque

$$\text{On a: } M = 144.21 \text{ g/mol}$$

$$C = 1 \text{ M} \quad V = 100 \text{ ml}$$

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

Donc:

$$m_{(\text{AOC})} = 0.02 \times 0.1 \times 144.21$$

$$m_{(\text{AOC})} = 0.28842 \text{ g}$$

$$m_{(\text{AOC})} = 0.04 \times 0.1 \times 144.21$$

$$m_{(\text{AOC})} = 0.57684 \text{ g}$$

$$m_{(\text{AOC})} = 0.08 \times 0.1 \times 144.21$$

$$m_{(\text{AOC})} = 1.15368 \text{ g}$$

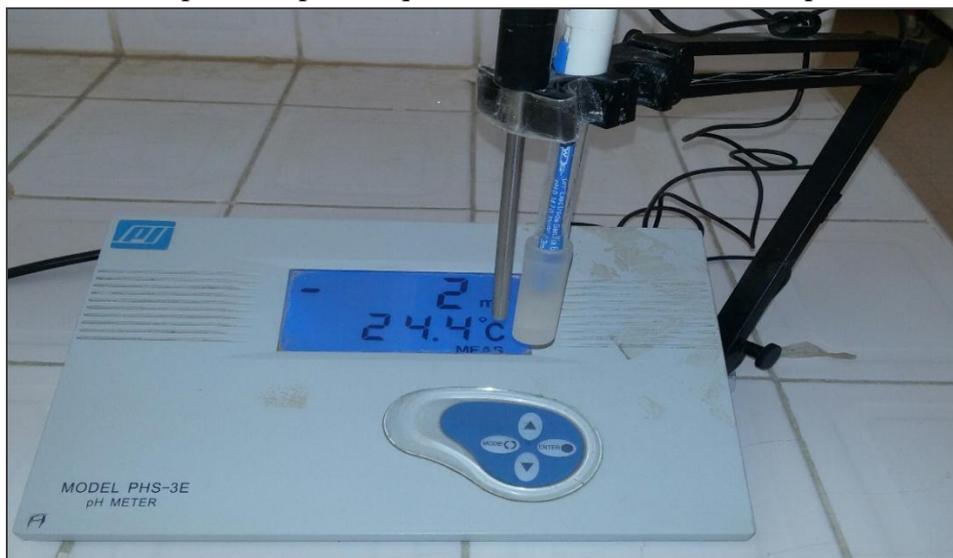
### II.1.6. Techniques et appareillages utilisés

- ✓ Spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre (**Figure 9**).



**Figure 9:** UV / VIS spectrophotomètre lambda 25.

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



**Figure 10 :** pH-mètre PHS-3<sup>E</sup>.

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



**Figure 11 :** Agitateur magnétique STIR CB161. .

### II.1.7. Extraction et procédure analytique

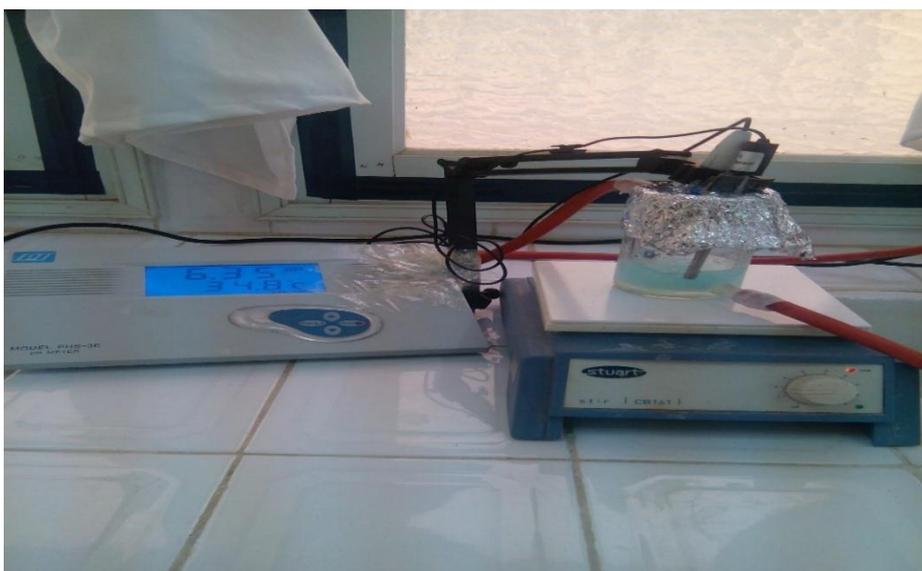
Dans une cellule à thermorégulée 25°C, 30ml de phase aqueuse contenant 100ppm du cuivre (II) et de force ionique  $\mu=1$  ( $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$ ) sont agités avec 30ml de solvant organique contenant 0.02 ,0.04, 0.08 M de AOC.

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  $\lambda_{\text{max}} = 810\text{nm}$ .

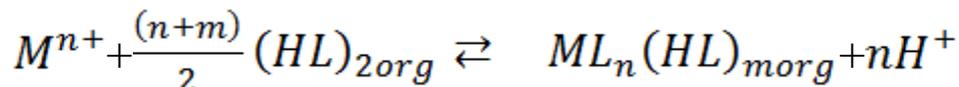
Le montage de la manipulation est présenté dans la (**figure 12**).



**Figure 12** : Montage de l'extraction liquide-liquide .

## II.2. DISCUSSION DES RESULTATS

L'extraction d'une espèce métallique  $M^{2+}$  par extractant  $HL_{org}$ , 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 défini par:

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

D'où :

$$\text{Log } D_M = \log k_{ex} + \frac{(n+m)}{2} \log [HL]_{2org} + n \text{ pH}$$

### II.2.1. Extraction par acide octanoïque dans le cyclohexane

#### 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 cyclohexane en milieu sulfate de force ionique égale à 1 a été réalisé par l'établissement des courbes  $\log D = f(\text{pH})$  à 25°C pour diverses concentration de (AOC) (**Figure 13**).

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux suivants:

❖ **Tableau 4** :  $[HL] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

<b>pH</b>	5,15	5,41	5,57	5,69	5,82	5,93
<b>Log D</b>	-0,92942	-0,44716	-0,04576	0,13830	0,33579	0,57403

❖ **Tableau 5:**  $[H L]= 4 \cdot 10^{-2} M$ 

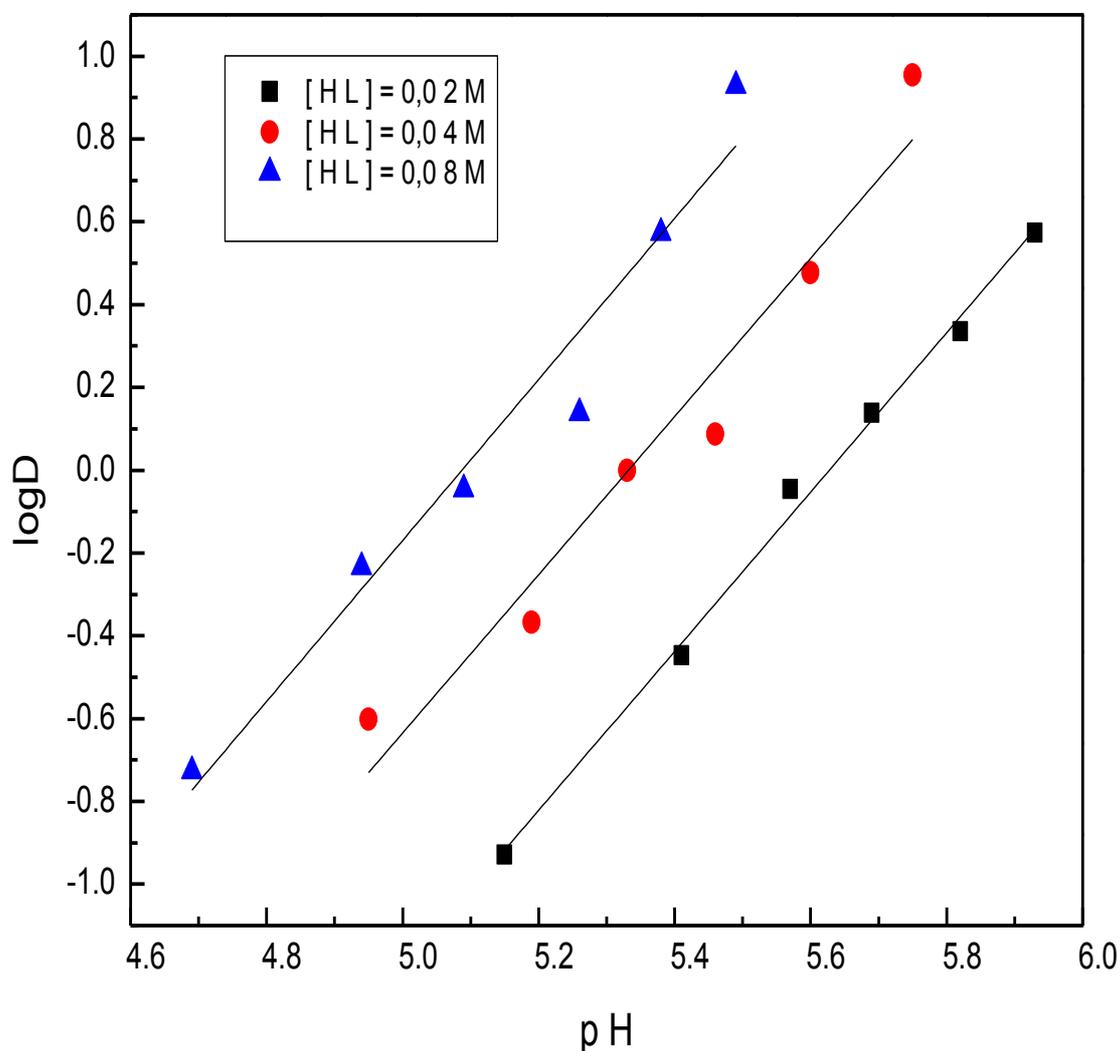
<b>pH</b>	4,95	5,19	5,33	5,46	5,60	5,75
<b>Log D</b>	-0,60206	-0,36798	0	0,08715	0,47712	0,95424

❖ **Tableau 6 :**  $[H L]= 8 \cdot 10^{-2} M$ .

<b>pH</b>	4,69	4,94	5,09	5,26	5,38	5,49
<b>Log D</b>	-0,72799	-0,23408	-0,04576	0,13830	0,57403	0,92942

On remarque que :

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



**Figure 13 :** Extraction de cuivre (II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le cyclohexane à  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

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

Sur la (figure 14), nous représentons les variations de  $\log D$  en fonction de  $\log[\text{HL}]_{\text{org}}$  à  $\text{pH}= 5.4$  et à  $\text{pH}= 5.6$  de l'extraction du cuivre (II) en milieu sulfate de force ionique unitaire par l'acide octanoïque dans le cyclohexane.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux suivants:

❖ **Tableau 7:** pH= 5,4.

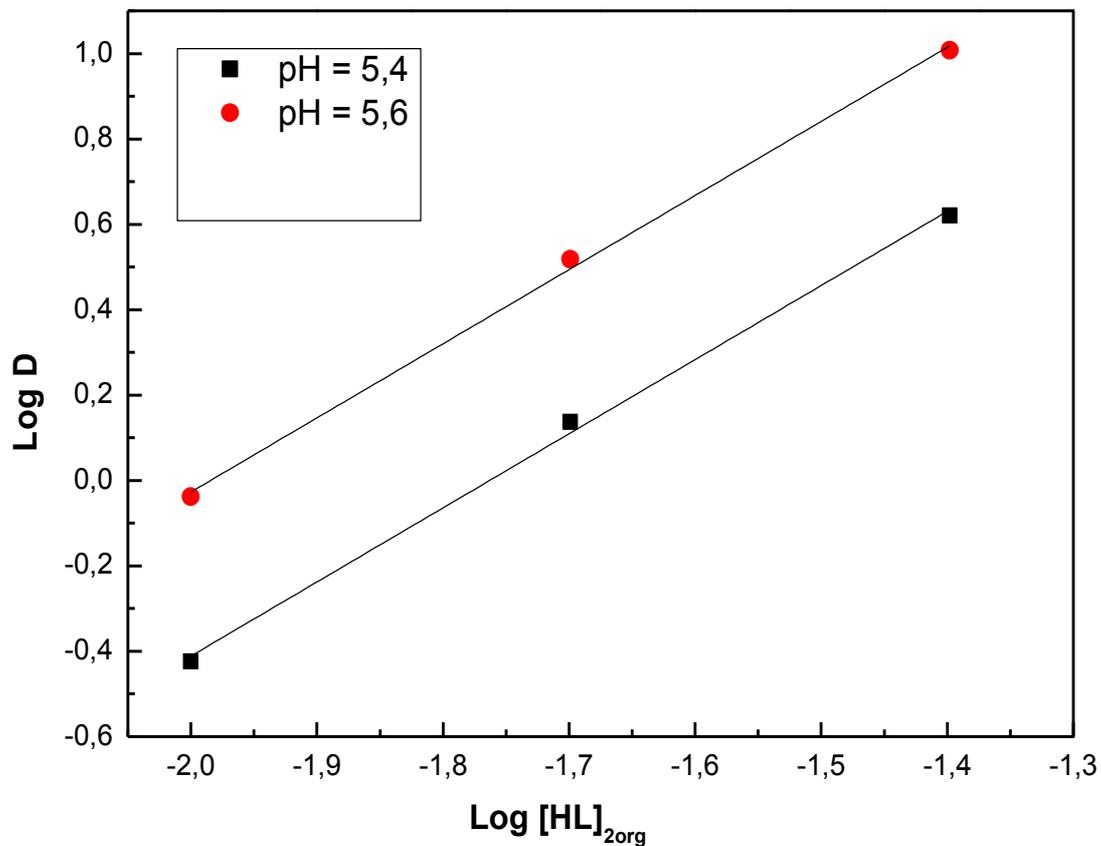
<b>[HL]</b>	0.02	0.04	0.08
<b>[HL]<sub>2org</sub></b>	0.01	0.02	0.04
<b>Log [HL]<sub>2org</sub></b>	-2	-1,6989	-1,3979
<b>Log D</b>	-0,424	0,137	0,621

❖ **Tableau 8:** pH= 5,6.

<b>[HL]</b>	0.02	0.04	0.08
<b>[HL]<sub>2org</sub></b>	0.01	0.02	0.04
<b>Log [HL]<sub>2org</sub></b>	-2	-1,6989	-1,3979
<b>Log D</b>	-0,038	0,518	1,007

Les courbes obtenues (figure 14) s'avèrent des droites de pente 2, ce qui confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :





**Figure 14:** Extraction de cuivre (II), milieu sulfate 0.33 M, par l'acide octanoïque dans le cyclohexane à pH constant.

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

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

Sur la (figure 15) nous représentons les variation de Log D = f(pH) à  $[HL]_{2org} = 0.02$  M du cuivre (II) à 15°C, 25°C, 35°C, 45°C et 55°C.

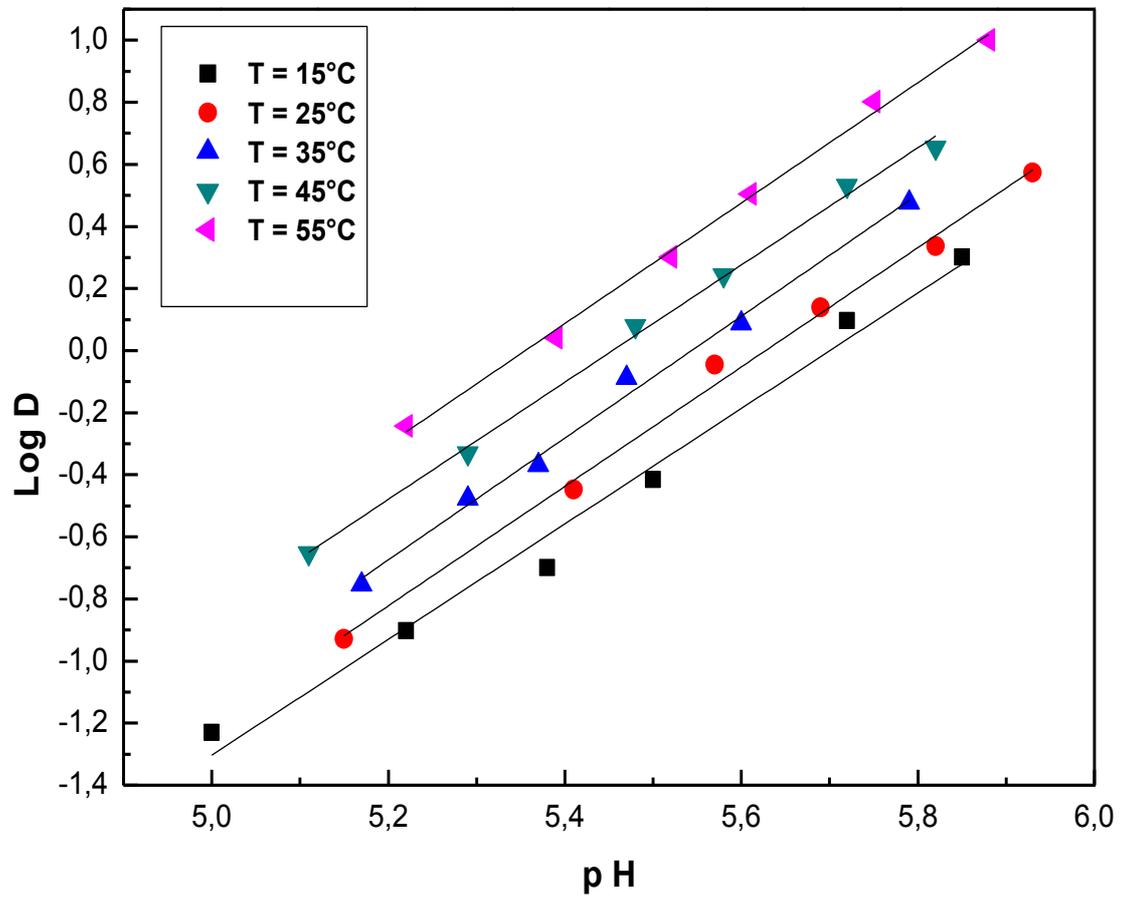
Les valeurs de Log D du cuivre (II) à différentes températures sont regroupées dans le tableau 9. suivant :

❖ **Tableau 9:** Effet de la température sur l'extraction du cuivre(II) à  $[HL]_{2org} = 0.02$  M.

<b>T=15°C</b>	<b>pH</b>	5	5,22	5,38	5,50	5,72	5,85
	<b>LogD</b>	-1,2304	-0,9030	-0,6989	-0,4149	0,0969	0,3010
<b>T=25°C</b>	<b>pH</b>	5,15	5,41	5,57	5,69	5,82	5,93
	<b>LogD</b>	-0,9294	-0,4471	-0,0457	0,1383	0,3357	0,5740
<b>T=35°C</b>	<b>pH</b>	5,17	5,29	5,37	5,47	5,60	5,79
	<b>LogD</b>	-0,7533	-0,4771	-0,3679	-0,0871	0,0871	0,4771
<b>T=45°C</b>	<b>pH</b>	5,11	5,29	5,48	5,58	5,72	5,82
	<b>LogD</b>	-0,6873	-0,3309	0,0791	0,2430	0,5314	0,6532
<b>T=55°C</b>	<b>pH</b>	5,22	5,39	5,52	5,61	5,75	5,88
	<b>LogD</b>	-0,2430	-0,0413	0,3010	0,5051	0,8016	1

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.



**Figure 15:** Influence de la température sur l'extraction de cuivre (II), milieu sulfate 0.33M par l'acide octanoïque dans le cyclohexane  $[HL]_{2org} = 0.02M$ .

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

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

Les valeurs de  $\log K_{ex}$  du cuivre (II) à différentes températures sont regroupées dans le tableau 10 suivant :

**Tableau 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	328
Log $K_{ex}$	-7,44247	-7,25237	-7,09186	-6,91286	-6,72255

On remarque que :

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

### II.2.2. Paramètres thermodynamique 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:

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

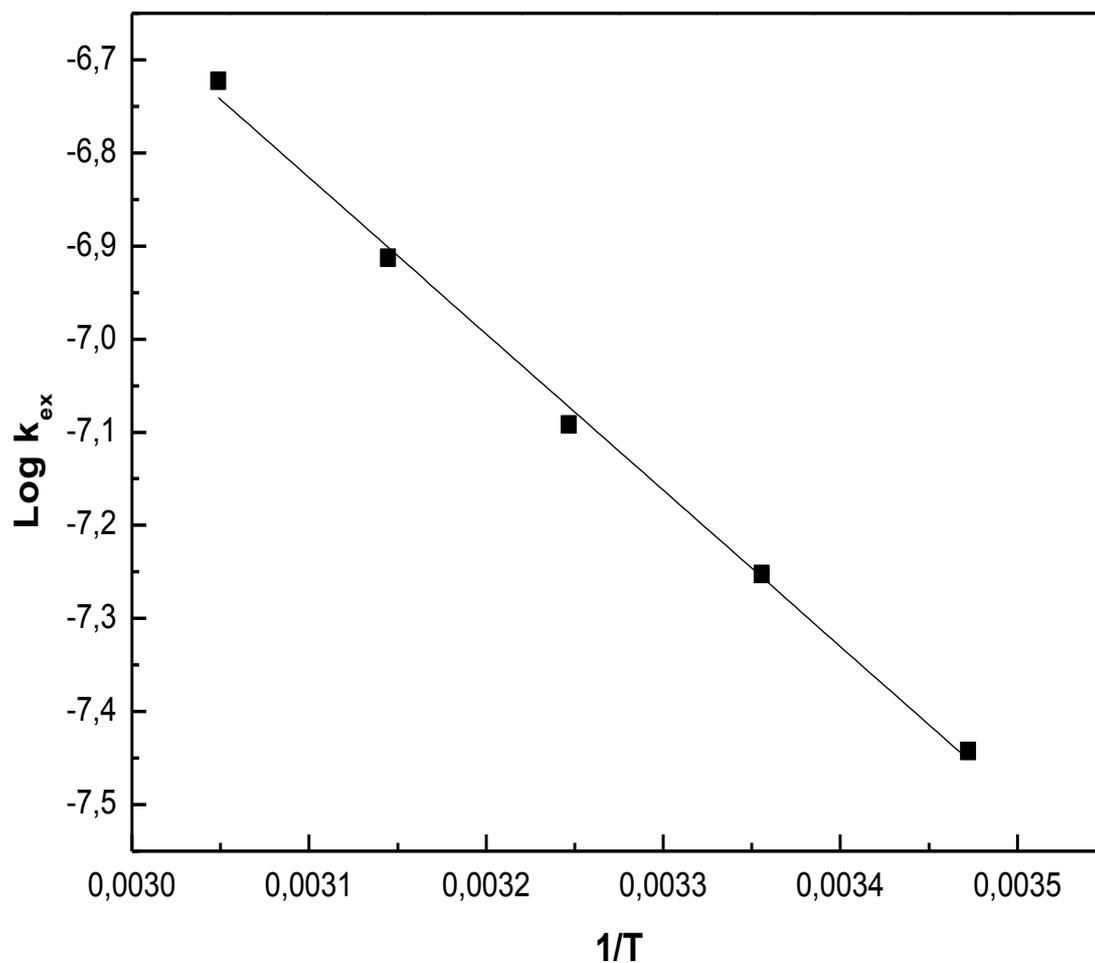
$\Delta S^{\circ}$ : Entropie d'extraction du métal.

$\Delta H^{\circ}$ : 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  $\log K_{\text{ex}}$  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  $\log K_{\text{ex}}$  donne  $\frac{\Delta S^\circ}{2.303R}$  (Figure 16)



**Figure 16:** Influence de la température sur la constante d'extraction du cuivre (II) par la acide octanoïque dans le cyclohexane.

On trouve que :

$$-\frac{DH^\circ}{2,303R} = -1678,89109 \quad \text{et} \quad \frac{DS^\circ}{2,303R} = -1,62195$$

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  $\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{\text{ex}}$  sont indiqués dans le tableau 11 suivant :

**Tableau 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> )
32,145	-32,055	41,779

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

***CONCLUSION***  
***GENERALE***

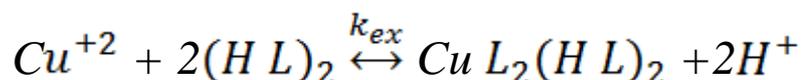
## CONCLUSION GENERALE

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

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

- Effet du pH: l'extraction par l'acide octanoïque augmente avec l'élévation du pH du milieu aqueux.
- Concentration en extractant: l'efficacité d'extraction augmente avec l'élévation de la concentration en acide octanoïque.
- La stœchiométrie de l'espèce organométallique extraite a été déterminée par la méthode des pentes.

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



- L'extraction augmente avec l'augmentation de la température.
- On peut conclure aussi que le processus d'extraction de cuivre (II) par l'acide octanoïque est endothermique, et n'est pas spontanée.

En fait, l'étude de l'extraction du cuivre (II) avec l'acide octanoïque a permis à ce dernier d'établir un caractère chélate, échangeur de cations et agissant par le doublet libre de leur atome d'oxygène.

Enfin, le travail réalisé dans ce mémoire nous a permis de défricher relativement le comportement ainsi que le mode d'extraction d'acide octanoïque.

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

## REFERANCE BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Coulson and Richardson, Chemical engineering, Particle Technology and Séparation Prouesses ,volume 2 fifth edition , (2002) .
- [2] H. Said Abdelkader , thèse de magister simulation du rendement et du coefficient de distribution on dans une extraction liquide –liquide, juillet (2007).
- [3] H, Fauduelt , principe fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique, aspect théoriques et pratiques, 2 édition, Lavoisier paris, (2012).
- [4] D. Della Siham, thèse magister, extraction et séparation des acides lactique et tartique par solvants – diluants, Chleff (2009).
- [5] D. Ronze, Introduction au génie des procédés, Lavoisier paris, (2008).
- [6] A. Giraud, raffinage et génie chimique, tom I, 2 édition paris (1972).
- [7] E .coller, aide-mémoire, génie chimique, 3 édition, paris (2002).
- [8] D. Morvan., Cours de opérations unitaires, In site de ' The chemical engineers ' Ressource page. [En ligne] <http://www.cheresources.com/pinchtech3.html>. (Page consultée le10 octobre (2007)).
- [9] M.A. Buch, Thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris 6, (2001).
- [10] Halli née iadaden Saloua, thèse de magister, (2010).
- [11] Y. Marcus, A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, New York, (1969).
- [12] J. leybros, chimie *Organique et Minérale* ,J2766, ES.
- [13] N.OUTIL, thèse Doctorat, Etude expirimentale et moelisation d'une colonne d'extraction a garnissae, (2008).
- [14] George E. Keller, Procédés de séparation. Techniques, sélection, dimensionnement, juin (2001).
- [15] <http://fr.wikipedia.org/wiki/extraction-liquide-liquide>.
- [16] [www.ata-journal.org](http://www.ata-journal.org) (Ann Toxicol Anal. 2010).

- [17] Y. Marcus, Z. Kollarik, J. *Inorg. Nucl.Chem*, 38, 1069-1073, (1973).
- [18] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, *Solvent Extraction, Vol.2. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, p.167, (1979).*
- [19] Adjel fatima, thèse de doctorat, Association de divers agents de synergie à l'acide caprique dans l'extraction des métaux de transition,Biskra,(2014).
- [20] K. T Biffen, F.M.,and snell.F.D. *Ind. Chem.Anal.Ed.*6,169(1960).
- [21] A . Aidi ,these de doctorat, Etude Thermodynamique de L'extraction des Métaux de Transition par la Salicylidèneaniline. Biskra ,(2013).
- [22] Fatima Ghebghoub,thèse de doctorat , Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt (II) et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique Biskra (2012).
- [23] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_octanoïque](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_octanoïque).
- [24] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Cyclohexane>.