

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie industrielle
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat LMD en : Chimie Industrielle
Option : Génie des Procédés et Environnement

**Effet du Solvant sur L'extraction Liquide-Liquide du
Cuivre(II) et du Chrome(III) par L'acide Laurique
et La Salicylidèneaniline**

Présentée par :

AMEL GUERDOUH

Soutenue publiquement le **09/05/2017**

Devant le jury composé de :

Mr. OMARI Mahmoud	Professeur	Président	Université de Biskra
Mr. BARKAT Djamel	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Mr. LANEZ Touhami	Professeur	Examineur	Université d'El Oued
Mr. LAHRACH Mokhtar	Professeur	Examineur	Université de Djelfa
Mr. DJEKHABA Salim	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Biskra

Remerciements

*D'abord je remercie le bon **DIEU** qui dans sa miséricorde nous a donné santé, courage, volonté et beaucoup de force pour que nous puissions mener à bien ce modeste travail.*

*Tous le respect et les mots de remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **D. Barkat**, chef d'équipe du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra, pour son soutien, sa gentillesse, ses aides, ses conseils directifs et sa disponibilité durant la réalisation de ce travail.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur **M. Omari**, Professeur et directeur du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis très honorée de la présence de Monsieur **T. Lanez**, Professeur à l'université d'El-oued, et je le remercie d'avoir bien voulu accepter de participer à ce jury et de juger ce travail malgré ses nombreuses occupations.*

*Mes plus vifs remerciements à Monsieur **M. Lahrach**, Professeur à l'université de Djelfa, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail*

*J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur **S. Djekhaba**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger ce travail et participer à ce jury de thèse.*

En fin, J'adresse aussi mes remerciements aux mes collègues de laboratoire de recherche et tous les personnels responsables du département de chimie industrielle, ainsi à tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

*A ma fleur de mes espérances, la source de la tendresse à la plus belle personne : à **ma mère**, je te dis que tu resteras toujours la plus adorable dans ma vie.*

*A celui qui m'a donné l'espoir et le courage nécessaire pendant mon long trajet d'étude, à **mon cher père**, je vous estime fort ainsi que je vous aime.*

*A mes chers frères et surtout le plus cher de mon cœur **Mohamed Nadjib Guerdouh***

A mes chères sœurs

A ma grande chère mère

A mes chers petits neveux et nièces

Mohamed Anass, Abd Elghafour Goura et Maram Elrahmane

A toute ma famille

*A mes amis de toujours **souad bouti , ahlem laala, hanane tahri, sara dib, amel hebache, nousayba tayab, imane khelaifi, safa, sabah, amina ourabi, mebarka, zahra dahane, hanane side, sabrine azzi ,imane, sara ben tayab, fatima dib, soumia chahab**, et tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de mes études.*

RÉSUMÉ

Ce travail porte sur l'étude de l'influence du solvant sur l'extraction du cuivre(II) et du chrome(III) en milieu nitrate par l'acide laurique et la salicylidèneaniline. Différents solvants non polaires et polaires ont été employés pour évaluer l'efficacité d'extraction des métaux utilisés et déterminer la stœchiométrie des complexes extraits dans la phase organique.

Les complexes organométalliques du cuivre(II) extraits par l'acide laurique sont de type $\text{CuL}_2\text{2HL}$ et CuL_2 dans les solvants non polaires et polaires respectivement. Le complexe organométallique du cuivre(II) extrait par la salicylidèneaniline est de type CuL_2 dans le cyclohexane, le toluène, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone. Dans le dichlorométhane et le chloroforme, deux types de complexes ont été extraits qui ont pour stœchiométries CuL_2 et CuL_2HL . L'efficacité d'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate par l'acide laurique et la salicylidèneaniline a diminuée selon l'ordre suivant:

Cyclohexane > dichlorométhane > toluène ~ chloroforme > 1-octanol > méthylisobutylcétone.

Les complexes organométalliques du chrome(III) extraits par l'acide laurique sont de type $\text{Cr(OH)}\text{L}_2\text{.2HL}$ et $\text{Cr(OH)}\text{L}_2$ dans les solvants non polaires et polaires respectivement. L'efficacité d'extraction du chrome(III) en milieu nitrate par l'acide laurique a diminuée selon l'ordre suivant :

Cyclohexane > dichlorométhane > chloroforme > toluène > 1-octanol > méthylisobutylcétone.

Le calcul de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) montre que le processus d'extraction du cuivre(II) et du chrome(III) en milieu nitrate n'est pas spontané dans tous les solvants étudiés. La salicylidèneaniline n'a pas le pouvoir d'extraire le chrome (III) en milieu nitrate dans différents solvants non polaires et polaires.

Mots-clés : Coefficient de distribution ; Base de Schiff ; Acide laurique ; Cuivre(II) ; Chrome(III) ; Extraction par solvant.

ABSTRACT

In the present work, the effect of solvent on the extraction of copper(II) and chromium(III) from nitrate medium with lauric acid and salicylideneaniline has been studied. Different solvents nonpolar and polar have been used to evaluate the extraction capacity of extractants toward metals and to determine the stoichiometry of extracted species.

The stoichiometries of the extracted species of copper(II) with lauric acid have been found $\text{CuL}_2\text{2HL}$ and CuL_2 in nonpolar and polar solvents respectively. The stoichiometry of the extracted species of copper(II) with salicylideneaniline has been found CuL_2 in cyclohexane, toluene, 1-octanol or isobutylmethylketone, and CuL_2 with $\text{CuL}_2\text{2HL}$ in dichloromethane or chloroform. The efficiency of the extraction of copper(II) from nitrate medium with lauric acid and salicylideneaniline decreases in the following order:

Cyclohexane > dichloromethane > toluene~ chloroform > 1-octanol > methylisobutylketone.

The stoichiometries of the extracted species of chromium(III) with lauric acid have been found $\text{Cr(OH)L}_2\text{2HL}$ and Cr(OH)L_2 in nonpolar and polar solvents respectively. The efficiency of the extraction chromium(III) from nitrate medium with lauric acid decreases in the following order:

Cyclohexane > dichloromethane > chloroform > toluene > 1-octanol > méthylisobutylcétone.

The calculation of free energy (ΔG°) indicated that the extraction process of copper(II) and chromium(III) didn't occur spontaneously in all examined solvents. Salicylideneaniline doesn't extract chromium(III) from nitrate medium in various nonpolar and polar solvents.

Key-words: Distribution coefficient; Schiff bases; Lauric acid; Copper(II); Chromium(III); Solvent extraction.

ملخص

لقد قمنا في هذا العمل بدراسة تأثير المذيب علي استخلاص النحاس(II) و الكروم(III) من وسط النيترات باستعمال حمض اللوريك و سليسيلدان انيلين. لقد قمنا باستعمال عدة مذيبات غير قطبية و قطبية لتقييم نسبة الاستخلاص لكل معدن وتحديد المركبات المستخلصة في الطور العضوي.

المركبان المستخلصان للنحاس(II) باستعمال حمض اللوريك في المذيبات العضوية الغير قطبية و القطبية هما CuL_2 و $CuL_2(HL)_2$ على التوالي. المركب المستخلص للنحاس(II) باستعمال سليسيلدان انيلين في المذيبات العضوية هكسان حلقي، الطوليان، أوكتانول1 و ازوبينيل كيتون هو من نوع CuL_2 ، اما في المذيبين ثنائي كلوريد الميثان و الكلوروفورم وجدنا خليط من مركبين هما CuL_2 و $CuL_2(HL)_2$. استخلاص النحاس(II) من وسط النيترات باستعمال حمض اللوريك و سليسيلدان انيلين قد انخفض حسب الترتيب التالي:

هكسان حلقي < ثنائي كلوريد الميثان < الكلوروفورم~الطوليان < أوكتانول1 < ازوبينيل كيتون.

المركبان المستخلصان للكروم(III) في المذيبات العضوية الغير قطبية و القطبية هما $Cr(OH)L_2.2HL$ و $Cr(OH)L_2$ على التوالي. استخلاص الكروم(III) من وسط النيترات باستعمال حمض اللوريك قد انخفض حسب الترتيب التالي: هكسان حلقي < ثنائي كلوريد الميثان < الكلوروفورم < الطوليان < أوكتانول1 < ازوبينيل كيتون.

ان حساب الطاقة الحرة لجيبس (ΔG^0) اثبت ان عملية استخلاص النحاس(II) و الكروم(III) من وسط النيترات ليست تلقائية وذلك في جميع المذيبات المدروسة. سليسيلدان انيلين ليس له القدرة علي استخلاص الكروم(III) من وسط النيترات في مختلف المذيبات الغير قطبية و القطبية.

الكلمات المفتاحية: معامل التوزيع، حمض اللوريك، قاعدة شيف، النحاس(II)، الكروم(III)، الاستخلاص بالمذيبات

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION

LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I.1 LES SOURCES DE POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS.....4

I.1.1. Sources naturelles.....4

I.1.2 Activités humaines4

I.2. CARACTERISTIQUES DU CUIVRE ET DU CHROME.....5

I.2.1. Le Cuivre5

I.2.1.1. Propriétés physiques5

I.2.1.2. Propriétés chimiques.....5

I.2.2. Le chrome8

I.2.2.1. Propriétés physiques8

I.2.2.2. Propriétés chimiques.....8

I.2.2.3. Spéciation du chrome(III) en solution.....9

**I.3. PROCÉDES DE DEPOLLUTION DES SOLUTIONS CONTENANT DES
METAUX.....10**

I.3.1. Procédés membranaires10

I.3.2. Précipitation11

I.3.3. Echange d'ions11

I.3.4. Méthodes électrochimiques12

I.3.5. Adsorption.....	12
I.3.6. Extraction liquide-liquide	12
I.4. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX	13
I.4.1. Principe de l'extraction liquide-liquide	13
I.4.2. Applications de l'extraction liquide-liquide	14
I.4.3. Evaluation du pouvoir d'extraction.....	16
I.4.3. 1. Loi de distribution-constante de distribution	16
I.4.3. 2. Coefficient de distribution D.....	17
I.4.3. 3. Efficacité de l'extraction (E) ou rendement.....	18
I.4.3. 4. Facteur de séparation (α_{MN})	18
I.4.4. Classification des systèmes d'extraction liquide-liquide.....	19
I.4.4.1. Extraction par solvation	19
I.4.4.2. Extraction par échange de cations	20
I.4.4.3. Extraction par échange d'anions	20
I.4.4.4. Extraction par chélation	20
I.4.5. Les extractants (les ligands).....	21
I.4.5.1. Définition	21
I.4.5.2. Critères de choix d'extractant	22
I.4.6. Les solvants.....	22
I.4.6.1. Définition	22
I.4.6.2. Propriétés des solvants.....	23
I.4.6.3. Classement des solvants.....	26
I.4.6.3.1. Solvants polaires	26
I.4.6.3.2. Solvant apolaires	27
I.4.6.4. Critères de choix du solvant	27
I.4.6.5. Utilisations des solvants	27
I.4.7. Les modificateurs (solvants actifs).....	28

I.5. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	28
I.5.1. Extraction du cuivre(II) par les bases de Schiff	28
I.5.2. Extraction du cuivre(II) par les acides carboxyliques	34
I.5.3. Extraction du chrome(III) par les bases de Schiff.....	42
I.5.4. Extraction du chrome (III) par les acides carboxyliques	47

CHAPITRE II

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE (II) PAR L'ACIDE

LAURIQUE

II. 1. L'ACIDE LAURIQUE

II. 1. 1. Description et application.....49

II. 1. 2. Propriétés physico-chimiques.....50

II. 2. PARTIE EXPERIMENTALE.....51

II. 2. 1. Produits et solutions51

II. 2. 2. Techniques et appareillages utilisés.....52

II. 2. 3. Procédure analytique de l'extraction.....52

II. 3. DISCUSSION DES RÉSULTATS52

II. 3. 1. Traitement général d'extraction des métaux divalents par l'acide laurique52

II. 3. 2. Effet du pH.....55

II. 3. 3. Détermination du degré de polymérisation.....63

II. 3. 4. Effet de la concentration de l'acide laurique64

II. 3. 5. Effet du solvant sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique77

II. 3. 6. Etude thermodynamique de l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique.....80

CHAPITRE III

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE (II) PAR LA SALICYLIDENANILINE

III. 1. PARTIE EXPERIMENTALE	82
III. 1. 1. Produits et solutions	82
III. 1. 2. Techniques et appareillages utilisés.....	82
III. 1. 3. Procédure analytique de l'extraction	83
III. 2. DISCUSSION DES RÉSULTATS.....	83
III. 2. 1. Traitement général d'extraction des métaux divalents par la salicylidèneaniline.....	83
III. 2. 2. Effet du pH	84
III. 2. 3. Effet de la concentration de la salicylidèneaniline	92
III. 2. 4. Effet du solvant sur l'extraction du cuivre(II) par la salicylidèneaniline.....	105
III. 2. 5. Etude thermodynamique de l'extraction du cuivre(II) par la salicylidèneaniline.....	108
III. 3. 7. Comparaison entre l'acide laurique et la salicylidèneaniline lors de l'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate.....	109

CHAPITRE IV

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CHROME (III) PAR L'ACIDE LAURIQUE ET LA SALICYLIDENANILINE

IV. 1. PARTIE EXPERIMENTALE	112
IV. 1. 1. Produits et solutions.....	112
IV. 1. 2. Techniques et appareillages utilisés.....	113
IV. 1. 3. Procédure analytique de l'extraction	113
IV. 2. DISCUSSION DES RÉSULTATS	114
IV. 2. 1. Etude de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique.....	114

IV. 2. 1. 1. Traitement général d'extraction du chrome(III) par l'acide laurique.....	114
IV. 2. 1. 2. Effet du pH.....	117
IV. 2. 1. 3. Détermination du degré de polymérisation.....	124
IV. 2. 1. 4. Effet de la concentration de l'acide laurique.....	125
IV. 2. 1. 5. Effet du solvant sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique.....	137
IV. 2.1. 6. Etude thermodynamique de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique.....	140
IV. 2. 2. Etude de l'extraction du chrome(III) par la salicylidèneaniline.....	142
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	143
RÉFÉRENCES BILIOGRAPHIQUES.....	146

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION

LIQUIDE- LIQUIDE DES METAUX

Figure 1: Diagramme de spéciation du chrome (III) en fonction du pH.....	10
Figure 2 : Membrane sélective.....	11
Figure 3: Schéma du principe de l'extraction liquide- liquide.....	13
Figure 4: Réaction soluté solvant.....	23
Figure 5: Réaction générale de formation d'une base de Schiff.....	29
Figure 6: Quelques exemples des ligands bases de Schiff mono-, bi-, polydentates.....	30
Figure 7: Quelques exemples de complexes bases de Schiff mono-, bi-, polynucleaires.....	31
Figure 8: Bases de Schiff de type salicylidèneaniline.....	33
Figure 9: Structure du dimère d'acide carboxylique.....	34
Figure 10 : Les structures des acides carboxyliques.....	36
Figure 11: Dimérisation du monomère benzoate du cuivre CuL.....	40
Figure 12: Formule générale de N, N-p-phenylene bis (5-amino-2-methoxy-phenol).....	42
Figure 13: Synthèses des bases de Schiff (I -V).....	44
Figure 14: Synthèses des bases de Schiff (I) et (II).....	45
Figure 15: Structure de composés des bases de Schiff (5-8).....	46
Figure 16 : Les acides carboxyliques employés par Preston comme des extractants.....	47

CHAPITRE II

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR L'ACIDE

LAURIQUE

Figure 17 : a/ Structure dimérique de l'acide laurique dans les solvants non polaires, b/ Structure monomérique de l'acide laurique dans les solvants polaires.....	50
Figure 18: Effet du pH sur l'extraction du Cu ²⁺ par l'acide laurique, milieu [Na ⁺ , NO ₃ ⁻] = 1M T= 25°C, dans le cyclohexane.....	56
Figure 19: Effet du pH sur l'extraction du Cu ²⁺ par l'acide laurique, milieu [Na ⁺ , NO ₃ ⁻] = 1M T = 25°C, dans le dichlorométhane.....	57

Figure 20: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$ T = 25°C, dans le chloroforme.....	57
Figure 21: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$ T = 25° C, dans le toluène.....	58
Figure 22: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$ T = 25°C, dans le 1-octanol.....	58
Figure 23: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$ T = 25°C, dans la MIBK.....	59
Figure 24: Détermination du degré de polymerisation du complexe extrait du cuivre dans les solvants non polaires.....	63
Figure 25: Détermination du degré de polymerisation du complexe extrait du cuivre dans les solvants polaires.....	64
Figure 26: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, T = 25°C dans le cyclohexane.....	65
Figure 27: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, T = 25°C, dans le dichlorométhane.....	65
Figure 28: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, T = 25°C, dans le chloroforme.....	66
Figure 29: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, T = 25°C, dans le toluène.....	66
Figure 30: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le cyclohexane.....	70
Figure 31: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le dichlorométhane	70
Figure 32: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le chloroforme	71
Figure 33: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le toluène.....	71
Figure 34: Structure du complexe $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$	72
Figure 35: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, T = 25°C, dans le 1-octanol.....	73
Figure 36: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, T = 25° C, dans la MIBK	74
Figure 37: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le 1-octanol.....	76
Figure 38: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans la MIBK.....	76
Figure 39: Structure du complexe CuL_2 , A: H_2O ou 1-octanol ou MIBK	77
Figure 40: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans différents solvants, $[\text{HL}] = 0.02\text{M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 1.57 \times 10^{-3}\text{M}$	78

Figure 41: (a)/ Liaison hydrogène intermoléculaire entre le 1-octanol et la HL, (b)/ liaison hydrogène intermoléculaire entre la MIBK et la HL.....**80**

CHAPITRE III

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR

LA SALICYLIDÈNEANILINE

Figure 42: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le cyclohexane.....	85
Figure 43: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le dichlorométhane.....	86
Figure 44: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le toluène.....	86
Figure 45: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le chloroforme.....	87
Figure 46: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le 1-octanol.....	87
Figure 47: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans la MIBK.....	88
Figure 48: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le cyclohexane.....	92
Figure 49: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le toluène.....	93
Figure 50: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le 1-octanol.....	93
Figure 51: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans la MIBK.....	94
Figure 52: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le cyclohexane.....	97
Figure 53: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le toluène.....	97
Figure 54: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le 1-octanol.....	98
Figure 55: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans la MIBK.....	98
Figure 56: La structure du complexe $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99

Figure 57: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le dichlorométhane.....	100
Figure 58: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le chloroforme.....	101
Figure 59: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le dichlorométhane ...	103
Figure 60: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le chloroforme.....	103
Figure 61: La structure du complexe $\text{CuL}_2(\text{HL})\cdot\text{H}_2\text{O}$	104
Figure 62: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par HSA dans différents solvants, $[\text{HSA}] = 0.04 \text{ M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 1.57 \times 10^{-3} \text{ M}$	105
Figure 63: (a) Liaison hydrogène intermoléculaire entre le 1-octanol et HSA, (b) liaison hydrogène intermoléculaire entre la MIBK et HSA.....	107
Figure 64: L'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate par la salicylidèneaniline et l'acide laurique dans différents solvants, $[\text{HSA}]_{\text{org}} = [\text{HL}]_{\text{org}} = 0.04\text{M}$, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} = 1.57 \times 10^{-3}\text{M}$	110

CHAPITRE IV

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CHROME(III) PAR L'ACIDE LAURIQUE ET LA SALICYLIDÈNEANILINE

Figure 65: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ \text{C}$, dans le cyclohexane.....	118
Figure 66: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ \text{C}$, dans le dichlorométhane.....	118
Figure 67: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ \text{C}$, dans le chloroforme.	119
Figure 68: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ \text{C}$, dans le toluène.	119
Figure 69: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ \text{C}$, dans le 1-octanol.....	120
Figure 70: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ \text{C}$, dans le MIBK.	120
Figure 71: Détermination du degré de polymérisation du complexe extrait du chrome(III) dans les solvants non polaires.....	124

Figure 72: Détermination du degré de polymérisation du complexe extrait du chrome(III) dans les solvants polaires.....	125
Figure 73: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le cyclohexane.	126
Figure 74: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le dichlorométhane.....	126
Figure 75: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le chloroforme.	127
Figure 76: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le toluène.	127
Figure 77: Spectre électronique visible du complexe du chrome dans le cyclohexane	130
Figure 78: Spectre électronique visible du complexe du chrome dans le dichlorométhane..	131
Figure 79: Spectre électronique visible du complexe du chrome dans le chloroforme.	131
Figure 80: Spectre électronique visible du complexe du chrome dans le toluène.	132
Figure 81: Structure du complexe $\text{Cr}(\text{OH})\text{L}_2(\text{HL})\cdot\text{H}_2\text{O}$	133
Figure 82: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le 1-octanol.....	133
Figure 83: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans la MIBK.....	134
Figure 84: Spectre électronique visible du complexe du chrome dans le 1-octanol.....	136
Figure 85: Spectre électronique visible du complexe du chrome dans la MIBK.	136
Figure 86: Structure du complexe $\text{Cr}(\text{OH})\cdot\text{L}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	137
Figure 87: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique dans différents solvants, $[\text{HL}] = 0.04 \text{ M}$; $[\text{Cr}^{3+}] = 1.92 \times 10^{-3} \text{ M}$	138
Figure 88: (a)/ Liaison hydrogène intermoléculaire entre le 1-octanol et la HL, (b)/ liaison hydrogène intermoléculaire entre la MIBK et la HL.....	140

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE DES METAUX

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du cuivre.....	7
Tableau 2: Propriétés physico-chimiques du chrome.....	9
Tableau 3: Applications de l'extraction liquide-liquide.....	15
Tableau 4: Principaux solvants utilisés dans l'extraction liquide-liquide.....	25
Tableau 5: Les valeurs de $\log k_{ex}$ du cuivre(II) dans différents solvants.....	33
Tableau 6: Constantes d'extraction des carboxylates du cuivre.....	38
Tableau 7: Constantes d'extraction de benzoate du cuivre dans un système à deux solvants 1-octanol/benzène.....	39
Tableau 8: Constantes d'extraction des espèces extrait benzoate du cuivre dans un système à deux solvants 2-octanone/benzène.....	40

CHAPITRE II

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE (II) PAR L'ACIDE LAURIQUE

Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques de l'acide laurique.....	51
Tableau 10: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le cyclohexane. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	60
Tableau 11: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le dichlorométhane. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	60
Tableau 12: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le toluène. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04 M$	61
Tableau 13: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le chloroforme. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M M$	61
Tableau 14: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le 1-octanol. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	62
Tableau 15: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans la MIBK. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04 M$	62

Tableau 16: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le cyclohexane à pH = 5.2.....	67
Tableau 17: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le dichlorométhane à pH = 5.2.....	68
Tableau 18: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le toluène à pH = 5.2.....	68
Tableau 19: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le chloroforme à pH = 5.2.....	68
Tableau 20: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre (II) dans les solvants non polaires.....	72
Tableau 21: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le 1-octanol à pH = 5.7.	74
Tableau 22: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans la MIBK à pH = 5.7.....	75
Tableau 23: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II) dans les solvants polaires.....	77
Tableau 24: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique, log K_{ex} , dans différents solvants.....	78
Tableau 25: L'énergie libre (ΔG°) d'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans les différents solvants.....	81

CHAPITRE III

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR LA SALICYLIDÈNEANILINE

Tableau 26: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le cyclohexane. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	89
Tableau 27: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le dichlorométhane. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	89
Tableau 28: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le chloroforme. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	90
Tableau 29: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le toluène. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	90

Tableau 30: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le 1-octanol. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	91
Tableau 31: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans la MIBK. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	91
Tableau 32: Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le cyclohexane à pH = 4.5.....	95
Tableau 33: Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le toluène à pH = 4.5.....	95
Tableau 34: Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le 1-octanol à pH = 4.5.	95
Tableau 35: Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans la MIBK à pH = 4.5.....	95
Tableau 36: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II)	99
Tableau 37: Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le dichlorométhane à pH = 4.5.	101
Tableau 38: Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le chloroforme à pH = 4.5.....	102
Tableau 39: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II)	104
Tableau 40: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cuivre (II) par HSA, dans différents solvants.....	106
Tableau 41: L'énergie libre (ΔG°) d'extraction du cuivre(II) par HSA dans les différents solvants.	109
Tableau 42: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II) par l'acide laurique et la salicylidèneaniline dans les différents solvants.....	111

CHAPITRE IV

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CHROME(III) PAR L'ACIDE LAURIQUE ET LA SALICYLIDÈNEANILINE

Tableau 43: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le cyclohexane. $[Cr^{+3}]_{aq,initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04 M$	121
--	------------

Tableau 44: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le dichlorométhane. $[Cr^{+3}]_{aq,initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	121
Tableau 45: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le toluène. $[Cr^{+3}]_{aq,initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	122
Tableau 46: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le chloroforme. $[Cr^{+3}]_{aq,initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	122
Tableau 47: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le 1-octanol. $[Cr^{+3}]_{aq,initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	123
Tableau 48: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans la MIBK. $[Cr^{+3}]_{aq,initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	123
Tableau 49: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le cyclohexane à pH = 4.6.....	128
Tableau 50: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le dichlorométhane à pH = 4.6.	128
Tableau 51: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le chloroforme à pH = 4.6.....	129
Tableau 52: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le toluène à pH = 4.6.....	129
Tableau 53: les longueurs d'ondes maximales des complexes du chrome(III) (III) dans les solvants non polaires.	132
Tableau 54: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le 1-octanol à pH = 5.2.	134
Tableau 55: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans la MIBK à pH = 5.2.....	135
Tableau 56: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du chrome(III) dans les solvants polaires.....	137
Tableau 57: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, $\log K_{ex}$, dans différents solvants.....	139
Tableau 58: L'énergie libre (ΔG°) d'extraction du chrome(III) par l'acide laurique dans les différents solvants.....	141

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie industrielle
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat LMD en : Chimie Industrielle
Option : Génie des Procédés et Environnement

**Effet du Solvant sur L'extraction Liquide-Liquide du
Cuivre(II) et du Chrome(III) par L'acide Laurique
et La Salicylidèneaniline**

Présentée par :

AMEL GUERDOUH

Soutenue publiquement le **09/05/2017**

Devant le jury composé de :

Mr. OMARI Mahmoud	Professeur	Président	Université de Biskra
Mr. BARKAT Djamel	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Mr. LANEZ Touhami	Professeur	Examineur	Université d'El Oued
Mr. LAHRACH Mokhtar	Professeur	Examineur	Université de Djelfa
Mr. DJEKHABA Salim	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Biskra

Remerciements

*D'abord je remercie le bon **DIEU** qui dans sa miséricorde nous a donné santé, courage, volonté et beaucoup de force pour que nous puissions mener à bien ce modeste travail.*

*Tous le respect et les mots de remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **D. Barkat**, chef d'équipe du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra, pour son soutien, sa gentillesse, ses aides, ses conseils directifs et sa disponibilité durant la réalisation de ce travail.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur **M. Omari**, Professeur et directeur du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis très honorée de la présence de Monsieur **T. Lanez**, Professeur à l'université d'El-oued, et je le remercie d'avoir bien voulu accepter de participer à ce jury et de juger ce travail malgré ses nombreuses occupations.*

*Mes plus vifs remerciements à Monsieur **M. Lahrach**, Professeur à l'université de Djelfa, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail*

*J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur **S. Djekhaba**, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger ce travail et participer à ce jury de thèse.*

En fin, J'adresse aussi mes remerciements aux mes collègues de laboratoire de recherche et tous les personnels responsables du département de chimie industrielle, ainsi à tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail :

*A ma fleur de mes espérances, la source de la tendresse à la plus belle personne : à **ma mère**, je te dis que tu resteras toujours la plus adorable dans ma vie.*

*A celui qui m'a donné l'espoir et le courage nécessaire pendant mon long trajet d'étude, à **mon cher père**, je vous estime fort ainsi que je vous aime.*

*A mes chers frères et surtout le plus cher de mon cœur **Mohamed Nadjib Guerdouh***

A mes chères sœurs

A ma grande chère mère

A mes chers petits neveux et nièces

Mohamed Anass, Abd Elghafour Goura et Maram Elrahmane

A toute ma famille

*A mes amis de toujours **souad bouti , ahlem laala, hanane tahri, sara dib, amel habach, nousayba tayab, imane khelaifi, safa, sabah, amina ourabi, mebarka, hanane side, sabrine azzi , sara ben tayab, imene takouk, fatima dib, soumia chahab**, et tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de mes études.*

RÉSUMÉ

Ce travail porte sur l'étude de l'influence du solvant sur l'extraction du cuivre(II) et du chrome(III) en milieu nitrate par l'acide laurique et la salicylidèneaniline. Différents solvants non polaires et polaires ont été employés pour évaluer l'efficacité d'extraction des métaux utilisés et déterminer la stœchiométrie des complexes extraits dans la phase organique.

Les complexes organométalliques du cuivre(II) extraits par l'acide laurique sont de type $\text{CuL}_2\text{2HL}$ et CuL_2 dans les solvants non polaires et polaires respectivement. Le complexe organométallique du cuivre(II) extrait par la salicylidèneaniline est de type CuL_2 dans le cyclohexane, le toluène, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone. Dans le dichlorométhane et le chloroforme, deux types de complexes ont été extraits qui ont pour stœchiométries CuL_2 et CuL_2HL . L'efficacité d'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate par l'acide laurique et la salicylidèneaniline a diminuée selon l'ordre suivant:

Cyclohexane > dichlorométhane > toluène ~ chloroforme > 1-octanol > méthylisobutylcétone.

Les complexes organométalliques du chrome(III) extraits par l'acide laurique sont de type $\text{Cr(OH)}\text{L}_2\text{.2HL}$ et $\text{Cr(OH)}\text{L}_2$ dans les solvants non polaires et polaires respectivement. L'efficacité d'extraction du chrome(III) en milieu nitrate par l'acide laurique a diminuée selon l'ordre suivant :

Cyclohexane > dichlorométhane > chloroforme > toluène > 1-octanol > méthylisobutylcétone.

Le calcul de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) montre que le processus d'extraction du cuivre(II) et du chrome(III) en milieu nitrate n'est pas spontané dans tous les solvants étudiés. La salicylidèneaniline n'a pas le pouvoir d'extraire le chrome (III) en milieu nitrate dans différents solvants non polaires et polaires.

Mots-clés : Coefficient de distribution ; Base de Schiff ; Acide laurique ; Cuivre(II) ; Chrome(III) ; Extraction par solvant.

ABSTRACT

In the present work, the effect of solvent on the extraction of copper(II) and chromium(III) from nitrate medium with lauric acid and salicylideneaniline has been studied. Different solvents nonpolar and polar have been used to evaluate the extraction capacity of extractants toward metals and to determine the stoichiometry of extracted species.

The stoichiometries of the extracted species of copper(II) with lauric acid have been found $\text{CuL}_2\text{2HL}$ and CuL_2 in nonpolar and polar solvents respectively. The stoichiometry of the extracted species of copper(II) with salicylideneaniline has been found CuL_2 in cyclohexane, toluene, 1-octanol or isobutylmethylketone, and CuL_2 with $\text{CuL}_2\text{2HL}$ in dichloromethane or chloroform. The efficiency of the extraction of copper(II) from nitrate medium with lauric acid and salicylideneaniline decreases in the following order:

Cyclohexane > dichloromethane > toluene~ chloroform > 1-octanol > methylisobutylketone.

The stoichiometries of the extracted species of chromium(III) with lauric acid have been found $\text{Cr(OH)L}_2\text{2HL}$ and Cr(OH)L_2 in nonpolar and polar solvents respectively. The efficiency of the extraction chromium(III) from nitrate medium with lauric acid decreases in the following order:

Cyclohexane > dichloromethane > chloroform > toluene > 1-octanol > méthylisobutylcétone.

The calculation of free energy (ΔG°) indicated that the extraction process of copper(II) and chromium(III) didn't occur spontaneously in all examined solvents. Salicylideneaniline doesn't extract chromium(III) from nitrate medium in various nonpolar and polar solvents.

Key-words: Distribution coefficient; Schiff bases; Lauric acid; Copper(II); Chromium(III); Solvent extraction.

ملخص

لقد قمنا في هذا العمل بدراسة تأثير المذيب علي استخلاص النحاس(II) و الكروم(III) من وسط النيترات باستعمال حمض اللوريك و سليسيلدان انيلين. لقد قمنا باستعمال عدة مذيبات غير قطبية و قطبية لتقييم نسبة الاستخلاص لكل معدن وتحديد المركبات المستخلصة في الطور العضوي.

المركبان المستخلصان للنحاس(II) باستعمال حمض اللوريك في المذيبات العضوية الغير قطبية و القطبية هما CuL_2 و $CuL_2(HL)_2$ على التوالي. المركب المستخلص للنحاس(II) باستعمال سليسيلدان انيلين في المذيبات العضوية هكسان حلقي، الطوليان، أوكتانول1 و ازوبينيل كيتون هو من نوع CuL_2 ، اما في المذيبين ثنائي كلوريد الميثان و الكلوروفورم وجدنا خليط من مركبين هما CuL_2 و $CuL_2(HL)_2$. استخلاص النحاس(II) من وسط النيترات باستعمال حمض اللوريك و سليسيلدان انيلين قد انخفض حسب الترتيب التالي:

هكسان حلقي < ثنائي كلوريد الميثان < الكلوروفورم~الطوليان < أوكتانول1 < ازوبينيل كيتون.

المركبان المستخلصان للكروم(III) في المذيبات العضوية الغير قطبية و القطبية هما $Cr(OH)L_2.2HL$ و $Cr(OH)L_2$ على التوالي. استخلاص الكروم(III) من وسط النيترات باستعمال حمض اللوريك قد انخفض حسب الترتيب التالي: هكسان حلقي < ثنائي كلوريد الميثان < الكلوروفورم < الطوليان < أوكتانول1 < ازوبينيل كيتون.

ان حساب الطاقة الحرة لجيبس (ΔG^0) اثبت ان عملية استخلاص النحاس(II) و الكروم(III) من وسط النيترات ليست تلقائية وذلك في جميع المذيبات المدروسة. سليسيلدان انيلين ليس له القدرة علي استخلاص الكروم(III) من وسط النيترات في مختلف المذيبات الغير قطبية و القطبية.

الكلمات المفتاحية: معامل التوزيع، حمض اللوريك ، قاعدة شيف ،النحاس(II) ، الكروم(III)، الاستخلاص بالمذيبات

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION

LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I.1 LES SOURCES DE POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS.....4

I.1.1. Sources naturelles.....4

I.1.2 Activités humaines4

I.2. CARACTERISTIQUES DU CUIVRE ET DU CHROME.....5

I.2.1. Le Cuivre5

I.2.1.1. Propriétés physiques5

I.2.1.2. Propriétés chimiques.....5

I.2.2. Le chrome8

I.2.2.1. Propriétés physiques8

I.2.2.2. Propriétés chimiques.....8

I.2.2.3. Spéciation du chrome(III) en solution.....9

**I.3. PROCÉDES DE DEPOLLUTION DES SOLUTIONS CONTENANT DES
METAUX.....10**

I.3.1. Procédés membranaires10

I.3.2. Précipitation11

I.3.3. Echange d'ions11

I.3.4. Méthodes électrochimiques12

I.3.5. Adsorption.....	12
I.3.6. Extraction liquide-liquide	12
I.4. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX	13
I.4.1. Principe de l'extraction liquide-liquide	13
I.4.2. Applications de l'extraction liquide-liquide	14
I.4.3. Evaluation du pouvoir d'extraction.....	16
I.4.3. 1. Loi de distribution-constante de distribution	16
I.4.3. 2. Coefficient de distribution D.....	17
I.4.3. 3. Efficacité de l'extraction (E) ou rendement.....	18
I.4.3. 4. Facteur de séparation (α_{MN})	18
I.4.4. Classification des systèmes d'extraction liquide-liquide.....	19
I.4.4.1. Extraction par solvation	19
I.4.4.2. Extraction par échange de cations	20
I.4.4.3. Extraction par échange d'anions	20
I.4.4.4. Extraction par chélation	20
I.4.5. Les extractants (les ligands).....	21
I.4.5.1. Définition	21
I.4.5.2. Critères de choix d'extractant	22
I.4.6. Les solvants.....	22
I.4.6.1. Définition	22
I.4.6.2. Propriétés des solvants.....	23
I.4.6.3. Classement des solvants.....	26
I.4.6.3.1. Solvants polaires	26
I.4.6.3.2. Solvant apolaires	27
I.4.6.4. Critères de choix du solvant	27
I.4.6.5. Utilisations des solvants	27
I.4.7. Les modificateurs (solvants actifs).....	28

I.5. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	28
I.5.1. Extraction du cuivre(II) par les bases de Schiff	28
I.5.2. Extraction du cuivre(II) par les acides carboxyliques	34
I.5.3. Extraction du chrome(III) par les bases de Schiff.....	42
I.5.4. Extraction du chrome (III) par les acides carboxyliques	47

CHAPITRE II

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE (II) PAR L'ACIDE

LAURIQUE

II. 1. L'ACIDE LAURIQUE

II. 1. 1. Description et application.....49

II. 1. 2. Propriétés physico-chimiques.....50

II. 2. PARTIE EXPERIMENTALE.....51

II. 2. 1. Produits et solutions

II. 2. 2. Techniques et appareillages utilisés.....52

II. 2. 3. Procédure analytique de l'extraction.....52

II. 3. DISCUSSION DES RÉSULTATS52

II. 3. 1. Traitement général d'extraction des métaux divalents par l'acide laurique

II. 3. 2. Effet du pH.....55

II. 3. 3. Détermination du degré de polymérisation.....63

II. 3. 4. Effet de la concentration de l'acide laurique

II. 3. 5. Effet du solvant sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique

II. 3. 6. Etude thermodynamique de l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique.....80

CHAPITRE III

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE (II) PAR LA SALICYLIDENANILINE

III. 1. PARTIE EXPERIMENTALE	82
III. 1. 1. Produits et solutions	82
III. 1. 2. Techniques et appareillages utilisés.....	82
III. 1. 3. Procédure analytique de l'extraction	83
III. 2. DISCUSSION DES RÉSULTATS.....	83
III. 2. 1. Traitement général d'extraction des métaux divalents par la salicylidèneaniline.....	83
III. 2. 2. Effet du pH	84
III. 2. 3. Effet de la concentration de la salicylidèneaniline	92
III. 2. 4. Effet du solvant sur l'extraction du cuivre(II) par la salicylidèneaniline.....	105
III. 2. 5. Etude thermodynamique de l'extraction du cuivre(II) par la salicylidèneaniline.....	108
III. 3. 7. Comparaison entre l'acide laurique et la salicylidèneaniline lors de l'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate.....	109

CHAPITRE IV

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CHROME (III) PAR L'ACIDE LAURIQUE ET LA SALICYLIDENANILINE

IV. 1. PARTIE EXPERIMENTALE	112
IV. 1. 1. Produits et solutions.....	112
IV. 1. 2. Techniques et appareillages utilisés.....	113
IV. 1. 3. Procédure analytique de l'extraction	113
IV. 2. DISCUSSION DES RÉSULTATS	114
IV. 2. 1. Etude de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique.....	114

IV. 2. 1. 1. Traitement général d'extraction du chrome(III) par l'acide laurique.....	114
IV. 2. 1. 2. Effet du pH.....	117
IV. 2. 1. 3. Détermination du degré de polymérisation.....	124
IV. 2. 1. 4. Effet de la concentration de l'acide laurique.....	125
IV. 2. 1. 5. Effet du solvant sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique.....	137
IV. 2.1. 6. Etude thermodynamique de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique.....	140
IV. 2. 2. Etude de l'extraction du chrome(III) par la salicylidèneaniline.....	142
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	143
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	146

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION

LIQUIDE- LIQUIDE DES METAUX

Figure 1: Diagramme de spéciation du chrome (III) en fonction du pH.....	10
Figure 2 : Membrane sélective.....	11
Figure 3: Schéma du principe de l'extraction liquide- liquide.....	13
Figure 4: Réaction soluté solvant.....	23
Figure 5: Réaction générale de formation d'une base de Schiff.....	29
Figure 6: Quelques exemples des ligands bases de Schiff mono-, bi-, polydentates.....	30
Figure 7: Quelques exemples de complexes bases de Schiff mono-, bi-, polynucleaires.....	31
Figure 8: Bases de Schiff de type salicylidèneaniline.....	33
Figure 9: Structure du dimère d'acide carboxylique.....	34
Figure 10 : Les structures des acides carboxyliques.....	36
Figure 11: Dimérisation du monomère benzoate du cuivre CuL.....	40
Figure 12: Formule générale de N, N-p-phenylene bis (5-amino-2-methoxy-phenol).....	42
Figure 13: Synthèses des bases de Schiff (I -V).....	44
Figure 14: Synthèses des bases de Schiff (I) et (II).....	45
Figure 15: Structure de composés des bases de Schiff (5-8).....	46
Figure 16 : Les acides carboxyliques employés par Preston comme des extractants.....	47

CHAPITRE II

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR L'ACIDE

LAURIQUE

Figure 17 : a/ Structure dimérique de l'acide laurique dans les solvants non polaires, b/ Structure monomérique de l'acide laurique dans les solvants polaires.....	50
Figure 18: Effet du pH sur l'extraction du Cu ²⁺ par l'acide laurique, milieu [Na ⁺ , NO ₃ ⁻] = 1M T= 25°C, dans le cyclohexane.....	56
Figure 19: Effet du pH sur l'extraction du Cu ²⁺ par l'acide laurique, milieu [Na ⁺ , NO ₃ ⁻] = 1M T = 25°C, dans le dichlorométhane.....	57

Figure 20: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$ T = 25°C, dans le chloroforme.....	57
Figure 21: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$ T = 25°C, dans le toluène.....	58
Figure 22: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$ T = 25°C, dans le 1-octanol.....	58
Figure 23: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$ T = 25°C, dans la MIBK.....	59
Figure 24: Détermination du degré de polymerisation du complexe extrait du cuivre dans les solvants non polaires.....	63
Figure 25: Détermination du degré de polymerisation du complexe extrait du cuivre dans les solvants polaires.....	64
Figure 26: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, T = 25°C dans le cyclohexane.....	65
Figure 27: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, T = 25°C, dans le dichlorométhane.....	65
Figure 28: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, T = 25°C, dans le chloroforme.....	66
Figure 29: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, T = 25°C, dans le toluène.....	66
Figure 30: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le cyclohexane.....	70
Figure 31: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le dichlorométhane	70
Figure 32: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le chloroforme	71
Figure 33: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le toluène.....	71
Figure 34: Structure du complexe $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$	72
Figure 35: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, T = 25°C, dans le 1-octanol.....	73
Figure 36: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, T = 25°C, dans la MIBK	74
Figure 37: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le 1-octanol.....	76
Figure 38: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans la MIBK.....	76
Figure 39: Structure du complexe CuL_2 , A: H_2O ou 1-octanol ou MIBK	77
Figure 40: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans différents solvants, $[\text{HL}] = 0.02\text{M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 1.57 \times 10^{-3}\text{M}$	78

Figure 41: (a)/ Liaison hydrogène intermoléculaire entre le 1-octanol et la HL, (b)/ liaison hydrogène intermoléculaire entre la MIBK et la HL.....**80**

CHAPITRE III

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR

LA SALICYLIDÈNEANILINE

Figure 42: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le cyclohexane.....	85
Figure 43: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le dichlorométhane.	86
Figure 44: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le toluène.....	86
Figure 45: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le chloroforme.	87
Figure 46: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le 1-octanol.	87
Figure 47: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans la MIBK.....	88
Figure 48: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le cyclohexane.	92
Figure 49: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le toluène.	93
Figure 50: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le 1-octanol.....	93
Figure 51: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans la MIBK.	94
Figure 52: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le cyclohexane	97
Figure 53: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le toluène	97
Figure 54: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le 1-octanol.....	98
Figure 55: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans la MIBK	98
Figure 56: La structure du complexe $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99

Figure 57: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le dichlorométhane.....	100
Figure 58: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dans le chloroforme.....	101
Figure 59: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le dichlorométhane ...	103
Figure 60: Spectre électronique visible du complexe du cuivre dans le chloroforme.....	103
Figure 61: La structure du complexe $\text{CuL}_2(\text{HL})\cdot\text{H}_2\text{O}$	104
Figure 62: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par HSA dans différents solvants, $[\text{HSA}] = 0.04 \text{ M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 1.57 \times 10^{-3} \text{ M}$	105
Figure 63: (a) Liaison hydrogène intermoléculaire entre le 1-octanol et HSA, (b) liaison hydrogène intermoléculaire entre la MIBK et HSA.....	107
Figure 64: L'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate par la salicylidèneaniline et l'acide laurique dans différents solvants, $[\text{HSA}]_{\text{org}} = [\text{HL}]_{\text{org}} = 0.04\text{M}$, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} = 1.57 \times 10^{-3}\text{M}$	110

CHAPITRE IV

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CHROME(III) PAR L'ACIDE LAURIQUE ET LA SALICYLIDÈNEANILINE

Figure 65: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ \text{C}$, dans le cyclohexane.....	118
Figure 66: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ \text{C}$, dans le dichlorométhane.....	118
Figure 67: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ \text{C}$, dans le chloroforme.	119
Figure 68: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ \text{C}$, dans le toluène.	119
Figure 69: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ \text{C}$, dans le 1-octanol.....	120
Figure 70: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1\text{M}$, $T = 25^\circ \text{C}$, dans le MIBK.	120
Figure 71: Détermination du degré de polymérisation du complexe extrait du chrome(III) dans les solvants non polaires.....	124

Figure 72: Détermination du degré de polymérisation du complexe extrait du chrome(III) dans les solvants polaires.....	125
Figure 73: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le cyclohexane.	126
Figure 74: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le dichlorométhane.....	126
Figure 75: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le chloroforme.	127
Figure 76: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le toluène.	127
Figure 77: Spectre électronique visible du complexe du chrome dans le cyclohexane	130
Figure 78: Spectre électronique visible du complexe du chrome dans le dichlorométhane..	131
Figure 79: Spectre électronique visible du complexe du chrome dans le chloroforme.	131
Figure 80: Spectre électronique visible du complexe du chrome dans le toluène.	132
Figure 81: Structure du complexe $\text{Cr}(\text{OH})\text{L}_2(\text{HL})\cdot\text{H}_2\text{O}$	133
Figure 82: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le 1-octanol.....	133
Figure 83: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans la MIBK.....	134
Figure 84: Spectre électronique visible du complexe du chrome dans le 1-octanol.....	136
Figure 85: Spectre électronique visible du complexe du chrome dans la MIBK.	136
Figure 86: Structure du complexe $\text{Cr}(\text{OH})\cdot\text{L}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	137
Figure 87: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique dans différents solvants, $[\text{HL}] = 0.04 \text{ M}$; $[\text{Cr}^{3+}] = 1.92 \times 10^{-3} \text{ M}$	138
Figure 88: (a)/ Liaison hydrogène intermoléculaire entre le 1-octanol et la HL, (b)/ liaison hydrogène intermoléculaire entre la MIBK et la HL.....	140

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE DES METAUX

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du cuivre.....	7
Tableau 2: Propriétés physico-chimiques du chrome.....	9
Tableau 3: Applications de l'extraction liquide-liquide.....	15
Tableau 4: Principaux solvants utilisés dans l'extraction liquide-liquide.....	25
Tableau 5: Les valeurs de $\log k_{ex}$ du cuivre(II) dans différents solvants.....	33
Tableau 6: Constantes d'extraction des carboxylates du cuivre.....	38
Tableau 7: Constantes d'extraction de benzoate du cuivre dans un système à deux solvants 1-octanol/benzène.....	39
Tableau 8: Constantes d'extraction des espèces extrait benzoate du cuivre dans un système à deux solvants 2-octanone/benzène.....	40

CHAPITRE II

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE (II) PAR L'ACIDE LAURIQUE

Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques de l'acide laurique.....	51
Tableau 10: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le cyclohexane. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	60
Tableau 11: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le dichlorométhane. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	60
Tableau 12: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le toluène. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04 M$	61
Tableau 13: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le chloroforme. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M M$	61
Tableau 14: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le 1-octanol. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	62
Tableau 15: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans la MIBK. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04 M$	62

Tableau 16: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le cyclohexane à pH = 5.2.....	67
Tableau 17: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le dichlorométhane à pH = 5.2.....	68
Tableau 18: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le toluène à pH = 5.2.....	68
Tableau 19: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le chloroforme à pH = 5.2.....	68
Tableau 20: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre (II) dans les solvants non polaires.....	72
Tableau 21: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le 1-octanol à pH = 5.7.	74
Tableau 22: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans la MIBK à pH = 5.7.....	75
Tableau 23: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II) dans les solvants polaires.....	77
Tableau 24: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique, log K_{ex} , dans différents solvants.	78
Tableau 25: L'énergie libre (ΔG°) d'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans les différents solvants.....	81

CHAPITRE III

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR LA SALICYLIDÈNEANILINE

Tableau 26: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le cyclohexane. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	89
Tableau 27: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le dichlorométhane. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	89
Tableau 28: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le chloroforme. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	90
Tableau 29: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le toluène. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	90

Tableau 30: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le 1-octanol. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	91
Tableau 31: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans la MIBK. $[Cu^{+2}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	91
Tableau 32: Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le cyclohexane à pH = 4.5.....	95
Tableau 33: Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le toluène à pH = 4.5.....	95
Tableau 34: Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le 1-octanol à pH = 4.5.	95
Tableau 35: Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans la MIBK à pH = 4.5.....	95
Tableau 36: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II)	99
Tableau 37: Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le dichlorométhane à pH = 4.5.	101
Tableau 38: Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le chloroforme à pH = 4.5.....	102
Tableau 39: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II)	104
Tableau 40: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cuivre (II) par HSA, dans différents solvants.....	106
Tableau 41: L'énergie libre (ΔG°) d'extraction du cuivre(II) par HSA dans les différents solvants.	109
Tableau 42: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II) par l'acide laurique et la salicylidèneaniline dans les différents solvants.....	111

CHAPITRE IV

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CHROME(III) PAR L'ACIDE LAURIQUE ET LA SALICYLIDÈNEANILINE

Tableau 43: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le cyclohexane. $[Cr^{+3}]_{aq,initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04 M$	121
--	------------

Tableau 44: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le dichlorométhane. $[Cr^{+3}]_{aq,initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	121
Tableau 45: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le toluène. $[Cr^{+3}]_{aq,initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	122
Tableau 46: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le chloroforme. $[Cr^{+3}]_{aq,initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	122
Tableau 47: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le 1-octanol. $[Cr^{+3}]_{aq,initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	123
Tableau 48: Effet du pH sur le coefficient de distribution et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans la MIBK. $[Cr^{+3}]_{aq,initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$	123
Tableau 49: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le cyclohexane à pH = 4.6.....	128
Tableau 50: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le dichlorométhane à pH = 4.6.	128
Tableau 51: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le chloroforme à pH = 4.6.....	129
Tableau 52: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le toluène à pH = 4.6.....	129
Tableau 53: les longueurs d'ondes maximales des complexes du chrome(III) (III) dans les solvants non polaires.	132
Tableau 54: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le 1-octanol à pH = 5.2.	134
Tableau 55: Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans la MIBK à pH = 5.2.....	135
Tableau 56: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du chrome(III) dans les solvants polaires.....	137
Tableau 57: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, $\log K_{ex}$, dans différents solvants.....	139
Tableau 58: L'énergie libre (ΔG°) d'extraction du chrome(III) par l'acide laurique dans les différents solvants.....	141

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux lourds (cadmium, plomb, mercure, chrome, cuivre...) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Leur impact sur l'environnement se manifeste, non seulement, par leur toxicité forte et néfaste pour le milieu aquatique, mais également par leur accumulation dans les organismes vivants provenant de la chaîne alimentaire [1]. De multiples activités humaines sont responsables de cette pollution et la principale source est d'origine industrielle (métallurgie, tannerie, galvanisation,...) [2].

Actuellement, l'exigence de la protection de l'environnement peut être résolue via différents procédés physico-chimiques, cependant, le problème de la valorisation reste entier. En effet, il existe plusieurs procédés qui permettent de récupérer les métaux lourds contenus dans les effluents aqueux parmi lesquels on peut citer la précipitation, l'adsorption, la séparation par membrane, l'extraction liquide-liquide [3-5].

L'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc. [6]. C'est une technique efficace et peu coûteuse, elle est capable de répondre aux critères de sélectivité, de productivité et de pureté.

L'extraction liquide-liquide est la plus utilisée ces dernières décennies, elle constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation d'un ou des plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides non miscibles. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré.

Dans le but d'optimiser le fonctionnement d'un procédé d'extraction liquide-liquide, il est extrêmement important de prendre en compte, d'une part, le choix de l'extractant qui devra être le plus performant possible et d'autre part, il est nécessaire de bien connaître les facteurs qui gouvernent les mécanismes mis en jeu pour prévoir les interactions entre le soluté et le solvant afin d'améliorer le processus.

Le solvant joue un rôle important avec une forte interaction avec l'extractant qui peut se traduire par une modification de la solubilité du complexe dans les différentes phases. Il influe fortement sur les caractéristiques du système étudié. Le choix d'un solvant est l'un des sujets les plus essentiels dans l'extraction par solvant. Le facteur le plus important dans le choix d'un solvant est l'extractibilité des éléments concernés.

INTRODUCTION GENERALE

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude sur l'extraction par solvant du cuivre(II) et du chrome(III) en milieu nitrate en utilisant deux types d'extractants, l'un acide (l'acide laurique) et l'autre chélatant (la salicylidèneaniline). Le but consiste à déterminer les principaux paramètres d'extraction de ces métaux. La détermination et l'amélioration de ces paramètres se feront par la variation : du pH de la phase aqueuse, de la concentration de l'extractant, du type d'extractant, ainsi que la nature du solvant.

L'objectif principal de notre travail, est non seulement d'extraire et séparer le cuivre(II) et le chrome(III), mais aussi d'étudier l'influence du type de solvant et d'extractant sur l'efficacité de l'extraction et la géométrie des complexes extraits. En plus, de rechercher un meilleur solvant, 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.

La présente étude a été donc entreprise pour évaluer entièrement la nature de l'interaction avec le solvant pour ces systèmes d'extraction. Plusieurs solvants non polaires et polaires comme : le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone (MIBK) ont été utilisés pour réaliser ce travail.

Ce manuscrit, outre l'introduction et la conclusion générale, est divisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, on rappellera brièvement les sources de pollution de l'environnement par les métaux lourds, les propriétés physico-chimiques du cuivre et du chrome puis quelques techniques de leur séparation. Ensuite on présentera une description du procédé d'extraction liquide-liquide ainsi que les grandeurs caractéristiques des équilibres associés. Enfin, nous ferons une synthèse bibliographique sur l'extraction liquide-liquide du cuivre (II) et du chrome (III) par différents extractants.

Les chapitres II et III sont consacrés à l'étude de l'effet du solvant sur l'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate par l'acide laurique et la salicylidèneaniline respectivement. Les effets des conditions expérimentales tels que : le pH de la phase aqueuse, la concentration de l'extractant dans la phase organique et le type du solvant sont examinés et discutés. Pour déterminer la géométrie des complexes extraits, l'analyse par l'UV visible de la phase organique a été réalisée dans différents solvants non polaires et polaires.

INTRODUCTION GENERALE

Le dernier chapitre traite l'étude de l'extraction du chrome(III) en milieu nitrate par l'acide laurique et la salicylidèneaniline dans différents solvants non polaires et polaires. Le problème de la formation d'une troisième phase a été résolu par l'addition d'un modificateur chimique, qui est le 1-décanol, dans la phase organique. Les effets des conditions expérimentales tels que : le pH de la phase aqueuse, la concentration de l'extractant dans la phase organique et le type du solvant sont examinés et discutés. Pour déterminer la géométrie des complexes extraits, l'analyse par l'UV visible de la phase organique a été réalisée dans tous les solvants étudiés.

Enfin, une conclusion générale a été consacrée au rappel de la démarche globale de recherche, des résultats obtenus et à la présentation des différents axes et perspectives à réaliser.

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS

BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION

LIQUIDE- LIQUIDE DES METAUX

Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique concernant d'une part, les sources de pollution de l'environnement par les métaux lourds, les propriétés physico-chimiques du cuivre et du chrome à récupérer puis quelques techniques de leur séparation, d'autre part, une description du procédé d'extraction liquide-liquide ainsi que les grandeurs caractéristiques des équilibres associés.

I.1 LES SOURCES DE POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS

I.1.1. Sources naturelles

Comme les autres substances, les métaux sont présents dans notre environnement en quantités plus ou moins importantes, pouvant aller de traces jusqu'au métal pratiquement pur dans certains gisements miniers. Entraînés par les phénomènes naturels dans le géo cycle de la matière [7] (érosion des sols et des roches, transport aérien...), ils peuvent se trouver à des concentrations, souvent, non négligeables dans les eaux naturelles.

Les sols dérivés de l'érosion des roches volcaniques acides (rhyolites, granites), contiennent généralement moins des éléments essentiels (Cu, Co, Zn...) que ceux issus de roches sédimentaires (argiles, schistes). La redistribution des éléments à lieu grâce aux phénomènes géophysiques d'érosion, de lessivage, ou aux activités chimiques et biologiques de solubilisation, précipitation ou complexation.

I.1.2 Activités humaines

Le développement considérable des activités humaines a entraîné, depuis le début du siècle, une augmentation des besoins en matières premières, y compris en métaux [8]. Cette consommation s'est traduite par une croissance parallèle des rejets dans l'environnement. L'augmentation des concentrations en cations métalliques dans les eaux naturelles a conduit par le passé à des accidents tristement célèbres.

Les procédés utilisés par les industries d'extraction minières et les fonderies (broyage, filtration, lavage, fusion, raffinage...) génèrent des quantités importants des métaux lourds dans les effluents et l'atmosphère. Viennent ensuite toutes les industries de transformation utilisant les métaux sous une quelconque forme (métallurgie, galvanoplastie, tannerie, chimie...), les activités de combustion des énergies fossiles (centrales thermiques, industrie automobile...), et les usines d'incinération ou de traitement de déchets [9]. Le secteur agricole utilise aussi des dizaines de milliers de tonnes des métaux lourds chaque année, comme micro

nutriments (Zn, Mn, Fe, Cu, Mo) principalement dans les fertilisants phosphatés (Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr), ou composants des pesticides (Cu, As, Pb, Hg, Zn).

I.2. CARACTERISTIQUES DU CUIVRE ET DU CHROME

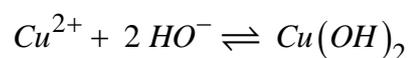
I.2.1. Le Cuivre

I.2.1.1. Propriétés physiques

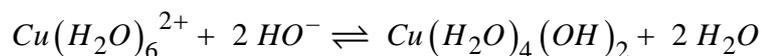
Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre ou rouge lorsqu'une plaque de ce métal est bien décapée. Il est naturellement présent dans la croûte terrestre, en quantité variable sous forme de traces mélangées à d'autres minerais en majeure partie sous forme de pyrite de cuivre ou chalcopryte (S_2FeCu), de cuprite (Cu_2O), et de malachite ($Cu_2(OH)_2CO_3$). Il constitue environ $7 \cdot 10^{-3}$ % de la lithosphère, dont le plus abondant est la pyrite cuivreuse (S_2FeCu). Il est le deuxième en importance parmi les métaux non ferreux à être consommé. Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est de la même famille que l'argent et l'or, parce que chacun possède une orbitale S occupée par un seul électron sur des sous-couches totalement remplies, ce qui permet la formation des liaisons métalliques (configuration électronique $[Ar] 3d^{10} 4s^1$). Comme l'argent et l'or, le cuivre se travaille facilement, étant ductile et malléable. La facilité avec laquelle on peut lui donner la forme de fils. Il possède une excellente conductivité thermique et électrique qui lui confère des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages.

I.2.1.2. Propriétés chimiques

Le cuivre ne réagit pas avec l'eau, mais réagit lentement avec l'oxygène de l'air en formant une couche d'oxyde de cuivre brun-noir. Contrairement à l'oxydation du fer par une atmosphère humide, cette couche d'oxyde empêche toute corrosion en masse. Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement +2, par lesquels ils confèrent une couleur bleue ou verte due aux minéraux qu'ils constituent, comme la turquoise. En lui ajoutant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, on obtient la précipitation d'hydroxyde de cuivre(II), bleu, solide. L'équation simplifiée de la réaction est :

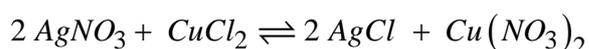


Une équation plus complexe montre que la réaction fait intervenir deux ions hydroxyde avec déprotonation du composé du cuivre 6-hydraté :



Le nitrate du cuivre est formé par la combinaison d'un ion cuivre (Cu^{2+}) et de 2 ions nitrates (NO_3^-), sa forme hydratée et ses solutions sont bleues. Il peut être fabriqué par l'action de l'acide nitrique sur le cuivre ou un composé cuivré, ou alors le plus couramment, par exemple, est lors de la réaction du nitrate d'argent de formule (AgNO_3) et la formule ionique (Ag^+ , NO_3^-) avec une solution contenant des ions cuivriques (Cu^{2+}) tel que le chlorure du cuivre de formule (CuCl_2), (Cu^{2+} , 2Cl^-).

Le résultat consiste alors, le chlorure d'argent qui précipite car il est insoluble et une solution de nitrate du cuivre :



Le nitrate du cuivre est un composé déliquescent, il convient donc de le sécher dans un dessiccateur et de le conserver dans un pot parfaitement hermétique (si vous voulez le conserver sous sa forme solide). Sa forme hydratée et ses solutions sont bleues. Il est un précurseur de certains explosifs comme le TACN (Tetramine Copper Nitrate) ou du chlorate de potassium. Il est utilisé pour patiner le bronze à chaud. Cette réaction produit du dioxyde d'azote (gaz roux corrosif et très toxique), il convient donc d'opérer sous hotte aspirante. Le tableau 1 regroupe quelques propriétés physico-chimiques du cuivre.

Tableau 1: Propriétés physico-chimiques du cuivre.

Numéro atomique	29
Structure cristalline	CFC
Masse volumique (g/cm ³) à 20°C	8.96
Masse atomique (g/mol)	63.546
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Rayon atomique Å	1.45
Volume molaire (cm ³ /mol) a 20°C	7.11
Electronégativité	1.91
Energie de première ionisation (kJ/mol)	178
Energie de fusion (kJ /mol)	13.05
Energie de vaporisation (kJ/mol)	300.3
Pression de vapeur (Pa)	0.0505 (1084.4 °C)
Point de fusion °C	1084.62
Point d'ébullition °C	2562
Conductivité électrique S·m ⁻¹	59.6×10 ⁶
Conductivité thermique à 0-100°C W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	401

I.2.2. Le chrome

I.2.2.1. Propriétés physiques

Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, d'une couleur gris acier-argenté. Sa masse atomique est de 51,996, de densité 7,14, son point de fusion est de 1840 °C et son point d'ébullition est de 2642 °C. Il appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI b). Il est extrait des mines sous forme de minerai de chromite FeCr_2O_4 . Il est obtenu commercialement en chauffant le minerai en présence d'aluminium ou de silicium. Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuses. Les industries qui utilisent le chrome sont multiples. Le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes depuis la fin du dix-neuvième siècle. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques, dans l'industrie des peintures et colorants, les industries agroalimentaires et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques [10].

I.2.2.2. Propriétés chimiques

Les états d'oxydation les plus communs du chrome sont +2, +3, et +6 ; +3 étant le plus stable. +4 et +5 sont relativement rares. Cependant seuls les états d'oxydation (+3) et (+6) sont présents dans l'environnement à noter que le Cr^{+6} est d'origine anthropique et se transforme naturellement en Cr^{+3} .

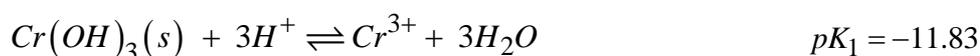
Le Cr(III) forme en solution des sels stables avec la majorité des anions, il forme des complexes avec la plupart des ligands donneurs d'électrons tels que l'eau, l'ammoniaque et d'autres ligands organiques contenant des atomes donneurs d'électrons (O, N, S...etc.) comme les acides aminés. Les complexes du chrome formés ont une tendance d'être absorbés par des matières solides et des composés macromoléculaires, diminuant de ce fait la mobilité et la disponibilité du Cr(III) dans les eaux. Le tableau 2 regroupe quelques propriétés physico-chimiques du chrome.

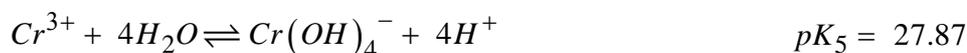
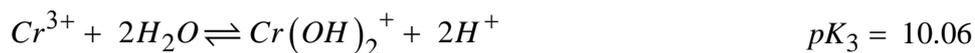
Tableau 2: Propriétés physico-chimiques du chrome.

Numéro atomique	24
Structure cristalline	Cubique centré
Masse volumique (g/cm ³) à 20°C	7.19
Masse atomique (g/mol)	51.9986
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Rayon atomique Å	1.66
Volume molaire (cm ³ /mol) à 20°C	7.23
Electronégativité	1.66
Energie de première ionisation (kJ/mol)	652.9
Energie de fusion (kJ/mol)	16.9
Energie de vaporisation (kJ/mol)	344.3
Pression de vapeur (Pa)	990 (1856 .85°C)
Point de fusion °C	1907
Point d'ébullition °C	2671
Conductivité électrique S·m ⁻¹	7.74×10 ⁶
Conductivité thermique à 0-100°C W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	93.7

I.2.2.3. Spéciation du chrome(III) en solution

L'ion chromique Cr³⁺ s'hydrolyse très facilement pour produire principalement les espèces suivantes : Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₂⁺, Cr₃(OH)₅⁴⁺, Cr(OH)₃ et Cr(OH)₄⁻ [10]. Les équilibres correspondant à ces différentes formes peuvent être schématisés comme suit :





A partir de ces équilibres et des valeurs des constantes correspondantes Lyva-Ramos et coll.[11] et pour une concentration $5 \cdot 10^{-4}$ M, le diagramme de distribution des espèces du Cr(III) a été établie, en solution aqueuse, en fonction du pH (Figure 1).

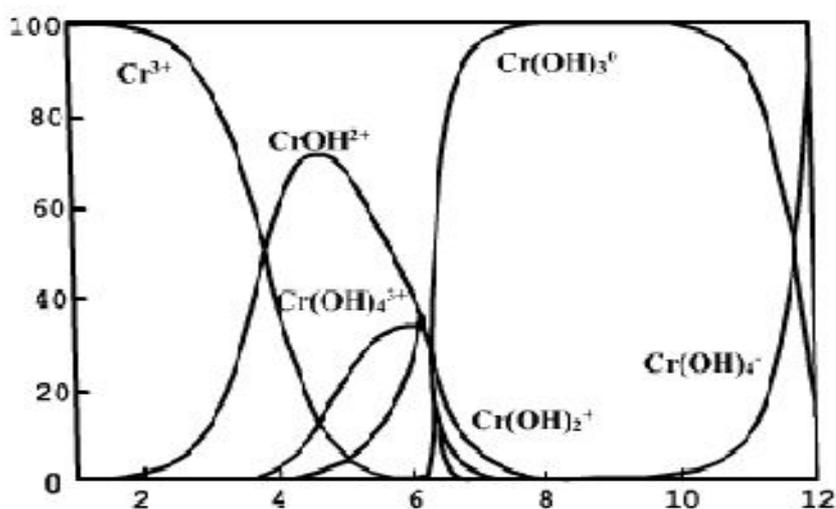


Figure 1: Diagramme de spéciation du chrome (III) en fonction du pH

I. 3. PROCÉDES DE DEPOLLUTION DES SOLUTIONS CONTENANT DES METAUX

I.3.1. Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont devenus de plus en plus présents dans divers secteurs comme l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, la production d'eau potable, le traitement des eaux d'égouts et des rejets. Leur principe consiste à faire circuler une solution à travers une paroi mince (membrane semi-perméable (Figure 2)), sous l'effet d'une force motrice (pression, concentration, champ électrique) en arrêtant certaines molécules et en

laissant passer d'autres [12]. Les procédés membranaires sont des procédés assez efficaces pour la réduction des concentrations des métaux mais ce sont des procédés très chers.

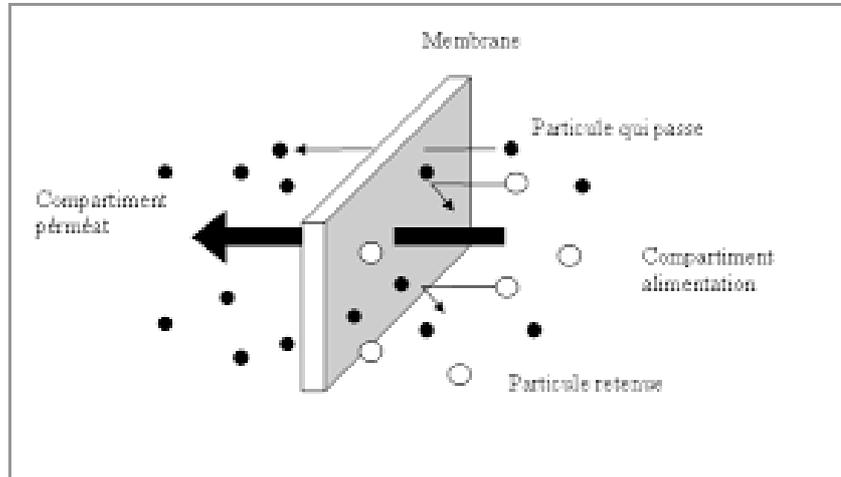


Figure 2 : Membrane sélective

I.3.2. Précipitation

Les procédés par précipitation de composés insolubles (hydroxydes, carbonates, sulfures) sont, sans doute, les plus connus et les plus anciens [13]. Ils dépendent essentiellement du pH du milieu, des produits de solubilité et des potentiels redox du milieu. La méthode la plus fréquemment utilisée consiste à neutraliser la solution en élevant le pH pour former des hydroxydes qui précipitent. Une simple décantation permet alors de séparer la phase solide contenant le polluant et la phase liquide constituant la solution épurée; de tels procédés peuvent nécessiter dans certains cas des quantités importantes des réactifs, rendant ainsi la méthode peu attractive d'un point de vue économique. Il faut par ailleurs signaler que cette technique ne permet pas l'élimination totale des cations dissous, une quantité inférieure au produit de solubilité demeurant en solution après le traitement. Ces concentrations limites, souvent supérieures aux normes actuelles, nécessitent alors des traitements complémentaires.

I.3.3. Echange d'ions

Les traitements par échange d'ions sont également très utilisés. Ils consistent à faire passer la solution à traiter sur un matériau susceptible d'échanger un ion (le plus souvent Na^+ ou H^+) avec le cation polluant. Les échangeurs d'ions les plus couramment rencontrés peuvent être soit de nature inorganique comme les zéolithes et les argiles [14], soit organique, les plus

connus de ces derniers sont les résines échangeuses d'ions qui sont des polymères, souvent des polystyrènes reliés par des groupements divinylbenzènes, sur lesquels sont greffés des groupements ionisés. Les traitements par échange d'ions présentent l'avantage d'une mise en œuvre facile, mais ont pour inconvénient un coût d'investissement relativement élevé lorsque les volumes à traiter sont importants, et des frais de fonctionnement non négligeables liés à la régénération du matériau lorsqu'il est saturé.

I.3.4. Méthodes électrochimiques : qui consistent à réduire le cation sur une électrode sous l'action d'un courant électrique [15]. Très simples de mise en œuvre, ces méthodes présentent l'inconvénient de maintenir dans la solution traitée des concentrations résiduelles relativement importantes.

I.3.5. Adsorption : consiste à fixer par voie chimique ou physique le micropolluant à la surface ou à l'intérieur des pores d'un matériau. L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée [16]. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux. Les charbons actifs, très utilisés pour éliminer les molécules organiques, sont peu efficaces pour la rétention des métaux

I.3.6. Extraction liquide-liquide : qui est très utilisée dans l'industrie chimique, c'est une technique efficace et peu coûteuse, elle fait l'objet de plusieurs études portant sur la récupération et la purification des molécules chimiques ou de biomolécules [17], cette méthode est utilisée dans notre travail, elle est détaillée dans les paragraphes suivants.

I.4. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I.4.1. Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide constitue une opération unitaire de génie chimique. C'est une méthode physico-chimique permettant la séparation d'un ou plusieurs constituants dans un mélange. Elle est basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant encore appelé solvant. Généralement, on met en contact intime une solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés. Le solvant qui contient alors la ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdue la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat (Figure 3) [6].

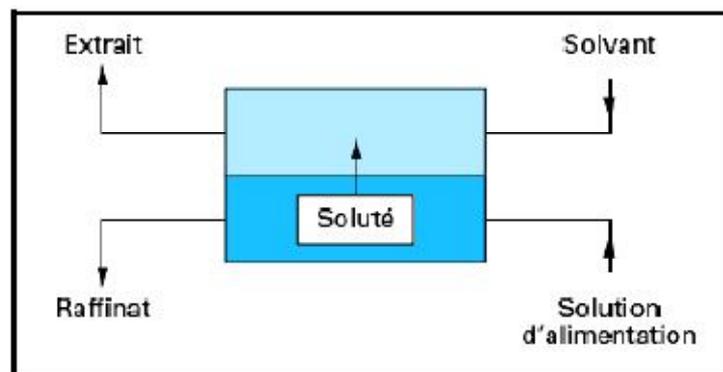


Figure 3 : Schéma du principe de l'extraction liquide- liquide.

En pratique, une extraction par solvant nécessite deux opérations successives :

- La mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel la ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant. À l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé rapport (ou coefficient de distribution), donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.
- La séparation des phases (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces comme la force centrifuge [6].

Généralement, les opérations précédentes sont complétées par une troisième opération ("réextraction", ou mieux désextraction) qui consiste à effectuer une régénération du solvant afin de le recycler.

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimique lui sont favorables, comme c'est le cas pour [18]:

- La séparation des constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques)
- La séparation azéotrope
- La séparation des composés thermosensibles ou instables (antibiotiques)
- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

I.4.2. Applications de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide a pour but de concentrer, de séparer, de purifier ou de répartir des substances. Elle est largement utilisée dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, nucléaire, pétrochimique, ...etc. [19, 20].

Le tableau 3 donne une vue schématique des différentes applications dans les industries de cette technique.

Tableau 3 : Applications de l'extraction liquide-liquide

Industrie	Applications
Pétrochimique	Production d'aromatiques séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatique Purification du pétrole raffinage des huiles de graissage
Chimique	Synthèse de polymères fibres, pesticides, herbicides Purification des solutions diluées.
Pharmaceutique et Biotechnologique	Récupération des antibiotiques et vitamines Purification des produits génétiques
Métallurgique	Récupération et purification des métaux
Nucléaire	Traitement des déchets, obtention des produits de haute pureté
Environnementale	Traitement des eaux polluées pour la Récupération et le recyclage des produits à haute valeur ajoutée.

I.4.3. Evaluation du pouvoir d'extraction

Pour évaluer le degré d'extraction d'une espèce pour un système d'extraction donné, on fait appel au coefficient de partition " P " ou de distribution " D ". Sur le plan pratique, la notion la plus utilisée est celle du rendement d'extraction " E ".

I.4.3. 1. Loi de distribution-constante de distribution

Le partage d'une espèce M entre deux phases liquides non miscibles, mises en contact par agitation, implique l'égalité des potentiels chimiques μ de M entre les deux phases [21]:

$$\mu_{M, aq} = \mu_{M, org} \quad (1)$$

Les indices aq et org désignent respectivement les phases aqueuse et organique, par définition :

$$\mu_{M, aq} = \mu_{M, aq}^0 + RT \ln a_{M, aq} \quad (2)$$

$$\mu_{M, org} = \mu_{M, org}^0 + RT \ln a_{M, org} \quad (3)$$

a et μ_M^0 sont respectivement l'activité et le potentiel chimique standard de M dans les phases aqueuse et organique.

A l'équilibre d'extraction :

$$\mu_{M, aq}^0 + RT \ln a_{M, aq} = \mu_{M, org}^0 + RT \ln a_{M, org} \quad (4)$$

$$\frac{a_{M, org}}{a_{M, aq}} = e^{-\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right)} = p_M = Cte \quad (5)$$

Avec ;

R : Constante des gaz parfaits 8,314 (J.K⁻¹.mol⁻¹)

T : Température absolue (Kelvin)

$\Delta\mu^0$: Enthalpie libre standard de transfert d'une mole d'une phase à l'autre (J.mol⁻¹).

La loi (5) dite loi de distribution implique qu'à température et pression constante, le rapport $a_{M,org} / a_{M,aq}$ soit constant à l'équilibre :

$$P_M = \frac{a_{M,org}}{a_{M,aq}} \quad (6)$$

P_M : est la constante de distribution.

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

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

Avec γ_M est le coefficient d'activité.

On aura:

$$P_M = \frac{\gamma_{M,org} \cdot C_{M,org}}{\gamma_{M,aq} \cdot C_{M,aq}} = e^{-\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right)} \quad (8)$$

La détermination de la constante de distribution P_M pourra être réalisée si l'on connaît les coefficients d'activité calculés par la loi de Dubay-Huckel. Mais si on travaille avec des solutions très diluées -concentrations très inférieures à 1 mol. L⁻¹, on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1. La constante de distribution s'écrit :

$$P_M = C_{M,org} / C_{M,aq} \quad (9)$$

Les relations (8) et (9) ne sont pas valables que si l'espèce métallique se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un nouveau paramètre D plus utile est alors utilisé; le coefficient de distribution D_M .

I.4.3. 2. Coefficient de distribution D

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

$$D_M = \Sigma C_{M,org} / \Sigma C_{M,aq}$$

ΣC_M : Concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse ou organique.

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 ($D \gg 1$) [22].

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs: nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant.

I.4.3. 3. Efficacité de l'extraction (E) ou rendement

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

Le rendement d'une extraction " E " est la fraction de la quantité totale d'un élément, initialement dans un volume (V_{aq}) de solution aqueuse, qui est passée dans un volume (V_{org}) de solution organique [23].

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

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

Dans le cas où les volumes des deux phases sont égaux ($V_{aq} / V_{org} = 1$), l'expression du rendement d'extraction " E " devient comme suit :

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

I.4.3. 4. Facteur de séparation (α_{MN})

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

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

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité. Cette condition n'est valable que si les valeurs D_M et D_N ne sont pas très élevées.

I.4.4. Classification des systèmes d'extraction liquide-liquide

Dans un système à deux phases, aqueuse et organique, la distribution préférentielle d'un soluté minéral en faveur de la phase organique ne peut se faire que grâce à une interaction chimique forte entre solvant organique et soluté.

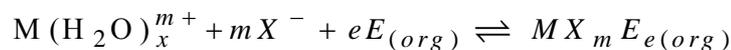
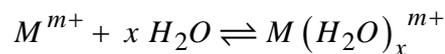
Selon la nature des interactions mises en jeu par l'extractant, Hanson [24] classe les phénomènes d'extraction en 4 catégories essentielles qui sont :

- L'extraction par solvation
- L'extraction par échange de cations
- L'extraction par chélation
- L'extraction par échange d'anions

Etant entendu que certains extractants appartenant à l'une de ces catégories peuvent, dans des conditions chimiques particulières, fonctionner exceptionnellement selon un processus propre à une autre catégorie.

I.4.4.1. Extraction 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 solvate sous forme moléculaire électriquement neutre. La réaction d'extraction d'un cation M^{m+} par ce type d'extraction peut s'écrire :



E : Extractant neutre

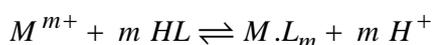
X : (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , etc.)

Le cation M^{m+} est hydraté en phase aqueuse.

I.4.4.2. Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques (D2EHPA ; acide di (2 éthylhexyl) phosphorique). L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide.

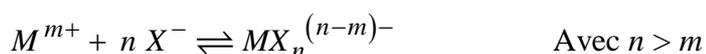
L'extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant acide noté HL s'effectue selon l'équilibre suivant :



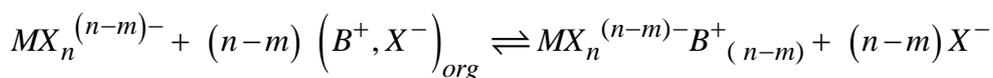
Ce type d'extractant échangeur de cations est surtout intéressant pour la séparation de métaux de valences différentes.

I.4.4.3. Extraction par échange d'anions

Dans certains cas, l'interaction entre un cation M^{m+} et un anion minéral X^- peut donner naissance à une espèce anionique.



Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant échangeur d'anions (B^+ , X^-) 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 et phosphonium à haut poids moléculaire.

I.4.4.4. Extraction par chélation

Dans ce système, le métal est extrait sous forme de chélate métallique très stable. La molécule organique extractante possède à la fois un groupement fonctionnel acide -OH ou -SH, et un atome donneur d'électrons (oxygène, azote, soufre), elle peut donc se

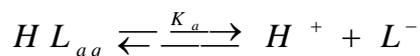
comporter à la fois comme échangeur de cations et comme solvant. Dans un tel extractant, l'hydrogène acide est remplacé par une charge de cation métallique à extraire et les atomes donneurs d'électrons saturant les sites de coordination de cation. Cette famille d'extractant comprend : les hydroxy-oximes, la 8-hydroxyquinoléine et ses dérivés (oximes), les thiocarbonates, les dicétones.

Les équilibres mis en jeu par ces extractants sont identiques aux équilibres qui décrivent l'extraction par les échangeurs de cations.

I.4.5. Les extractants (les ligands)

I.4.5.1. Définition

L'extractant est une substance active dans la phase organique ayant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique. Les extractants organiques acides (HL) sont caractérisés par leurs constantes d'acidité K_a , leurs constantes de distribution K_d et leurs K_A .

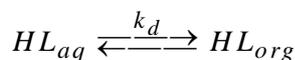


$$K_a = \frac{[H^+]_{aq}[L^-]_{aq}}{[HL]_{aq}} \Rightarrow pK_a = -\log K_a$$

$[H^+]$: concentration en ions hydrogène

$[L^-]$: concentration en ligand sous forme ionique

$[HL]_{aq}$: concentration de l'extractant en phase aqueuse



$$K_d = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_{aq}} \Rightarrow pK_d = -\log K_d$$

$[HL]_{org}$: concentration de l'extractant en phase organique

$$K_A = \frac{K_a}{K_d} \Rightarrow pK_A = \log \frac{K_d}{K_a}$$

pK_A : rapport logarithmique des constantes d'acidité et de distribution.

I.4.5.2. Critères de choix d'extractant

Le choix d'un extractant est un élément clé du procédé d'extraction, l'extractant doit assurer un compromis entre des caractéristiques physico-chimiques et des aspects technico-économiques :

- Relativement pas cher
- Il devra être capable de donner un coefficient de distribution le plus élevé possible, afin qu'il y ait une extraction efficace de soluté
- Pour assurer une bonne décantation, il est nécessaire que la différence des masses volumiques entre les deux phases soit supérieure à 10%. Une différence importante favorise la vitesse de décantation
- La viscosité souhaitée doit être assez faible (inférieure à 5mPa.s). Elle a une influence sur la dispersion de la vitesse du transfert de matière entre les phases et peut être abaissée par ajout d'un diluant
- L'extractant doit être insoluble ou très peu soluble dans l'eau pour éviter une perte de solvant dans le raffinat et passage d'eau dans l'extrait
- Il ne doit être ni corrosif et ni chimiquement très réactif dans les conditions de son utilisation
- De même, l'utilisation d'un extractant toxique, volatil et inflammable doit être limitée.
- L'extractant doit rester chimiquement et thermiquement stable au cours de l'opération, il ne doit ni cristalliser, ni précipiter et son point de congélation doit être assez bas.

Pour réaliser de bonnes conditions de séparation, l'extractant devrait donc présenter une combinaison optimale de toutes les propriétés énoncées ci-dessus. En pratique, on ne peut résoudre le problème que si l'on considère seulement les plus importantes de ces propriétés.

I.4.6. Les solvants

I.4.6.1. Définition

Les extractants purs présentent généralement des caractéristiques physico-chimiques défavorables pour être utilisés directement dans un procédé d'extraction. Souvent, ils possèdent une viscosité et une tension interfaciale assez importante, ou une masse volumique

voisine de celle de l'eau. Ces extractants sont alors combinés à des composés organiques qui permettent d'améliorer les propriétés du mélange, en réduisant la viscosité et la densité.

Les solvants appelés aussi diluants sont des composés organiques liquides capables de dissoudre d'autres substances. Le processus de dissolution ne modifie ni le solvant ni les composés dissous (soluté). Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse (Figure 4).

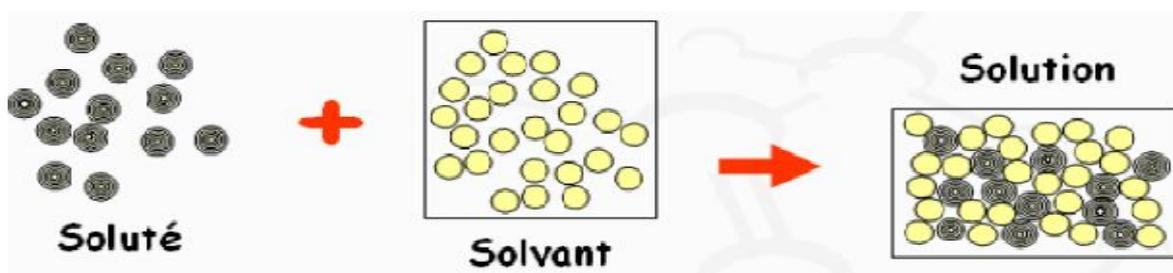


Figure 4: Réaction soluté solvant

Les solvants jouent un rôle important au niveau du transfert du soluté entre les phases et notamment agissent sur la cinétique d'extraction. Ils sont utilisés pour modifier les propriétés physiques du système d'extraction, sans toucher au mécanisme d'extraction.

Le solvant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. Comme exemple, les acides carboxyliques sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires [25, 26], ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le solvant [27-29].

I.4.6.2. Propriétés des solvants

a. Moment dipolaire

La répartition des charges dans une molécule est caractérisée par le moment dipolaire μ . On l'obtient par $\mu = q \times r$, où q est la différence de charge (en Co) et r est la distance entre les deux atomes (en m). Le moment dipolaire est exprimé en coulombs. mètres (C·m) ; par mesure de commodité, on l'exprime souvent en debyes (D), dont le facteur de conversion s'écrit : $1 \text{ D} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.

Une molécule présente un moment dipolaire lorsqu'il existe un barycentre des charges positives (point P) distinct du barycentre des charges négatives (point N). Ces barycentres P et

N existent lorsque l'on a une différence d'électronégativité marquée entre les deux atomes de chaque liaison (exemple de l'eau). Cette localisation ponctuelle de charges dans la molécule du solvant a pour conséquence de donner au solvant un caractère polaire. Un solvant sera d'autant plus polaire que son moment dipolaire sera élevé.

Plus le moment dipolaire des molécules du solvant est élevé, plus celui-ci favorise la formation et le maintien des charges. On dit qu'il augmente son pouvoir ionisant.

b. Constante diélectrique

La constante diélectrique (ϵ), elle, définit la polarisabilité moléculaire (ou polarisation moléculaire); elle permet de se rendre compte de l'affinité des solvants entre eux. On l'obtient par: $\epsilon = \Delta V_{\text{vide}} / \Delta V_{\text{solvant}}$.

La constante diélectrique permet d'avoir accès au critère de dissociabilité du solvant. C'est-à-dire, plus la constante diélectrique est grand, plus la force électrostatique entre les ions est faible, plus ils sont dissociés facilement.

Plus la constante diélectrique du solvant est élevée, plus le solvant favorise la séparation des atomes et empêche les molécules de réagir. On dit qu'elle augmente son pouvoir dissociant.

Le tableau 4 donne les propriétés physiques des solvants les plus couramment utilisés dans l'opération d'extraction liquide-liquide des métaux.

Tableau 4: Principaux solvants utilisés dans extraction liquide-liquide [30, 31].

Solvant	μ (Debye) Moment dipolaire	ϵ à 25°C Constante diélectrique	Solubilité dans l'eau à 25°C %mas.
<i>c</i> -Hexane	0	2.02	0.0055
<i>n</i> -Hexane	0.09	1.88	0.00123
<i>n</i> -Octane	~0	1.95	6.6×10^{-7}
<i>n</i> -Dodecane	~0	2.00	3.7×10^{-9}
Benzène	0.	2.27	0,179
Toluène	0.31	2.38	0.0515
Ethylbenzène	0.37	2.40	0.0152
<i>p</i> -Xylène	0.	2.27	0.0156
Dichlorométhane	1.14	8.93	1.30
Chloroforme	1.15	4.89	0.815(20°C)
Tétrachlorure de carbone	0.	2.24	0.077
1,1-Dichloroéthane	1.82	10.00	5.03(20°C)
1,2-Dichloroéthane	1.83	10.36	0.81(20°C)
Trichloroéthylène	0.8	3.42	0.137
Chlorobenzène	1.69	5.62	0.0488(30°C)
1,2-Dichlorobenzène	2.50	9.93	0.0156
Eau	1.85	78.36	-
1-Butanol	1.75	17.51	7.45
1-Hexanol	1.55	13.39	0.7061
1-Octanol	1.76	10.34	0.0538

2-Ethyl-1-hexanol	1.74	4.4	0.07(20°C)
Ether diéthylique	1.15	4.20	6.04
Ether di-isopropyle	1.22	3.88	1.2
Bis(2-chloroethyl) ether	2.58	21.20	1.02(20°C)
Methyl ethyl ketone	2.76	18.11	24.0(20°C)
Methyl isobutyl ketone	2.70	13.11	1.7
Cyclohexanone	3.08	15.5	2.3(20°C)
Acétylacétone	2.78	25.7	16.6(20°C)
Ethyl acétate	1.78	6.02	8.08
Propylène carbonate	4.94	64.92	17.5
Nitrométhane	3.56	35.87	11.1
Nitrobenzène	4.22	34.78	0.19(20°C)
Benzonitrile	3.92	35.94	0.2
Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	2.18	8.95	0.039

I.4.6.3. Classement des solvants

Il existe de nombreuses classifications des solvants : en fonction de la nature chimique du composé, de sa polarité, de ses propriétés physico-chimiques, de son secteur d'utilisation, de sa toxicité, de son origine (pétrolière ou agrosourcée),etc. On peut classer les solvants organiques selon le caractère polaire en deux catégories:

I.4.6.3.1. Les solvants polaires

Sont des solvants portant des atomes porteurs de charges électriques différentes plus ou moins marquées au sein de leurs molécules tels que les liaisons OH. Ce partage inéquitable des charges transforme le couple atomique en dipôle. Ils peuvent grâce à cela se lier plus ou moins fortement à des produits eux-mêmes porteurs de charges, comme les sels minéraux, les acides, les bases, certains composés métalliques, certains sels organiques.

I.4.6.3.2. Les solvants apolaires

Possèdent un moment dipolaire permanent nul. Sont des molécules qui présentent un partage égal d'électrons entre deux atomes ou en raison de la disposition symétrique des liaisons polaires. Par exemple, les hydrocarbures : benzène, alcanes linéaires, ramifiés ou cycliques, alcènes.

I.4.6.4. Critères de choix du solvant

Les principaux critères requis pour un solvant sont:

- ✓ Une solubilité totale avec l'extractant.
- ✓ Être fortement hydrophobe pour que sa miscibilité avec les phases aqueuses soit la plus faible possible;
- ✓ Avoir une température d'ébullition élevée si possible supérieure à 170°C afin d'éviter son évaporation au cours du transport;
- ✓ Une faible viscosité et volatilité
- ✓ Une parfaite stabilité chimique et une absence de toxicité.
- ✓ Une tension interraciale avec l'eau supérieure à 10 mN/m.
- ✓ Avoir une constante diélectrique élevée pour permettre la dissociation et même la solubilisation des complexes non neutres formés;
- ✓ Une différence de masse volumique avec la solution aqueuse d'au moins 120kg/m³.

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

I.4.6.5. Utilisations des solvants

Les différentes propriétés chimiques telles que polarité, tension de vapeur, point d'ébullition et volatilité déterminent leur domaine d'application. Ils sont utilisés comme:

- Milieux réactionnels
- En synthèse organique, les solvants classiques tels que : l'acétone, l'éther de pétrole, le cyclohexane, le dioxane, le dichlorométhane
- Agents d'extraction et de séparation analytique ou préparative
- Diluants, par exemple en peinture
- Agents de nettoyage
- Dégraissants, par exemple le perchloroéthylène qui est utilisé pour le nettoyage à sec.

I.4.7. Les modificateurs (solvants actifs)

Parmi les problèmes les plus importants dans l'extraction par solvant est la formation d'une troisième phase, c'est-à-dire, deux phases organiques. La plupart des données disponibles sur la formation d'une troisième phase suggère qu'il est essentiellement un problème de solubilité. La phase organique se divise en deux phases pour obtenir une phase riche au complexe métallique à l'interface aqueuse et une autre phase riche en solvant ci-dessous. Dans la plupart des cas, le problème est résolu par l'addition d'un troisième composant appelé 'modificateur', cela contribue à restaurer les deux phases organiques à une seule phase et aussi augmenter la capacité de l'extractant en solubilisant le produit de la réaction extractant-soluté [32].

Les modificateurs les plus souvent utilisés sont des composés organiques polaires, donneurs et accepteurs de protons comme les alcools à longue chaîne, les cétones, les esters et les composés organophosphorés; exemple : le isodecanol, 2-éthylhexanole, le *p*-nonyl phénol et TBP (tributylphosphate) [33].

Le modificateur devrait être très soluble dans la phase organique, insoluble dans la phase aqueuse, être facilement accessibles et pas cher. Habituellement, la quantité d'un modificateur utilisé est de 2 à 5 pourcent en volume. Dans certains cas, lorsque la concentration d'extractant est élevée, la condition peut être aussi élevée que 20% ou plus [32].

I.5. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

I.5.1. Extraction du cuivre(II) par les bases de Schiff

Une base de Schiff, nommée d'après Hugo Schiff, est une molécule 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 bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $\ll R_1R_2C=NR_3 \gg$, ou R est une chaîne organique. Dans cette définition, base de Schiff est synonyme d'azométhine. Certains restreignent la définition aux aldimines secondaires (azométhine ou le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène), et ont donc pour formule générale $RCH=NR'_2$.

La chaîne carbonée sur l'atome d'azote fait des bases de Schiff une imine stable. Les bases de Schiff dérivées de l'aniline, ou R_3 est donc un phényle ou un phényle substitué sont appelées aniles.

Les premières synthèses de ce type de composés (imine) ont été réalisées en 1864 par Schiff [34-36], selon le schéma réactionnel suivant (Figure 5):

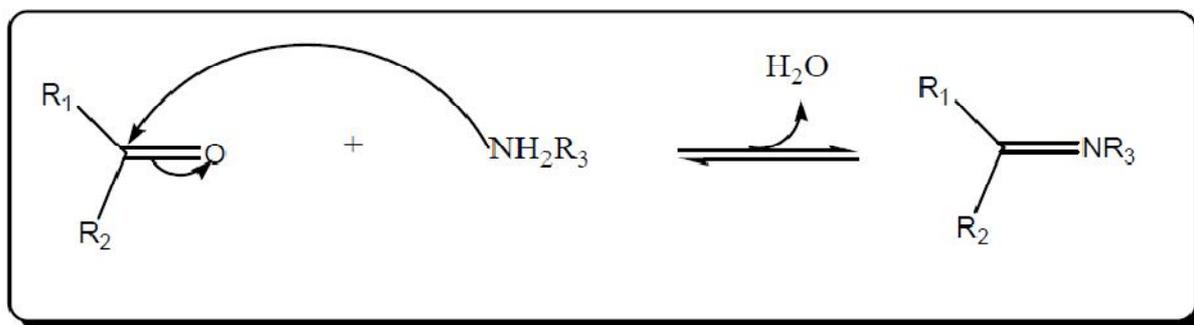


Figure 5 : Réaction générale de formation de base de Schiff.

Les bases de Schiff sont structurellement d'une très grande variété ce qui leur offre une multitude d'applications notamment dans la chimie en analyse, en catalyse, les activités pharmacologique, les activités physiologique et dans la biologie comme agent antibactériens, antifongique et anticancéreux [37-43]. Notons à cet effet, que la versatilité structurale de ces composés est à l'origine de ces diverses applications, par exemple, à ce niveau on peut évoquer l'usage de ces composés en chimie de coordination ou, ils peuvent former des adduits ou des chélates avec les métaux de transition selon les conditions de réactions utilisées. Dans la littérature, plusieurs travaux sont focalisés sur la complexation des ligands bases de Schiff avec les métaux de transition [44-46]. Ces ligands sont en général des molécules organiques possédant des atomes donneurs d'électrons au sens de Lewis. Ces composés peuvent alors être classifiés comme monodentate, bidentate et polydentates basés sur le nombre de sites de coordination du ligand comme cela est expliqué sur la figure 6, et sont en général des polydentates disposant d'une ou plusieurs sphères de coordination pouvant loger un ou plusieurs cations métalliques. C'est ainsi qu'on peut dire qu'ils sont mono ou polynucléaires (Figure 7).

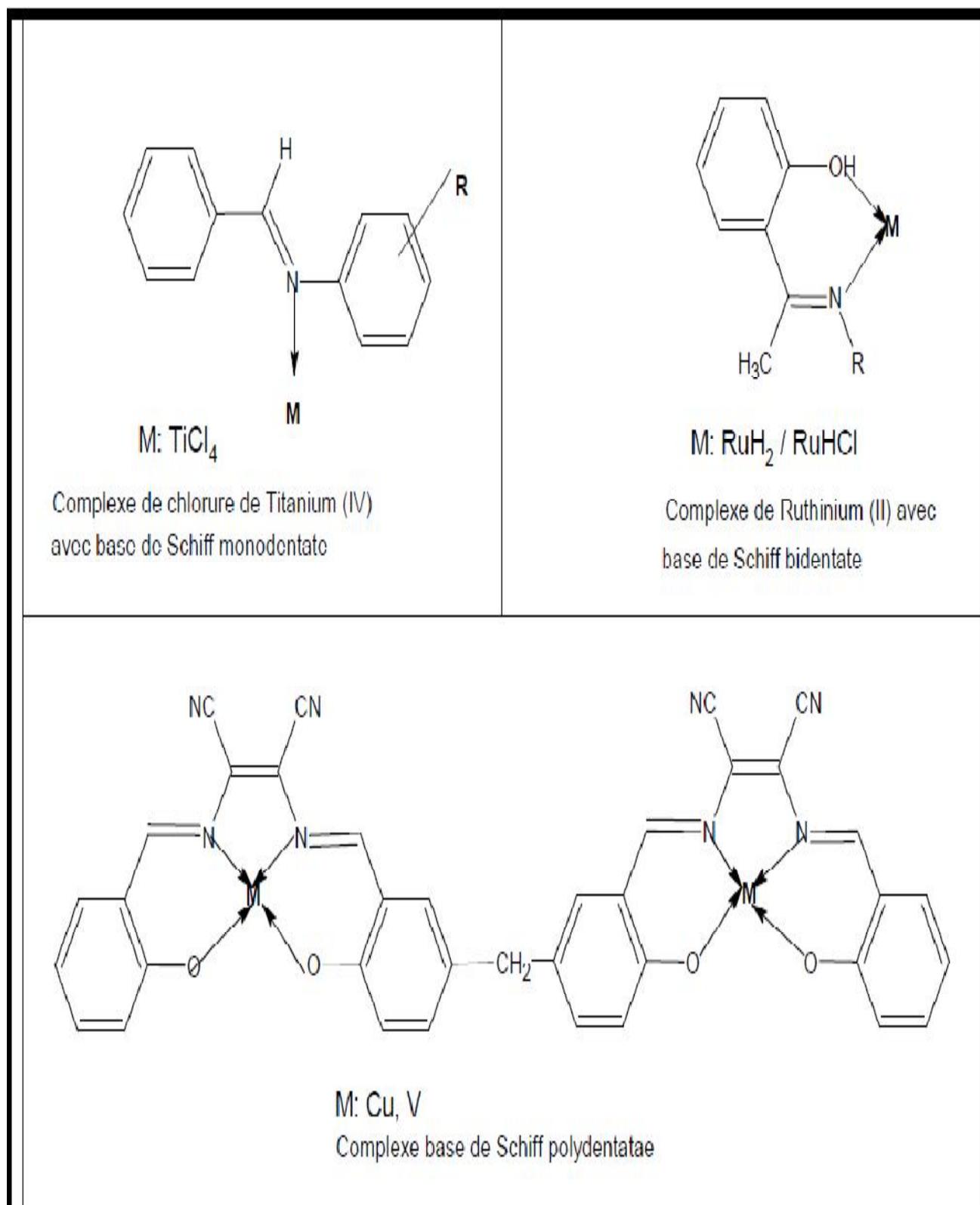


Figure 6: Quelques exemples de ligands bases de Schiff mono-, bi-, polydentates [47-49].

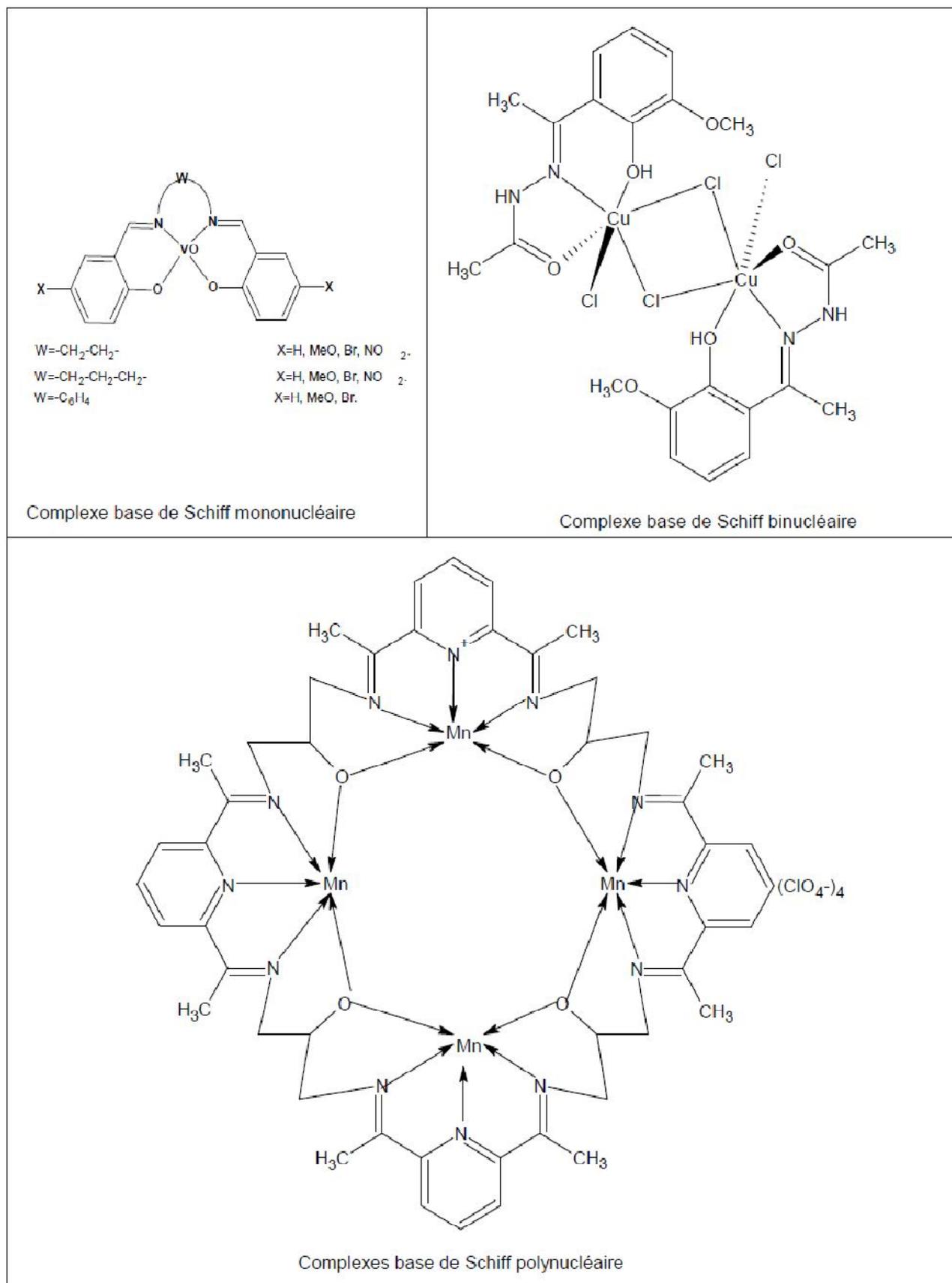


Figure 7: Quelques exemples de complexes bases de Schiff mono-, bi-, polynucléaires [50-52].

Elles sont également utilisées comme des agents extractants chélatants plus intéressants. Les possibilités d'extraction du cuivre(II) par les bases de Schiff ont fait l'objet dans le passé de plusieurs études importantes. [45, 53-56].

En 1970, J. Agget et coll. [57] sont intéressés à l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) à 25°C, à l'aide d'une série des bases de Schiff qui est synthétisée par la condensation d'une mole de diamine avec deux moles de β -dicétone ou salicylaldéhyde.

Depuis quelques années, les mêmes auteurs [58] sont intéressés à l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) par un certain nombre des bases de Schiff; bi-, tri- et tetradentate dérivée de 2-hydroxyaldéhydes et amines aliphatiques ou aromatiques, l'extraction a été réalisée dans différents solvants tels que le chloroforme, la méthylisobutylcétone et toluène à 25°C, le pH de demi extraction et la stœchiométrie des complexes extrait sont établis.

S. Abe et coll. [59] ont étudié l'extraction liquide-liquide du cuivre et autres ions métalliques divalents par deux types des bases de Schiff macrocycliques, contenant des groupements thiophène ou phénol, dans le nitrobenzène comme solvant, les groupements phénoliques dans le macrocycle ont conduit à l'exaltation de l'extraction, le cuivre(II) a été extrait sélectivement à partir des milieux faiblement acides, permettant ainsi sa séparation du manganèse (II), cobalt (II), nickel (II) et zinc (II).

Une nouvelle série des bases de Schiff dérivée de salicylaldéhyde et des aminopyridines a été synthétisée par Z. Cimmerman et coll.[43]. Ces bases de Schiff ont été appliquées dans l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), en utilisant le chloroforme comme solvant. Ces auteurs ont trouvé que les caractéristiques extractives de ces composés dépendent fortement de leurs structures.

En 2008, M. Hadj Youcef et coll. [60] ont étudié les effets structuraux des o-hydroxy bases de Schiff bidentées; la N-salicylidèneaniline (SA), la N-(2-hydroxy-1-naphthalidène) aniline (HNA), la N-salicylidène-1-naphtylamine (SN), et la N-(2-hydroxy-1-naphthalidène)-1-naphtylamine (HNN), sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) à 25°C dans un milieu sulfate (0.33M) en fonction du pH, la concentration de l'extractant, la nature du solvant. La stœchiométrie de l'espèce organométallique extraite a été déterminée par la méthode des pentes, il s'agit d'un complexe du type $\text{CuL}_2\text{HL} \cdot \text{H}_2\text{O}$ pour la SA et la HNA, et un complexe du type $\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ pour la SN et la HNN. Le tableau 5 présente logarithme des constantes d'équilibres $\log K_{ex}$ des réactions d'extraction du cuivre(II) en fonction de type du solvant.

Tableau 5: Les valeurs de $\log K_{ex}$ du cuivre(II) dans différents solvants.

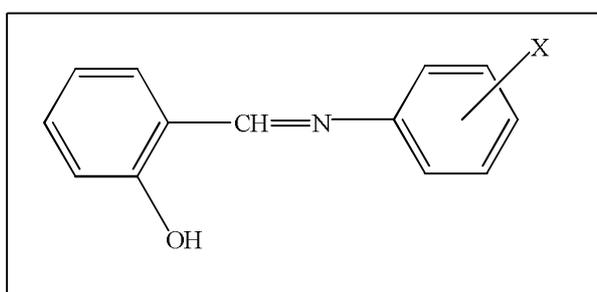
Diluant	$\log K_{ex}$			
	SA	HNA	SN	HNN
Cyclohexane	-4,11	-3,24	-6,79	/
Toluène	-4,64	-3,9	-7,45	-4,38
Chloroforme	-4,35	-5,28	-7,7	-8,05

La meilleure extraction est selon l'ordre suivant :

- SA > HNA > SN > HNN dans le chloroforme pour du pH allant de 4,3 à 6,4.
- HNA > HNN > SA > SN dans le toluène pour du pH allant de 4 à 6,3.
- HNA > SA > SN dans le cyclohexane pour du pH allant de 3,9 à 5,8.

Le même auteur et coll. [61] ont étudié le processus d'extraction par point trouble en employant le ligand chélatant bidenté base de Schiff N-salicylidèneaniline, pour extraire et séparer le cuivre(II) dans un milieu sulfate, en présence d'un surfactant non ionique, le Lutensol A7N. Le processus utilisé est basé sur la formation d'un complexe organique du cuivre(II) qui est soluble dans la phase micellaire du surfactant non ionique, Lutensol A7N. Ensuite, le complexe du cuivre(II) formé est extrait dans la phase riche en surfactant à une température au-dessus de la température du point trouble.

Une série des bases de Schiff du type salicylidèneaniline différemment substituées (Figure 8) ont été utilisées comme des nouvelles molécules extractantes vis-à-vis de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate (force ionique=1) dans le chloroforme, les constantes d'extraction dépendent de la position du substituant sur la partie aniline [62].



X= H, o-CH₃, o-OCH₃, p-OCH₃, m-OCH₃

Figure 8 : Bases de Schiff de type salicylidèneaniline

D'autre part, l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) par la N-2-hydroxybenzylidène en milieu sulfate a été aussi étudiée par A. Aidi et D. Barkat [63], en fonction des paramètres suivants pH, concentration de l'extractant, nature du diluant et la température (10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 50°C). Les résultats indiquent que la meilleure extraction a été obtenue dans le cas du cyclohexane. Les auteurs ont trouvé aussi que le processus d'extraction du cuivre(II) par la N-2-hydroxybenzylidène est endothermique ($\Delta H^\circ = 30.05 \text{ kJ mol}^{-1}$) et n'est pas spontané ($\Delta G = 34.65 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Almi et coll. [64] sont intéressés à l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par salicylidène o-toluidine (HSOT), salicylidène m-toluidine (HSMT), salicylidène p-toluidine (HSPT) et salicylidèneaniline (HSA), en utilisant le chloroforme comme solvant. Ils ont montré que la présence du substituant méthyl dans la salicylidèneaniline augmente la capacité d'extraction du cuivre. L'extraction est meilleure selon l'ordre suivant HSOT ~ HSMT ~ HSPT > HSA.

I.5.2. Extraction du cuivre(II) par les acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont des composés organiques renfermant dans leurs molécules le groupe caractéristique (-COOH) appelé groupe carboxyle. La fonction acide carboxylique est fortement polaire et est à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogènes. Ceci permet la création de ponts hydrogènes par exemple avec un solvant polaire comme l'eau, l'alcool, et d'autres acides carboxyliques.

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 (Figure 9) [25] stables par pont hydrogène, ce qui permet d'expliquer pourquoi leur température d'ébullition est plus élevée que celle des alcools correspondants.

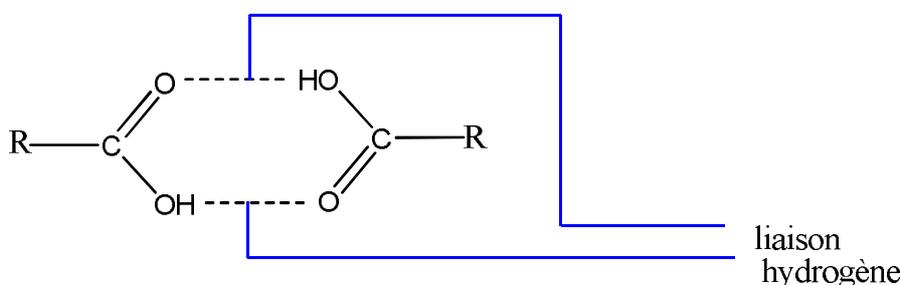
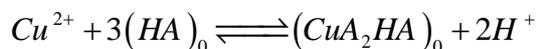
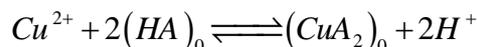


Figure 9 : Structure de dimère d'acide carboxylique.

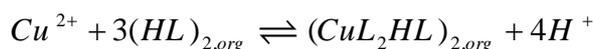
Dans les solvants organiques apolaires, les acides carboxyliques forment également des dimères [65, 67]. On suppose que l'augmentation de cette dimérisation avec la longueur des chaînes est due à une interaction hydrophobe provenant de l'entrelacement des chaînes alkyles.

Les acides carboxyliques (RCOOH) peuvent extraire les ions métalliques par échange cationique grâce à leur fonction acide, mais aussi par solvation en impliquant le doublet libre de la fonction C=O. Ils sont utilisés comme des agents extractants plus importants dans l'extraction des plusieurs ions métalliques [65-71]. L'étude de l'extraction liquide-liquide du cuivre par différents acides carboxyliques a été évoquée par de nombreux auteurs [72].

Yamada et coll. [26] ont étudié l'extraction du cuivre (II) en milieu perchlorate ($[\text{NaClO}_4] = 0.1\text{M}$) par l'acide décanoïque dans le 1-octanol à 25°C. Les monomères et dimères de Cu (II) décanoates étaient responsables de l'extraction. Les espèces extraits dans la phase organique sont de type : CuA_2 , CuA_2HA , Cu_2A_4 et $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$. Les équilibres d'extraction sont décrits comme suit:



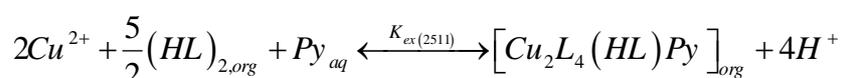
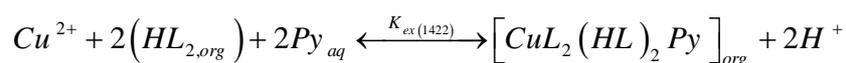
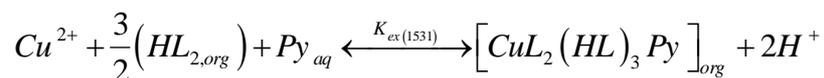
Dans l'extraction du cuivre(II) par différents acides carboxyliques aliphatiques tels que : n-butyrique, n-valérique, n-caproïque, n-heptanoïque, n-caprylique, n-pelargonique et n-caprique, utilisant le benzène comme solvant, Isao Kojima et coll. [73] montrent que l'espèce extraite est de type $(\text{CuL}_2\text{HL})_2$. L'équilibre d'extraction s'écrit:



Ils ont constaté que malgré l'augmentation du coefficient de distribution de l'acide carboxylique avec le nombre d'atomes de carbone dans l'acide carboxylique, la constante d'extraction, K_{ex} , est indépendante du nombre d'atomes de carbone dans l'acide carboxylique, elle reste constante. Ceci est quantitativement expliqué à l'aide de la théorie de solution

régulière: le coefficient de distribution de carboxylates des métaux augmente avec le nombre d'atomes de carbone intervenant dans les carboxylates de la même façon que dans le cas des acides carboxyliques.

Hirose et coll. [74] ont extrait le cuivre (II) avec de l'acide décanoïque dans le benzène en présence de pyridine (Py). Ils ont trouvé les équilibres suivants :



Avec des constantes d'extraction, $\log K_{ex(1531)} = -4.31$, $\log K_{ex(1422)} = -0.61$ et $\log K_{ex(2511)} = -7.88$.

L'extraction du cuivre (II) en solution aqueuse de nitrate d'ammonium a été étudiée à 303 K par l'acide 2-butylthio-dodécanoïque (= 2-BTDA = HR), l'acide 2-bromo-dodécanoïque (= 2-BDA = HR) et l'acide naphthénique (= NA = HR) dans l'hexane comme solvant [72]. La figure 10 présente les structures des ces différents acides carboxyliques.

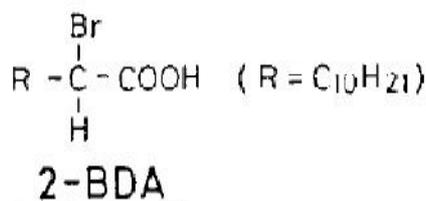
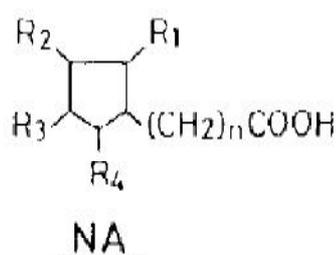
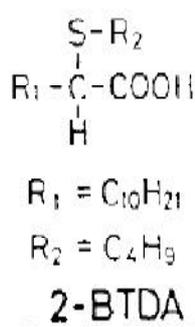


Figure 10 : Les Structures des acides carboxyliques [72].

Il a été constaté que le cuivre (II) est extrait sous forme monomérique avec 2- BDA et 2-BTDA. Cependant, comme une espèce dimérique avec NA selon les relations stœchiométriques suivantes :



Les valeurs de pK_a calculées pour chaque acide carboxylique diminuent selon l'ordre suivant: $\text{NA} \gg 2\text{-BDA} \sim 2\text{-BTDA}$. Il a été considéré que l'atome du brome et le groupe alkylthio sont responsables de l'accroissement de pK_a des acides carboxyliques, ce qui provoquant l'augmentation de la constante d'extraction de 2-BDA et 2-BTDA. D'après ces résultats, il a été conclu que l'acidité des extractants a une influence sur la forme des complexes extraits dans la phase organique et aussi sur les constantes d'extraction.

Les effets des cycles aromatiques sur l'extraction du cuivre (II) en milieu perchlorate avec les acides 1-naphtoïque et 2-naphtoïque, qui ont deux cycles aromatiques, en utilisant le benzène et le 1-octanol comme solvants ont été examinés [75]. Les auteurs ont trouvé que l'acide 2-naphtoïque est nettement inférieur à l'acide 1-naphtoïque, non seulement dans l'extractibilité du cuivre (II), mais aussi à la solubilité dans les deux solvants, le benzène et le 1-octanol, et est similaire à l'acide benzoïque p-substitué. Ils ont constaté aussi que l'extraction n'a pas pu être effectuée dans le cas de l'acide 2-naphtoïque en raison de leur faible solubilité dans le benzène.

Dans le tableau 6, nous regroupons les constantes d'extraction de différentes espèces extraites de carboxylate du cuivre.

Tableau 6: Constantes d'extraction des carboxylates du cuivre

Acide	Solvant	CuL ₂	CuL ₂ HL	CuL ₂ (HL) ₂	Cu ₂ L ₄	Cu ₂ L ₄ (HL)	Cu ₂ L ₄ (HL) ₂
		logk _{ex(10)}	logk _{ex(11)}	log K _{ex(12)}	logk _{ex(2)}	logk _{ex(21)}	logk _{ex(22)}
1-naphtoiq	1-octanol	-7.42	—	—	-12.74	-11.83	—
	benzene	—	—	-6.90	—	—	-10.77
2- naphtoiq	1-octanol	-7.56	—	—	—	—	—
	benzene	—	—	—	—	—	—
Benzoïque [76]	1-octanol	-7.81	—	—	-13.34	—	—
	benzene	—	-7.63	—	—	—	-11.38
Phenyacetique	1-octanol	-7.46	—	—	-12.68	-12.77	—
	benzène	—	-8.07	-7.30	—	—	-10.41
décanoïque	1-octanol[77]	-8.41	-8.65	—	-13.36	—	-13.77
	benzène [78]	—	—	-8.91	—	—	-11.45

J.S. Preston et coll.[17] sont intéressés à la sélectivité d'extraction des métaux divalents à partir de milieu sulfate par un mélange d'acides versatique¹⁰ et 4-(5-nonyl) pyridine. Ces auteurs ont montré que le cuivre(II) était le mieux extrait pour un $pH_{1/2} = 3.16$.

Yamada et coll. [79] ont étudié l'extraction du cuivre par l'acide benzoïque dans le mélange de deux solvants benzène- 1-octanol et benzène - 2-octanone avec une grande variété de proportions du mélange. L'extraction du cuivre (II) avec l'acide benzoïque a été effectué à 25°C en milieu aqueuse (NaClO₄) de force ionique de 0,1 M. Chaque équilibre d'extraction pour ces systèmes a été déterminé par la méthode d'analyse de pente. Les espèces monomère et dimère de benzoate du cuivre (II) ont été trouvées responsables de tous les systèmes d'extraction. Les résultats expérimentaux relatifs à ces études sont regroupés dans les tableaux 7 et 8.

Tableau 7 : Constantes d'extraction de benzoate du cuivre dans un système à deux solvants 1-octanol/benzène [79]

No	C _{ROH}	log K _{ex(10)}	log K _{ex(11)}	log K _{ex(20)}	log K _{ex(21)}	log K _{ex(23)}
0	0	-6.65	-4.40	–	–	-6.89
1	0	–	–	–	–	-4.12
2	0.1	-7.2	-6.11	-10.27	–	-7.99
3	0.25	-7.28	–	-11.20	-9.83	–
4	0.3	-7.51	–	-11.13	-10.75	–
5	0.4	-7.68	–	-11.81	-11.39	–
6	0.5	-7.68	–	-11.58	–	–
7	1.0	-7.99	–	-12.16	–	–
8	2.0	-8.03	–	-12.64	–	–
9	3.0	-8.27	–	-13.39	–	–
10	4.0	-8.15	–	-13.46	–	–
11	5.0	-8.09	–	-13.54	–	–
12	6.0	-7.82	–	-13.36	–	–
13	6.34	-7.81	–	-13.34	–	–

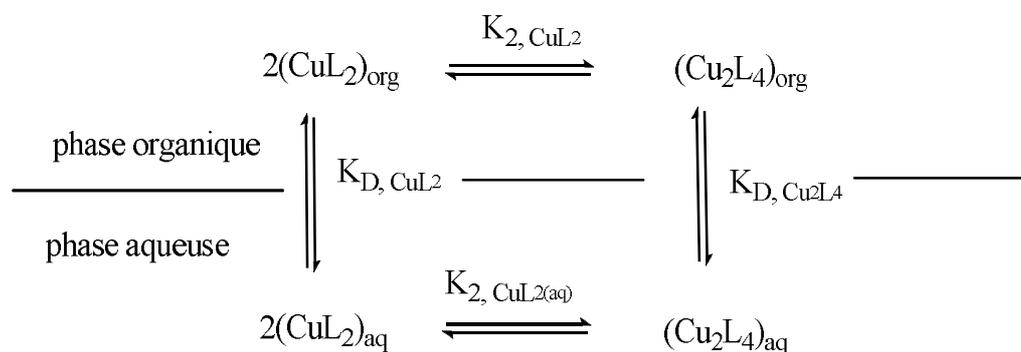
C_{ROH} désigne la concentration molaire du 1-octanol dans le mélange des solvants. Les numéros 0, 1 et 13 désignent le chloroforme, benzène et 1-octanol respectivement.

Tableau 8 : Constantes d'extraction des espèces extraites benzoate du cuivre dans un système à deux solvants 2-octanone/benzène [79]

No	C _{RCO}	log K _{ex(10)}	log K _{ex(11)}	log K _{ex(20)}	log K _{ex(21)}	log K _{ex(23)}
14	0.1	–	-5.37	-9.47	–	-6.25
15	0.2	–	-5.22	-9.68	–	-6.66
16	0.3	-7.25	-5.99	-9.70	–	-7.10
17	0.4	-7.16	–	-10.10	–	-7.34
18	0.5	-7.27	–	-10.25	–	-7.99
19	1.0	-8.07	–	-11.74	-10.22	–
20	2.0	-8.36	–	-11.67	-11.11	–
21	3.0	-8.46	–	-12.00	–	–
22	4.0	-8.48	–	-12.51	–	–
23	5.0	-8.48	–	-12.94	–	–
24	6.0	-8.52	–	13.02	–	–
25	6.40	-8.53	–	-13.28	–	–

C_{RCO} désigne la concentration molaire du 2-octanone dans le mélange des solvants. Le numéro 25 désigne le 2-octanone.

Les mêmes auteurs ont étudié la relation entre les constantes de dimérisation et de partition du benzoate du cuivre (CuL₂). La dimérisation de monomère benzoate du cuivre CuL₂ peut être représentée par la figure 11 :

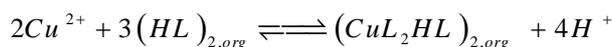
**Figure 11:** Dimérisation de monomère benzoate du cuivre CuL₂

La relation entre les quatre types des constantes d'équilibres décrite ci-dessous peut s'appliquer dans le schéma ci-dessus:

$$2\log K_{D,CuL_2} + \log K_{2,CuL_2} = 2\log K_{2,CuL_2(aq)} + \log K_{D,Cu_2L_4}$$

En 2011, une étude concernant l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate ($[Na_2SO_4] = 0.1M$) par l'acide laurique dans le benzène a été effectuée par Ghanadzadeh et coll.[80]. Ils ont constaté que le coefficient de distribution (D) et le pourcentage d'extraction (% E) augmentent avec l'augmentation du pH. Ils ont aussi observé que le pH, le pourcentage d'extraction (E%) et la constante distribution (D) diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale du Cu (II) (5.10^{-4} à $2,5.10^{-2}$ M) et diminuent avec l'augmentation de la concentration d'acide laurique (0,2 à 0,5M). L'énergie libre de Gibbs ΔG a été calculée à différentes concentrations du Cu(II) dans la phase aqueuse, les valeurs négatives de ΔG indiquent que l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique est spontanée

L'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique s'effectue selon la réaction suivante :



F. Adjel a étudié l'extraction synergique du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide caprique en présence de l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO) et la méthyl isobutyl cétone (MIBK) dans le chloroforme. On absence du TOPO et MIBK, le cuivre(II) est extrait comme un complexe de type CuL_22HL . A des faibles concentrations de l'agent synergique TOPO ou MIBK, une synergie positive est observée. Tandis que, l'augmentation de la concentration de TOPO et MIBK dans la phase organique résulte une diminution de l'extraction [81].

Une étude similaire est effectuée par K. Oukebdane et coll.[25] qui ont décrit l'extraction synergique du cuivre (II) en milieu chlorure par l'acide laurique, en présence de l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) dans le chloroforme. Le cuivre(II) est extrait comme un complexe de type $(CuCl)_2 TOPO (LA-H)_2$ dans la phase organique. Il a été aussi montré que l'augmentation de la concentration de KCl dans la phase aqueuse améliore le rendement d'extraction.

I.5.3. Extraction du chrome(III) par les bases de Schiff

Al Zoubi et coll.[82] sont intéressés à l'extraction du chrome(III) et du cuivre(II) par la (N, N-p-phénylène bis (5-amino-2-méthoxy-phénol)) de formule générale illustrée dans la figure 12.

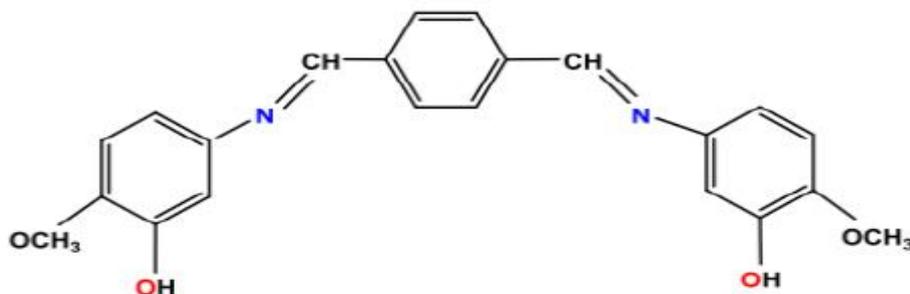


Figure 12: Formule générale de N, N-p-phénylène bis (5-amino-2-méthoxy-phénol).

Ce ligand a été synthétisé par une réaction entre terephthaldialdéhyde et 5-amino-2-méthoxy-phénol. La base de Schiff a été caractérisée par différentes méthodes spectrales, tels que la spectroscopie de masse (SM) et la spectroscopie infrarouge(IR). L'extraction liquide-liquide a été étudiée en fonction des paramètres suivants : la force ionique et la nature du solvant (chloroforme, nitrobenzène), à une température de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ en milieu KCl (0,1M) dans une gamme du pH compris entre 5,5 et 8 pour le cuivre(II) et 6 à 8,2 pour le chrome(III). Ils ont constaté que malgré le changement du solvant, aucun effet sur l'extraction du cuivre(II) et du chrome(III) n'est observé.

Par conséquent, l'étude de l'effet de la force ionique sur l'extraction du chrome(III) et du cuivre(II) a montré que l'extraction a diminué avec la diminution de la force ionique.

Les mêmes auteurs [83] ont préparé cinq nouveaux types des bases de Schiff macrocycliques par une réaction entre pyridine-2,6-dicarbohydrazide et pyridine-2,6-thiodicarbohydrazide avec dicarbonyles (Figure 13). La base de Schiff dérivée du pyridine-2,6-dicarbohydrazide et benzyl a été utilisée comme extractant dans l'extraction du chrome(III) dans le chloroforme et le dichlorométhane comme solvants. L'extraction a été réalisée à un pH compris entre 4,5 et 7,2 pour le cuivre(II) et 5 à 8 pour le chrome(III). Les groupements amide phényle et pyridine dans le macrocycle de base de Schiff ont conduit à une grande augmentation de l'extraction de ces ions métalliques.

L'augmentation de nombres d'oxygène et nitrogène dans la base de Schiff augmente aussi le pourcentage d'extraction, la meilleure extraction a été observée dans le dichlorométhane. Cependant, les ions métalliques sont extraits selon l'ordre $\text{Cu (II)} > \text{Cr(III)}$, qui est le même ordre de diminution du rayon ionique.

Deux nouvelles bases de Schiff (I) et (II) contenant l'azote et le soufre et l'oxygène comme des atomes donneurs ont été synthétisées [84] par la condensation de bis-aldéhyde et amino thio (Figure 14). La base de Schiff (I) a été employée dans l'extraction par solvant du chrome(III) en utilisant l'absorption de flamme atomique.

L'influence des plusieurs paramètres tels que : le pH, la force ionique de la phase aqueuse, la concentration de l'extractant et la nature du solvant sur l'efficacité d'extraction a été étudiée. Les résultats ont montré que la capacité d'extraction diminue selon l'ordre suivant : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Les compositions de l'espèce extraite ont été déterminées. Les résultats indiquent que H_2L extrait efficacement le chrome(III) en phase aqueuse contenant 0.1 mol de KCl dans l'intervalle du pH compris entre 7 et 8.5. La composition du complexe extrait était de 1: 1 (L: M) pour le ligand dans le dichlorométhane.

L'influence de la concentration de KCl sur l'efficacité d'extraction a été étudiée dans des solutions contenant $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ en Cr^{3+} dans la phase aqueuse avec $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ en (H_2L) dans la phase organique. Il a été trouvé que le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la force ionique du milieu aqueux [84].

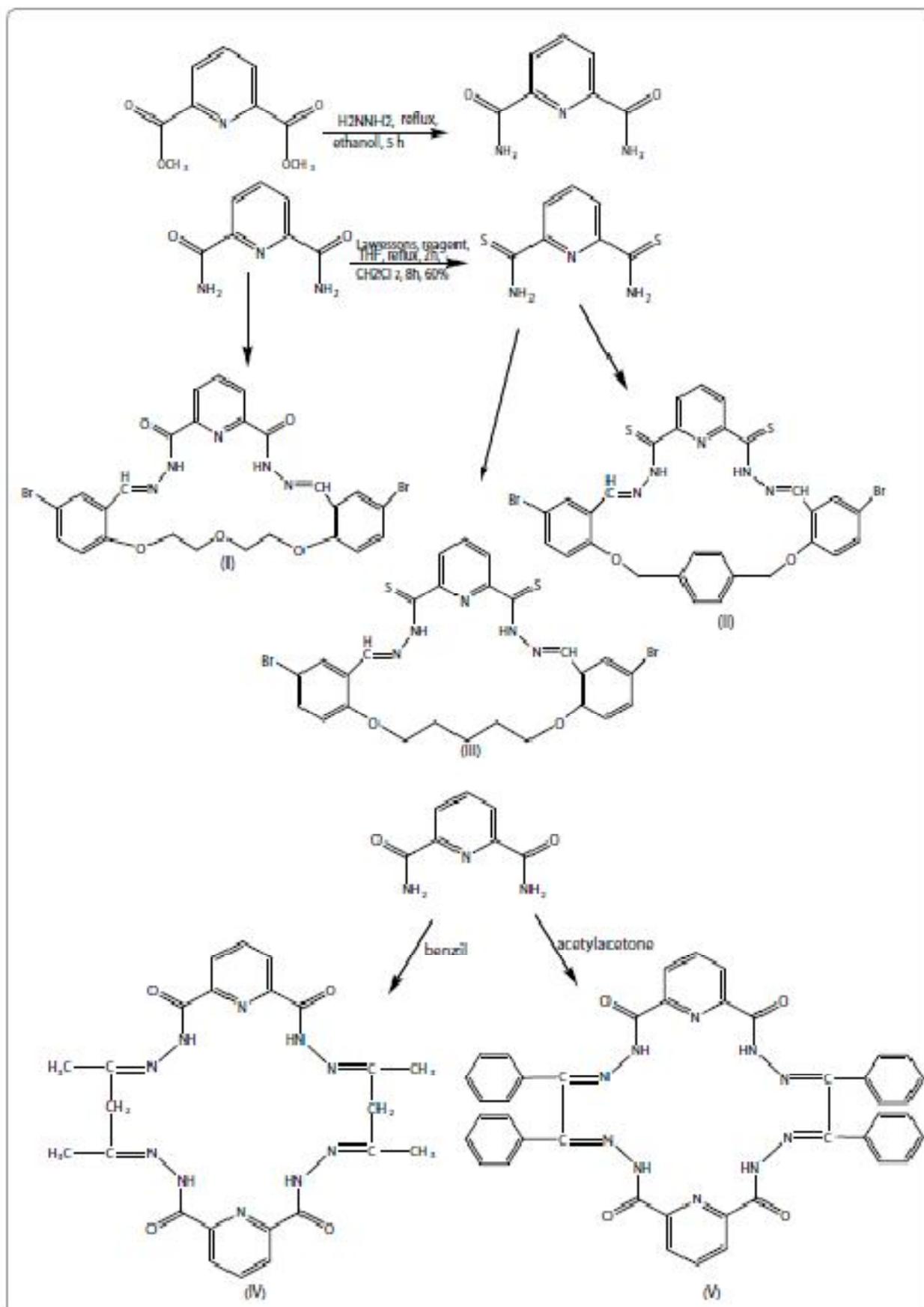


Figure 13: Synthèses des bases de Schiff [83].

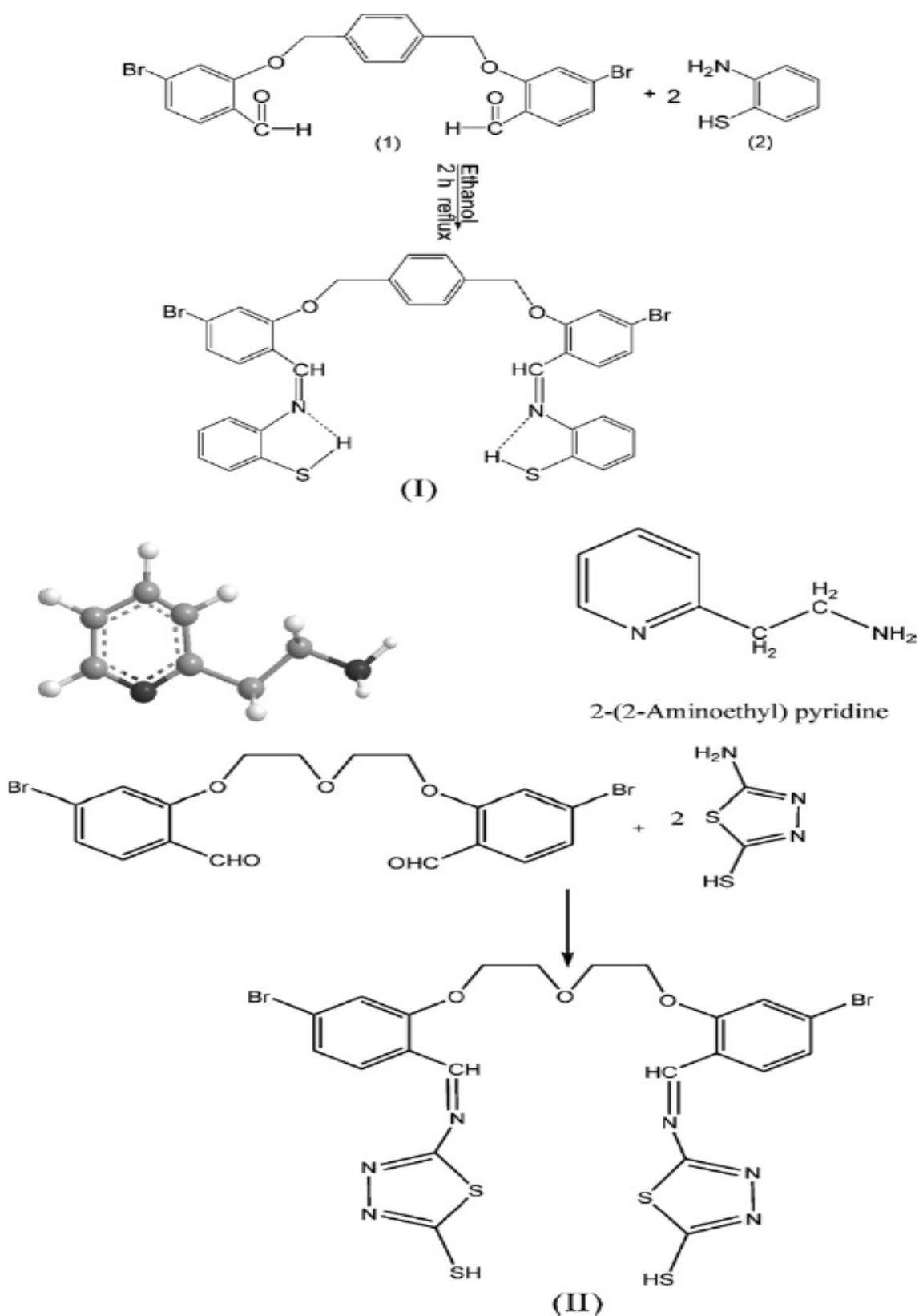


Figure 14: Synthèses des bases de Schiff (I) et (II) [84].

Une série de dérivées de benzyloxybenzaldéhyde (1-4) ont été synthétisées par la réaction de 4- (bromométhyl) benzonitrile avec du 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde (vanilline), le 2-hydroxy-3- méthoxybenzaldéhyde (o-vanilline), le 2-hydroxy- 4- méthoxybenzaldéhyde et 2-hydroxy-5-méthoxybenzaldéhyde. Les réactions de condensation entre les nouveaux dérivés de benzyloxybenzaldéhyde (1-4) avec 40-aminobenzo-15-couronne-5 ont donné des nouveaux composés de base de Schiff (5-8). La structure de ces composés est représentée dans la figure 15.

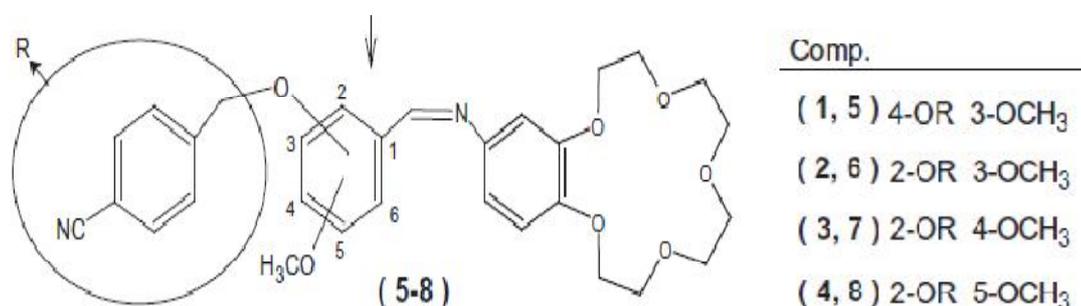


Figure 15: Structure de composés de bases de Schiff (5-8)[85].

Les propriétés de complexation des composés 5-8 ont été étudiées par l'extraction liquide-liquide de certains métaux de transition, y compris le chrome(III), en utilisant le chloroforme comme solvant. Les résultats obtenus indiquent que les composés de base de Schiff (5-8) ont des capacités les plus élevées d'extraire le chrome(III) par rapport aux autres cations métalliques tel que : Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} . Les constantes d'extraction pour l'ion Cr^{3+} ont été calculées pour tous les composés de base de Schiff (5-8) et elles sont égales aux 16,36, 16,22, 16,30 et 16,08, respectivement. Ces valeurs élevées peuvent être expliquées par la stabilité des complexes du chrome(III) formés dans la phase organique [85].

I.5.4. Extraction du chrome(III) par les acides carboxyliques

Le comportement d'extraction de plusieurs ions métalliques, y compris le chrome(III) avec des acides carboxyliques a été rapporté par Preston [86]. La phase aqueuse est composée de 0.05 mole L⁻¹ en Cr (NO₃)₃ et 1.0 mole L⁻¹ de NO₃ (Na, H), elle a été préparée en faisant réagir ce métal avec l'acide sulfurique. La phase organique est composée de l'acide carboxylique (0.50 mole L⁻¹) dans le xylène. Les acides carboxyliques utilisés comme extractants sont représentés sur la figure 16.

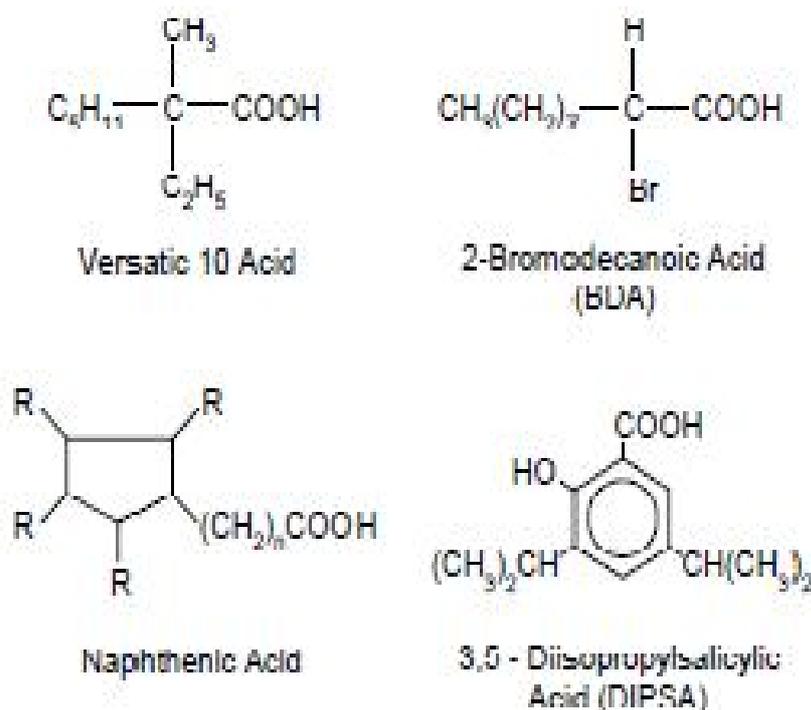


Figure 16 : Les acides carboxyliques utilisés par Preston [86].

Le chrome (III) a été extrait par l'acide 2-bromodecanoïque et l'acide 3,1-diisopropylsalicylique à pH_{0.5} de 2.56 et de 2.50 respectivement avec un temps de 150 heures pour atteindre l'équilibre dans ces systèmes. Le chrome (III) n'a pas été extrait par l'acide Versatique® 10 ou acide naphténiq. Ceci a été attribué à la formation de l'hydroxyde du métal dans la phase aqueuse [87].

L'utilisation de l'acide hexanoïque a été rapportée pour l'extraction du chrome (III) à partir d'une solution de chlorure par Apostoluk et coll. [88]. La phase aqueuse est composée de chlorure du chrome (1.09×10⁻³ mole L⁻¹) et le chlorure de sodium (0.10 mole L⁻¹), l'acide hexanoïque (0.104 mole L⁻¹) est dilué dans le tétrachlorure de carbone comme phase organique.

Ces auteurs ont constaté qu'un temps de contact de 48 heures a été exigé pour atteindre l'équilibre dans ce système d'extraction.

Ils ont observé aussi que l'augmentation de la concentration en ion chlorure de 0.10 à 3.00 moles. L⁻¹ augmente l'extraction du chrome (III). Une augmentation de la concentration initial du chrome (III) de 2×10^{-4} à 1×10^{-2} moles L⁻¹ a comme conséquence, une extraction élevée du chrome(III). La concentration initiale du Cr³⁺ a une influence sur la formation des complexes du chrome polynucléaire dans la phase organique. Une augmentation de la concentration d'extractant dans la gamme 0.1-1.0 mole L⁻¹ décale la courbe d'extraction vers des faibles valeurs du pH. En se basant sur ces données, il a été conclu que les espèces extraites sont de type $[\text{Cr}(\text{OH})\text{R}_2\text{HR}]_3$.

Les mêmes auteurs ont également comparé une gamme d'acides carboxyliques comme extractants. Ils ont conclu que pour les acides carboxyliques de chaîne linéaire, les molécules avec une plus longue chaîne étaient les meilleurs extractants, cela est dû aux changements de la solubilité de l'acide dans la phase aqueuse. Les acides carboxyliques à chaînes ramifiées étaient plus efficaces que l'extractant correspondant à chaîne linéaire bien qu'aucune explication n'a été offerte pour cette observation [89].

Enfin, cette étude bibliographique montre qu'il y'a un manque de travaux publiés relatifs à l'extraction des métaux par l'acide laurique et la salicylidèneaniline et surtout dans l'étude détaillées et approfondie de l'effet du solvant, que se soit polaire ou non polaire sur l'extraction du chrome(III) par ces deux extractants. Ce manque de travaux publiés nous permet de situer le sujet traité dans ce travail et de mettre en exergue à la fois son importance ainsi que les originalités que nous avons apportées.

En effet, dans notre travail on a étudié l'extraction par solvant du cuivre(II) et du chrome(III) par l'acide laurique et la salicylidèneaniline à partir d'un milieu nitrate de force ionique = 1, en utilisant différents solvants non polaires et polaires tels que : le cyclohexane, le toluène, le dichlorométhane, le chloroforme, le 1-octanol et la MIBK. La stœchiométrie des espèces organométalliques extraites sera établie par la méthode bi-logarithmique des pentes. Les constantes d'extraction et l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) seront déterminées pour tous les solvants étudiés.

CHAPITRE II

EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR L'ACIDE LAURIQUE

On se propose dans cette partie du travail d'étudier l'extraction liquide- liquide du cuivre(II), à partir d'un milieu nitrate par l'acide laurique (HL), en utilisant différents solvants non polaires et polaires tels que : le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone (MIBK).

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées :

- Etude de l'effet du pH de la phase aqueuse.
- Etude de l'effet de la concentration de l'acide laurique dans la phase organique.
- Etude de l'effet du solvant.
- Etude thermodynamique de l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique.

Le but de ces études vise en même temps l'optimisation des paramètres d'extraction ainsi que la recherche des stœchiométries des espèces extraites, la détermination des constantes d'extraction et l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) pour chaque solvant.

II. 1. L'ACIDE LAURIQUE

II. 1. 1. Description et application

L'acide laurique, appelé aussi acide n-dodécanoïque, est un acide gras saturé à 12 atomes de carbone, de formule semi-développée $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$. On le trouve notamment dans l'huile de coco et dans l'huile de palmiste, deux huiles alimentaires particulièrement riches en acide laurique et en acide myristique. Il est aussi retrouvé en faible quantité dans le lait de vache ainsi que dans le lait maternel humain. Ses propriétés antimicrobiennes seraient très importantes pour les nourrissons puisque leur système immunitaire n'est pas complètement développé.

L'acide laurique possède une très faible toxicité et est par conséquent utilisé dans de nombreux savons et shampooings. Le lauryl sulfate de sodium est le dérivé de l'acide laurique le plus fréquemment utilisé pour cet usage. Du fait que la molécule d'acide laurique a une queue non-polaire hydrocarbonée et une tête polaire carboxylique, il peut réagir avec les solvants polaires, aussi bien qu'avec les graisses, ce qui permet à l'eau de dissoudre les graisses. Ceci explique l'aptitude des shampooings à dégraisser les cheveux. Comme l'acide laurique est peu coûteux, se conserve bien, est non toxique et sans danger à manipuler. L'acide laurique est solide à température ambiante mais fond aisément dans l'eau bouillante ; il peut

donc être combiné sous forme liquide avec des solutés variées et utilisé pour déterminer leur masse moléculaire. La réduction de l'acide laurique donne le 1-dodécanol.

II. 1. 2. Propriétés physico-chimiques

L'acide laurique est un solide blanc avec une faible odeur d'huile de laurier. Il est stable, combustible, incompatible avec les bases et les agents réducteurs ou oxydants. Bien que l'acide laurique puisse brûler, il tend à fondre et à se vaporiser à moins d'être en contact avec un agent oxydant. Ces propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau 9.

L'acide laurique a une faible solubilité dans l'eau, ceci s'explique par la possibilité pour deux molécules de se lier, les centres polaires ne sont donc plus disponibles pour établir un pont hydrogène avec une molécule d'eau. Cependant, L'acide laurique est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient souvent entre elles par des liaisons hydrogène et forment des dimères [25, 81] dans les solvants non polaires (figure 17a), tels que les hydrocarbures aliphatiques, ce qui permet d'expliquer pourquoi leur température d'ébullition est plus élevée que celle des alcools correspondants. Dans les solvants polaires, tels les alcools ou les cétones, les interactions des molécules du solvant et celles du l'acide laurique s'opposent à l'association des molécules de ce dernier. L'acide laurique se trouve alors sous forme de monomère [90, 91] comme c'est indiqué par la figure 17b.

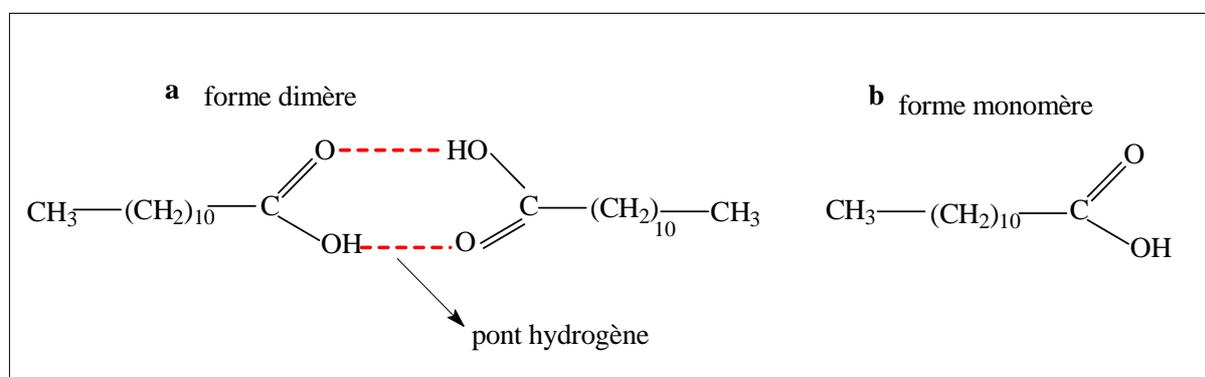


Figure 17 : a/ Structure dimérique de l'acide laurique dans les solvants non polaires, b/ Structure monomérique de l'acide laurique dans les solvants polaires.

Tableau 9 : Propriétés physico-chimiques de l'acide laurique.

Formule brute	$C_{12}H_{24}O_2$
Masse molaire	200,3178 ± 0.0119 g/mol C 71.95 %, H 12.08 %, O 15.97 %
T° fusion	44 à 46 °C
T° ébullition	225 °C à 100 mmHg
Densité	0.85 g/cm ³ (75°C) 0.88 g/cm ³ (40°C)
Viscosité	1.67cP (130°C)
Masse volumique	6.91 (vapeur) 0.883 à 25 °C (liquide)
Point d'éclair	> 160°C
Pression de vapeur saturante	1 mmHg à 121 °C 50 mm Hg à 210 °C

II. 2. PARTIE EXPERIMENTALE

II. 2. 1. Produits et solutions

- La solution du cuivre (II) a été préparée à partir de nitrate du cuivre ($CuN_2O_8 \cdot 3H_2O$) (Biochem) et de nitrate de sodium ($NaNO_3$) (Biochem) utilisé comme milieu ionique.
- L'acide Laurique (Biochem) est utilisé comme extractant ($C_{12}H_{24}O_2$) (Biochem).
- Les solvants organiques: le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la MIBK (méthylisobutylcétone) sont pré-équilibrés avec une solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Une solution aqueuse de soude (NaOH) (Biochem).

II. 2. 2. Techniques et appareillages utilisés

- Le dosage du cuivre(II) dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).
- La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de type PHS-3E.
- Les spectres visibles ont été enregistrés sur un spectrophotomètre PHOTO LAB 6100-VIS.
- Balance électronique de type NAHITA.

II. 2. 3. Procédure analytique de l'extraction

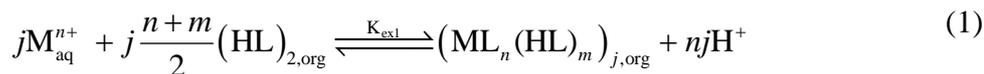
Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 30 ml d'une solution aqueuse de force ionique unitaire ($[\text{NaNO}_3] = 1\text{M}$) contenant le cuivre de concentration $1,57 \times 10^{-3} \text{ M}$ a agité avec 30 ml de solvant organique contenant 0,01M, 0,02M, 0,04M de l'acide laurique. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0,1 M de même force ionique dans le système. Au bout de 20 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du cuivre(II) au pH considéré. La concentration du cuivre(II) dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations du cuivre(II) dans la phase aqueuse avant et après l'extraction. Le cuivre absorbe à une $\lambda_{\text{max}} = 810\text{nm}$.

II. 3. DISCUSSION DES RESULTATS

II. 3. 1. Traitement général de l'extraction des métaux divalents par l'acide Laurique

Il est bien connu que les acides carboxyliques existent sous forme de dimère dans les solvants non polaires comme le chloroforme et le cyclohexane [25, 81]. Cependant, dans les solvants polaires tels que : le 1-octanol et les acides carboxyliques, existent sous forme de monomère [26, 92].

L'extraction d'une espèce métallique M^{2+} par l'acide laurique $(\text{HL})_2$ dans les solvants non polaires décrite par l'équilibre suivant :



Qui a pour constante d'extraction

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

Où, les espèces dans les phases aqueuse et organique sont désignées par les indices aq et org respectivement. Autres paramètres sont définis comme suit:

n : charge cationique.

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

j : degré de polymérisation du complexe (métal-HL) dans la phase organique.

$(\text{HL})_2$: l'acide laurique en forme dimère.

Le coefficient de distribution du métal est défini par:

$$\begin{aligned} D &= \frac{C_{M,\text{org}}}{C_{M,\text{aq}}} = \sum_j \sum_m j [\text{ML}_n(\text{HL})_m]_{\text{org}} / [M^{2+}] \alpha_M \\ &= \sum_j \sum_m \left(j K_{\text{ex1}} [M^{n+}]_{\text{aq}}^{(j-1)} \alpha_M^{-1} [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(n+m)/2} [\text{H}^+]^{-nj} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

Avec $C_{M,\text{org}}$: la concentration totale du métal dans la phase organique à l'équilibre est égale à la concentration des complexes extraits $\times j$.

$C_{M,\text{aq}}$: La concentration totale du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.

α_M : le coefficient de complexation du métal dans la phase aqueuse.

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors :

$$\log D = (j-1) \log [M^{n+}]_{\text{aq}} + j \frac{n+m}{2} \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + (nj) \text{pH} - \log \alpha_M + \log j + \log K_{\text{ex1}} \quad (4)$$

A partir de l'équation 4, la méthode de l'analyse des pentes permet de déterminer les coefficients j , n , m et ainsi la stœchiométrie du complexe extrait.

La relation $\log D = f(\text{pH})$ à $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$ constante devrait rapporter une ligne droite avec une pente de n seulement quand j et α_M sont égaux à l'unité.

Avec une concentration prédéterminée en acide laurique dans les deux phases organique et aqueuse, la relation :

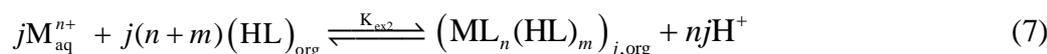
$$\log D + \log [M^{n+}]_{\text{aq}} = f(\log [M^{n+}]_{\text{aq}} + n \text{pH}) \quad (5)$$

Devrait donner une ligne droite de pente j . D'autre part, la relation :

$$\log D - (j-1) \log [M^{n+}]_{\text{aq}} - (nj) \text{pH} = f(\log [(\text{HL})_2]) \quad (6)$$

Devrait rapporter une ligne droite de pente $j \frac{n+m}{2}$ qui intersecte l'axe des ordonnées à $(\log K_{\text{ex1}} + \log \alpha_M + \log j)$.

Dans les solvants polaires, l'extraction d'une espèce métallique M^{2+} par l'acide laurique (HL) décrite par l'équilibre suivant :



La constante d'équilibre d'extraction K_{ex2} a pour expression:

$$K_{\text{ex2}} = \frac{[(\text{ML}_n(\text{HL})_m)_{j,\text{org}}] [\text{H}^+]^{nj}}{[M^{n+}]_{\text{aq}}^j [\text{HL}]_{\text{org}}^{j(n+m)}} \quad (8)$$

Le coefficient de distribution du métal est défini par:

$$\begin{aligned} D &= \frac{C_{M_{\text{org}}}}{C_{M_{\text{aq}}}} = \sum_j \sum_m j [\text{ML}_n(\text{HL})_m]_{\text{org}} / [M^{2+}] \alpha_M \\ &= \sum_j \sum_m \left(j K_{\text{ex2}} [M^{n+}]_{\text{aq}}^{(j-1)} \alpha_M^{-1} [(\text{HL})]_{\text{org}}^{j(n+m)} [\text{H}^+]^{-nj} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors :

$$\log D = (j-1) \log [M^{n+}]_{\text{aq}} + j(n+m) \log [(\text{HL})]_{\text{org}} + (nj) \text{pH} - \log \alpha_M + \log j + \log K_{\text{ex2}} \quad (10)$$

A partir de l'équation 10, la méthode de l'analyse des pentes permet de déterminer les coefficients j , n , m et ainsi la stœchiométrie du complexe extrait.

La relation, $\log D = f(\text{pH})$, à $[(HL)]_{\text{org}}$ constante devrait rapporter une ligne droite avec une pente de n seulement quand j et α_M sont égaux à l'unité.

Avec une concentration prédéterminée en acide laurique dans les deux phases organique et aqueuse, la relation :

$$\log D + \log [M^{n+}]_{aq} = f(\log [M^{n+}]_{aq} + n \text{pH}) \quad (11)$$

Devrait donner une ligne droite de pente j . D'autre part, la relation :

$$\log D - (j-1) \log [M^{n+}]_{aq} - (nj) \text{pH} = f(\log [(HL)]) \quad (12)$$

Devrait rapporter une ligne droite de pente $j(n+m)$ qui intersecte l'axe des ordonnées à $(\log K_{\text{ex}2} + \log \alpha_M + \log j)$.

Le pourcentage d'extractions ($\%E$) du métal peut être décrit par l'expression suivante :

$$\%E = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (13)$$

Pour cela, nous avons réalisé des extractions en faisant varier le pH de la phase aqueuse et la concentration de l'extractant séparément. La mesure, par le spectre photomètre UV- Visible, de la concentration du cuivre(II) dans la phase aqueuse avant et après l'extraction permet de calculer le coefficient de distribution D .

II. 3. 2. Effet du pH

L'étude de l'influence du pH sur l'extraction du cuivre (II) en milieu nitrate par l'acide laurique a été réalisée dans le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la MIBK.

Afin de déterminer le domaine du pH d'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique, nous avons effectué des extractions en faisant varier le pH de la phase aqueuse. La méthode des pentes consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du cuivre ($\log D$) en fonction du pH pour différentes concentrations en HL (0.01M, 0.02M, 0.04M).

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 18 - 23. On constate que l'extraction du cuivre(II) augmente avec l'augmentation du pH de la phase aqueuse. Les courbes expérimentales, $\log D = f(\text{pH})$ sont des droites de pente voisine de 2, donc $n = 2$. Ceci montre clairement l'échange entre deux protons de l'extractant et les ions Cu^{2+} de la solution aqueuse.

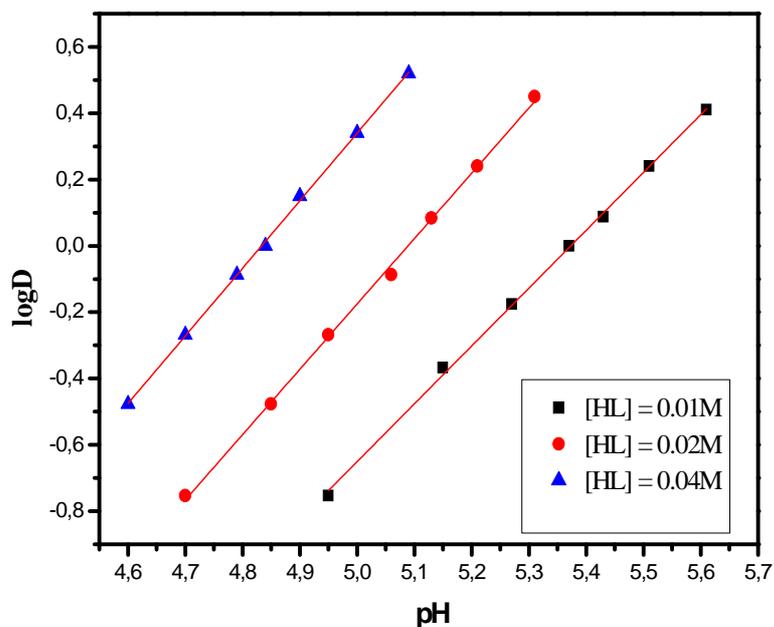


Figure 18: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le cyclohexane.

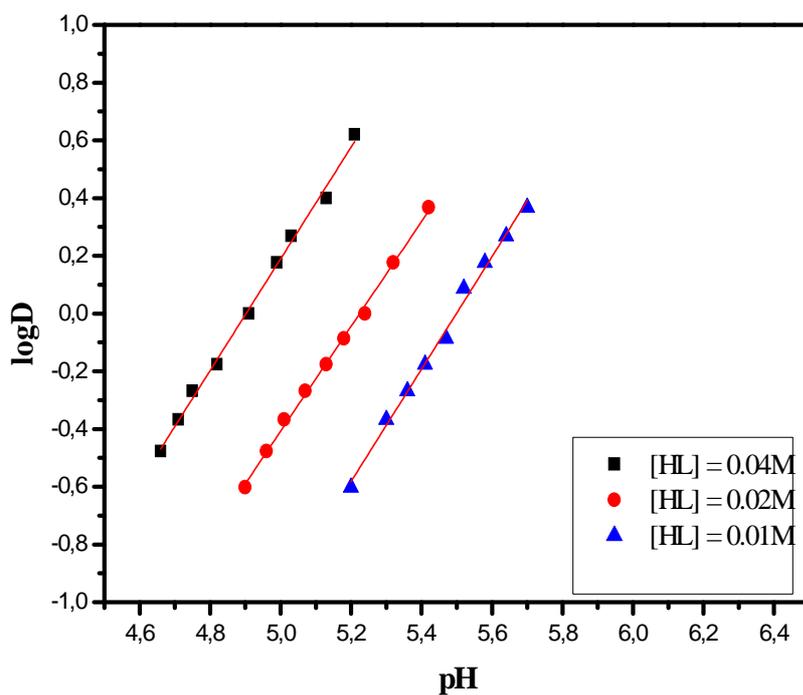


Figure 19: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le dichlorométhane.

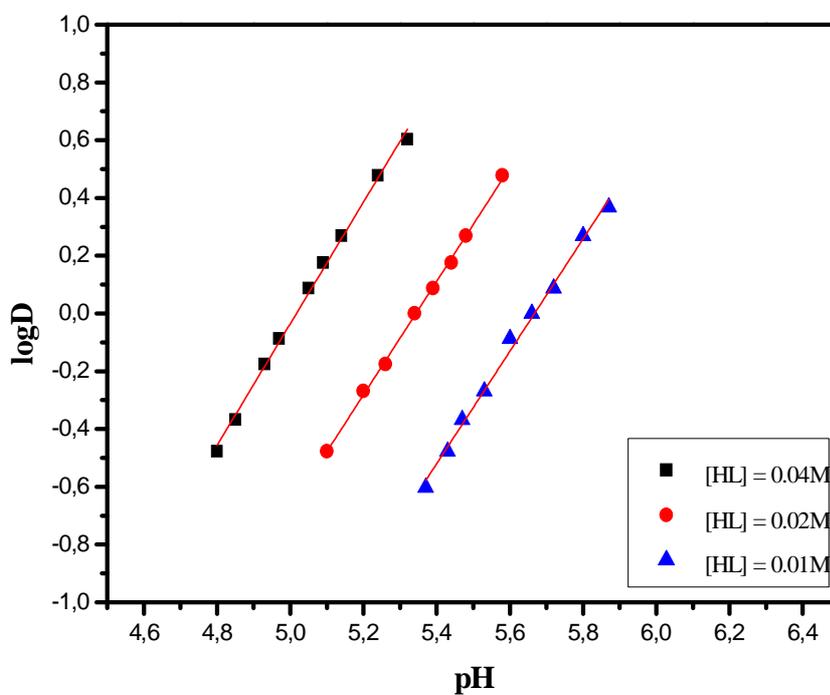


Figure 20: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le chloroforme.

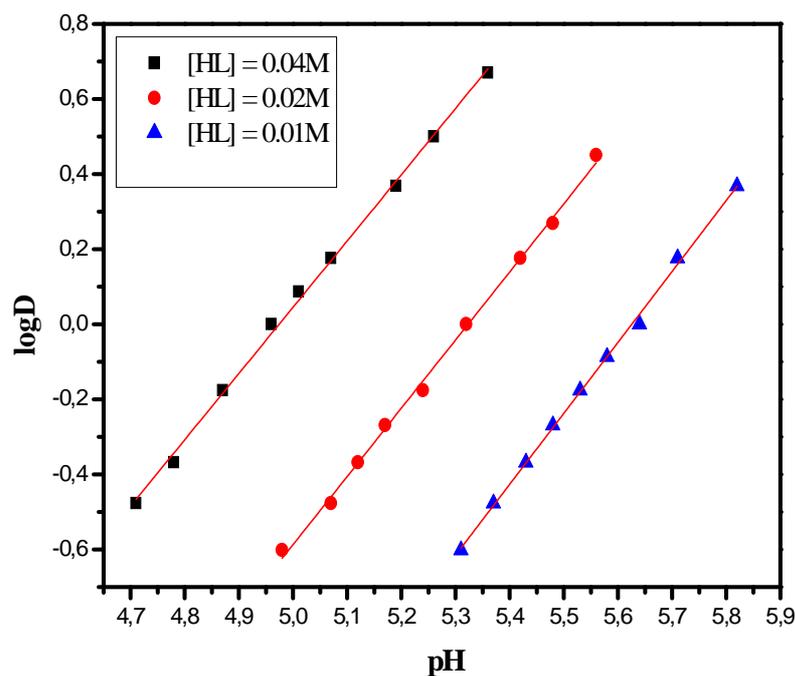


Figure 21: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le toluène.

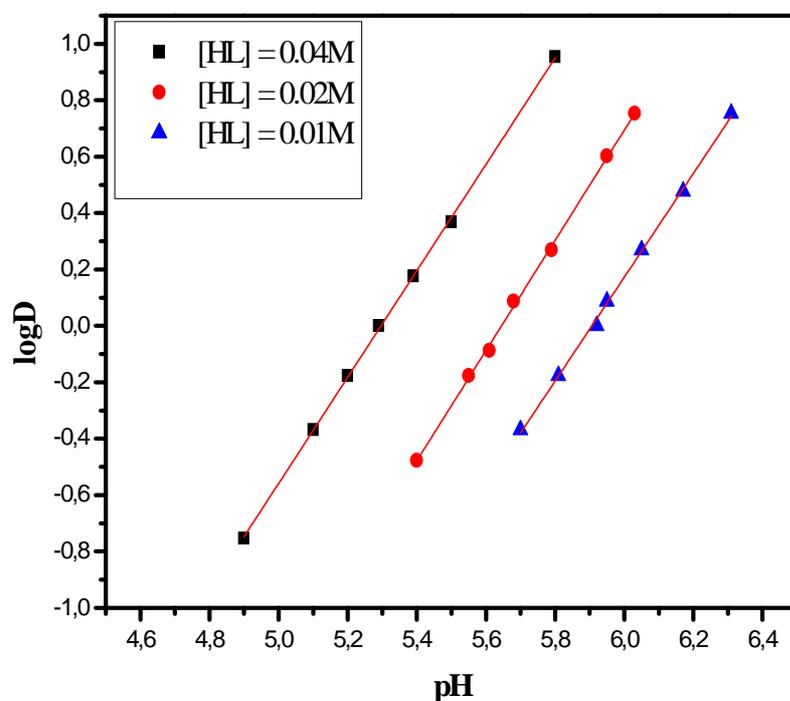


Figure 22: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le 1-octanol.

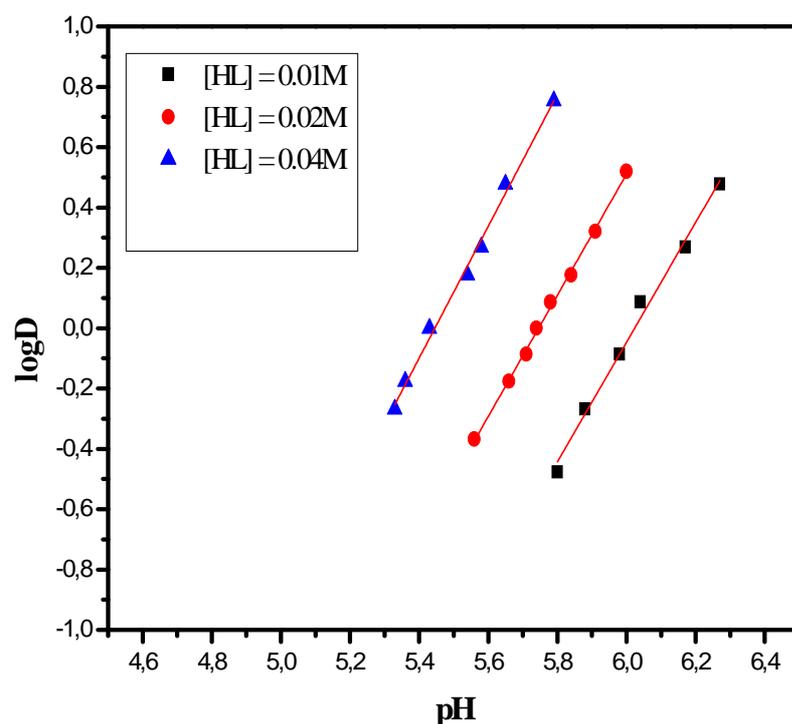


Figure 23: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans la MIBK

Les tableaux 10- 15 portent les rendements d'extraction du cuivre(II) en fonction du pH de la phase aqueuse. On constate que le rendement d'extraction augmente notablement avec l'augmentation du pH. Ceci est en accord avec l'équation de l'équilibre d'extraction. Dans le cas de cyclohexane, le taux d'extraction passe de 24.77 % pour un $\text{pH} = 4.60$ à 89.96% pour $\text{pH} = 5.27$ (tableau 10), ce qui implique que lorsque le pH de la phase aqueuse augmente, le nombre de protons échangeables augmente, et par conséquent l'échange $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ est important.

Le même résultat a été observé par Ghanadzadeh et coll [80] qui ont étudié l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide laurique dans le benzène. Ils ont constaté que le coefficient de distribution (D) et le pourcentage d'extraction (% E) augmentent avec l'augmentation du pH.

Tableau 10 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le cyclohexane. $[Cu^{2+}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$.

pH	$[Cu^{2+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cu^{2+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.53	1.25	0.31	0.24	19.75
4.60	1.18	0.38	0.32	24.77
4.70	1.02	0.54	0.53	34.80
4.79	0.86	0.70	0.81	44.83
4.84	0.78	0.78	0.99	49.84
4.93	0.62	0.94	1.49	59.87
5.04	0.47	1.09	2.32	69.90
5.15	0.31	1.25	3.98	79.93
5.27	0.15	1.41	8.96	89.96

Tableau 11 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le dichlorométhane. $[Cu^{2+}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04M$.

pH	$[Cu^{2+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cu^{2+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.66	1.18	0.38	0.32	24.77
4.71	1.10	0.46	0.42	29.78
4.75	1.02	0.54	0.53	34.80
4.82	0.94	0.62	0.66	39.81
4.86	0.86	0.70	0.81	44.83
4.91	0.78	0.78	0.99	49.84
4.94	0.70	0.86	1.21	54.86
4.99	0.62	0.94	1.49	59.87
5.03	0.55	1.01	1.84	64.89
5.13	0.39	1.17	2.98	74.92
5.24	0.23	1.33	5.64	84.95

Tableau 12 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le toluène. $[Cu^{2+}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL]= 0.04M$.

pH	$[Cu^{2+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cu^{2+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.71	1.18	0.38	0.32	24.77
4.78	1.10	0.46	0.42	29.78
4.87	0.94	0.62	0.66	39.81
4.92	0.86	0.70	0.81	44.83
4.96	0.78	0.78	0.99	49.84
5.01	0.70	0.86	1.21	54.86
5.07	0.62	0.94	1.49	59.87
5.14	0.55	1.01	1.84	64.89
5.19	0.47	1.09	2.32	69.90
5.29	0.31	1.25	3.98	79.93
5.44	0.15	1.41	8.96	89.96

Tableau 13 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le chloroforme. $[Cu^{2+}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL]= 0.04M$.

pH	$[Cu^{2+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cu^{2+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.8	1.18	0.38	0.32	24.77
4.85	1.10	0.46	0.42	29.78
4.93	0.94	0.62	0.66	39.81
4.97	0.86	0.70	0.81	44.83
5.05	0.70	0.86	1.21	54.86
5.09	0.62	0.94	1.49	59.87
5.14	0.55	1.01	1.84	64.89
5.24	0.39	1.17	2.98	74.92
5.32	0.31	1.25	3.98	79.93

Tableau 14 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans le 1-octanol. $[Cu^{2+}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04 M$.

pH	$[Cu^{2+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cu^{2+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.9	1.33	0.23	0.17	14.73
5.1	1.10	0.46	0.42	29.78
5.2	0.94	0.62	0.66	39.81
5.29	0.78	0.78	0.99	49.84
5.39	0.62	0.94	1.49	59.87
5.5	0.47	1.09	2.32	69.90
5.6	0.31	1.25	3.98	79.93
5.7	0.23	1.33	5.64	84.95

Tableau 15 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HL dans la MIBK. $[Cu^{2+}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04 M$.

pH	$[Cu^{2+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cu^{2+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
5.33	1.023	0.54	0.53	34.80
5.36	0.94	0.62	0.66	39.81
5.43	0.78	0.78	0.99	49.84
5.54	0.62	0.94	1.49	59.87
5.58	0.55	1.01	1.84	64.89
5.65	0.39	1.17	2.98	74.92
5.79	0.23	1.33	5.64	84.95

II. 3. 3. Détermination du degré de polymérisation

Le degré de polymérisation du laurate du cuivre extrait est déterminé par la pente de la courbe $(\log D + \log [Cu^{+2}]_{aq}) = f(\log [Cu^{+2}]_{aq} + 2pH)$. Les résultats obtenus pour les différents solvants examinés, non polaires et polaires, sont illustrés sur les figures 24 et 25 respectivement. Les courbes obtenues pour les divers solvants sont des lignes droites de pente voisine de l'unité ($j = 1$). Ceci confirme la forme monomérique du complexe extrait. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés précédemment sur les figures (18-23).

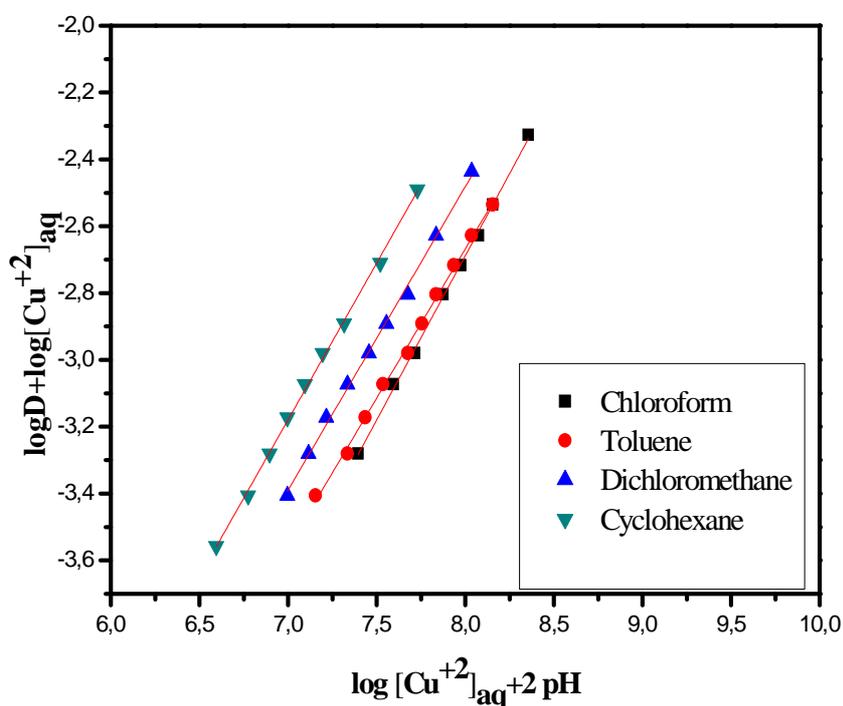


Figure 24: Détermination du degré de polymérisation du complexe extrait du cuivre(II) dans les solvants non polaires.

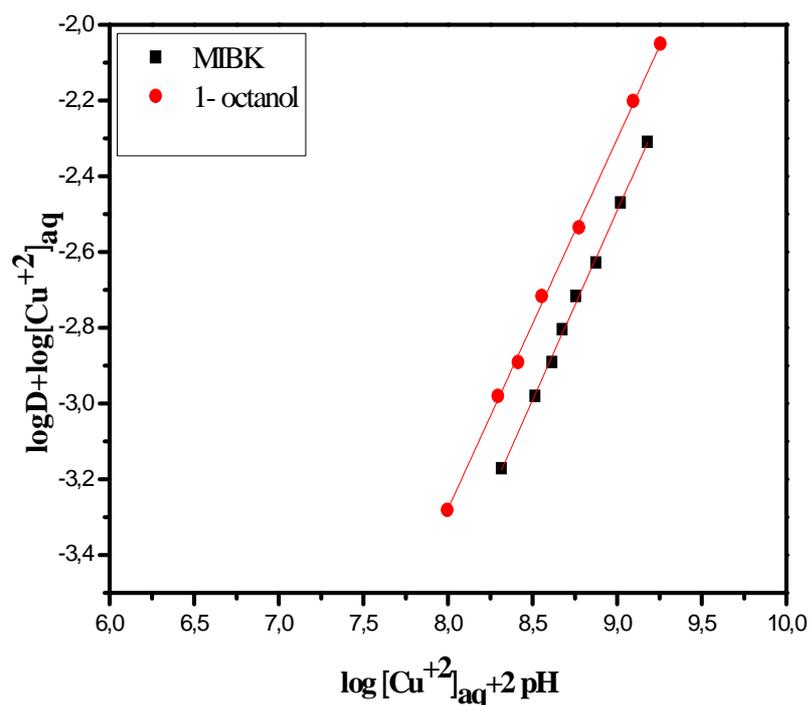


Figure 25: Détermination du degré de polymérisation du complexe extrait du cuivre(II) dans les solvants polaires.

II. 3. 4. Effet de la concentration de l'acide laurique

Afin de déterminer le nombre de molécules de l'acide laurique participant à l'extraction du cuivre(II), nous avons suivi les variations de $\log D$ en fonction de $\log[(HL)_2]$ et $\log[HL]$ à pH constant. L'extraction du métal a été réalisée en milieu nitrate de force ionique unitaire dans plusieurs solvants tels que : le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la MIBK.

Sur les figures 26-29, nous représentons les variations de $\log D = f(\log [(HL)_2])$ à différentes valeurs du pH pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans des solvants non polaires tels que le cyclohexane, le dichlorométhane le chloroforme et le toluène.

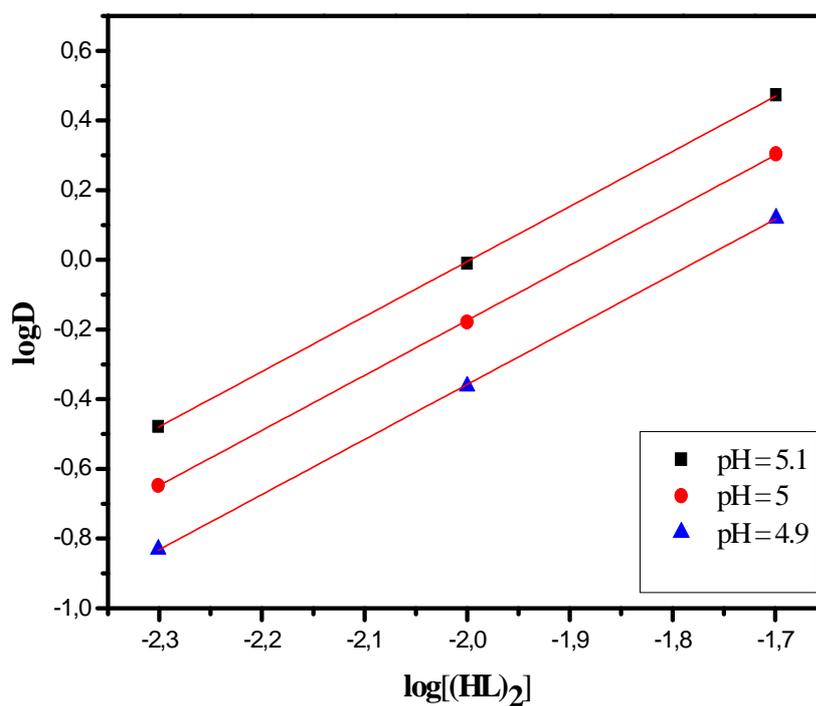


Figure 26: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le cyclohexane.

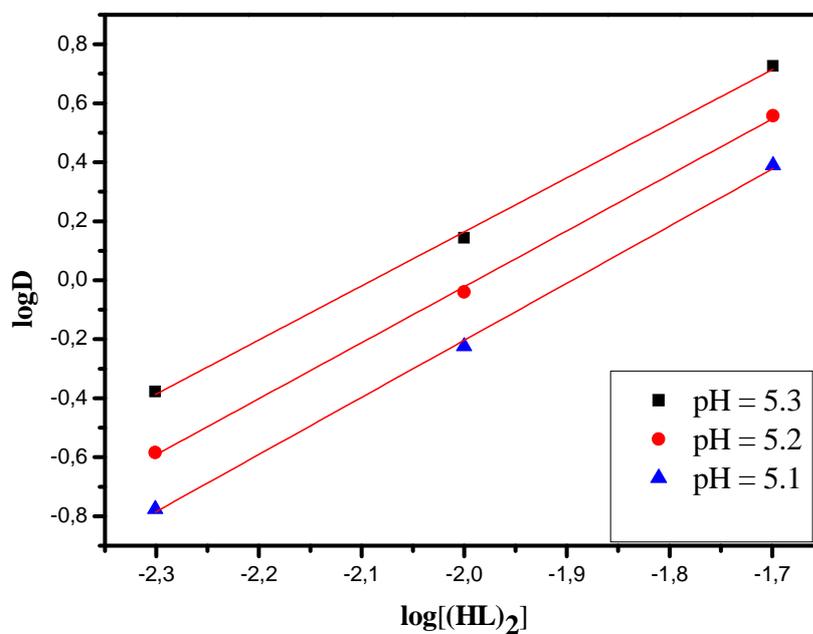


Figure 27: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le dichlorométhane.

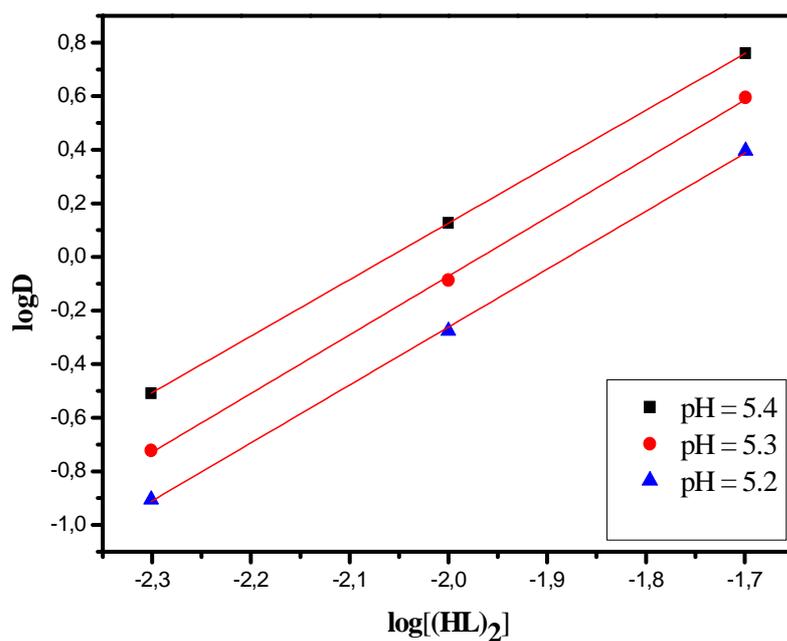


Figure 28: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le chloroforme.

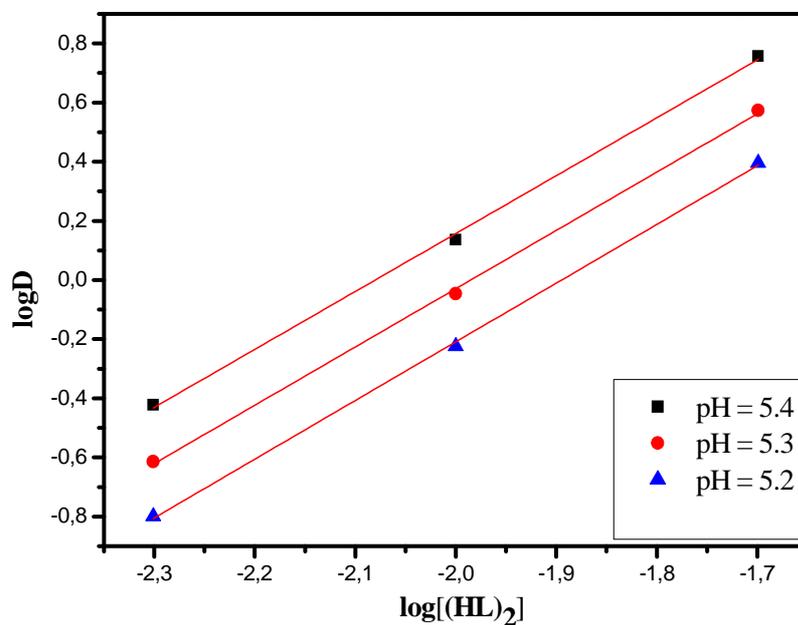


Figure 29: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le toluène.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de $2((n+m)/2 = 2)$, c. à. d, $m = 2$. Ceci confirme l'intervention de deux molécules dimériques de l'acide laurique à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$. Le même type d'espèce extrait a été rapporté pour l'extraction du cuivre (II) avec l'acide 2-butylthiododecanoïque et 2-bromododecanoïque dans le hexane [72]. Adjel et coll. [93] ont étudié l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dans un milieu sulfate La stœchiométrie obtenus est identique à celle des travaux cités ci-dessus, et le complexe formé dans la phase organique est de type $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$.

Les tableaux 16-19 portent les rendements d'extraction du cuivre(II) en fonction de la concentration en acide laurique dans les solvants non polaire. Il est clair ici que l'extraction du cuivre(II) est favorisée à forte concentration de l'acide laurique. Dans le cas du cyclohexane, le taux d'extraction passe de 32.34 % pour 0.005 M en $(\text{HL})_2$ à 85.36 % pour 0.02 M en $(\text{HL})_2$ (tableau 16). Cela montre qu'en enrichissant la phase organique en extractant, on favorise la formation du complexe HL-Cu. Ce même phénomène est observé dans les autres solvants (tableaux 17-19).

Tableau 16 : Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le cyclohexane à $\text{pH} = 5.2$.

$[(\text{HL})_2]$	$\log D$	D	%E
0.005	-0.32	0.47	32.34
0.01	0.19	1.54	60.75
0.02	0.76	5.83	85.36

Tableau 17 : Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le dichlorométhane à pH = 5.2.

$[(HL)_2]$	$\log D$	D	%E
0.005	-0.58	0.26	20.63
0.01	-0.04	0.91	47.69
0.02	0.55	3.61	78.31

Tableau 18 : Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le toluène à pH = 5.2.

$[(HL)_2]$	$\log D$	D	%E
0.005	-0.79	0.15	13.70
0.01	-0.22	0.59	37.38
0.02	0.39	2.48	71.33

Tableau 19 : Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le chloroforme à pH = 5.2.

$[(HL)_2]$	$\log D$	D	%E
0.005	-0.90	0.12	11.03
0.01	-0.27	0.53	34.93
0.02	0.37	2.37	70.37

Sous les conditions expérimentales actuelles, la concentration du métal dans la phase organique est négligeable par rapport à la concentration de l'extractant. La concentration du dimère dans les solvants non polaires est donc :

$$[(HL)_2] = [HL] / 2.$$

D'après les résultats précédents, l'équilibre global de l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans les solvants non polaires peut être formulé comme suit:



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

$$\log D = 2\log[(HL)_2]_{org} + 2\text{pH} + \log K_{ex1} \quad (15)$$

Pour confirmer la stœchiométrie finale de l'espèce organométallique extraite, nous avons réalisé les spectres électroniques de la phase organique dans différents solvants non polaires comme : le cyclohexane, le chloroforme le dichlorométhane et le toluène.

Les spectres obtenus sont représentés dans les figures (30 - 33), ils montrent une large bande située dans la région 620-675 nm. Ce qui indique qu'il s'agit d'un complexe de géométrie octaédrique constitué par un ion Cu^{2+} central entouré par deux molécules dimères d'acide laurique, les positions axiales de l'octaèdre sont probablement occupées par deux molécules d'eau[81]. Nos résultats sont similaires à ceux obtenus par A. Bartecki et coll.[94] qui ont montré l'existence de la géométrie octaédrique pour les complexes du cuivre(II) avec l'acide caprique comme extractant.

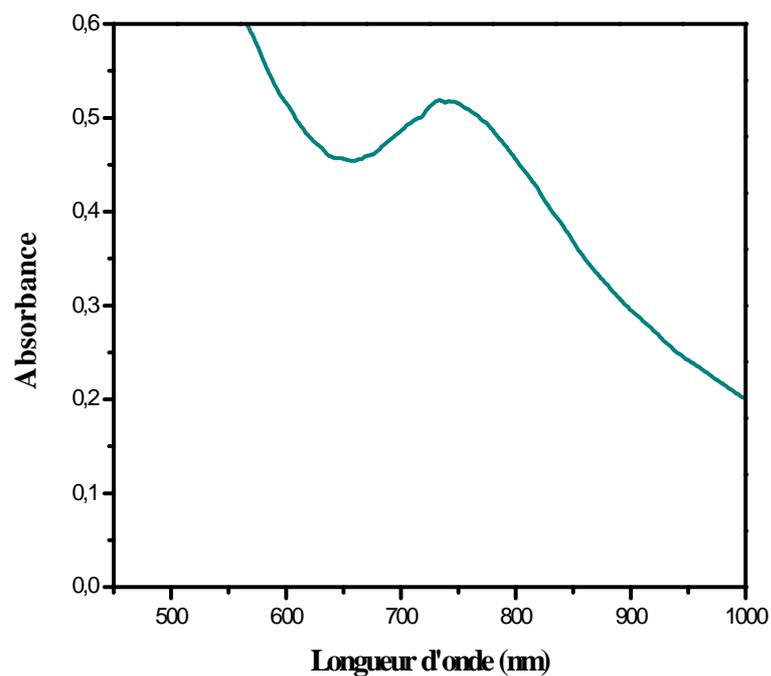


Figure 30: Spectre électronique visible du complexe du cuivre(II) dans le cyclohexane.

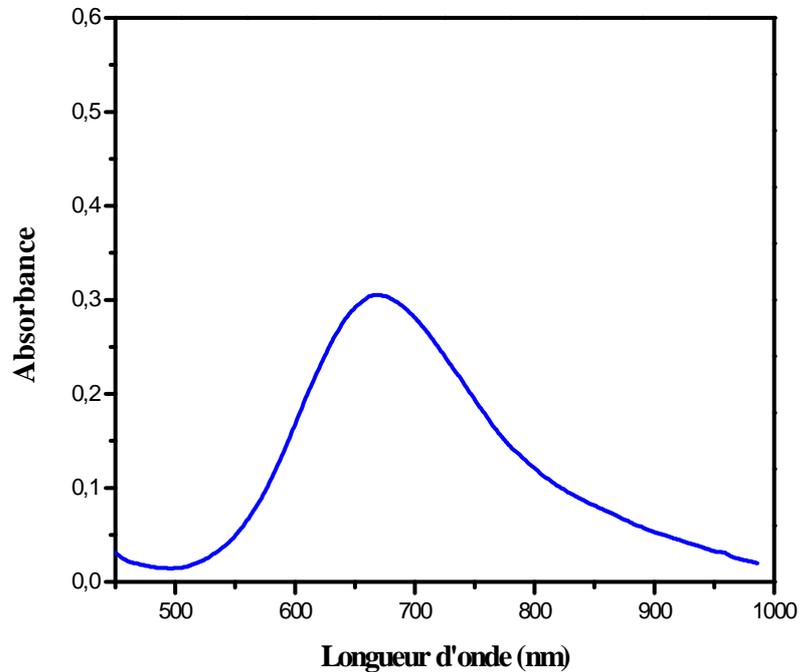


Figure 31: Spectre électronique visible du complexe du cuivre(II) dans le dichlorométhane.

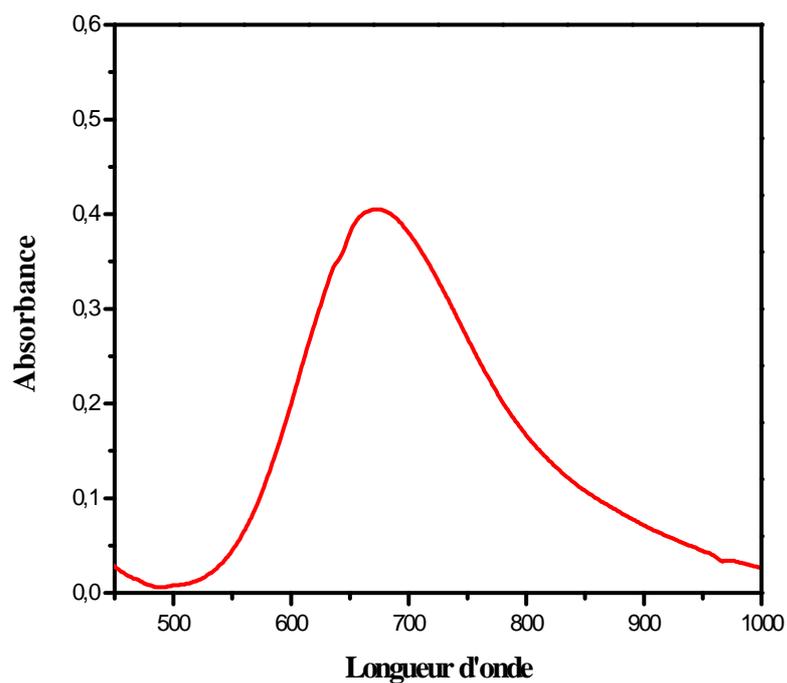


Figure 32: Spectre électronique visible du complexe du cuivre(II) dans le chloroforme.

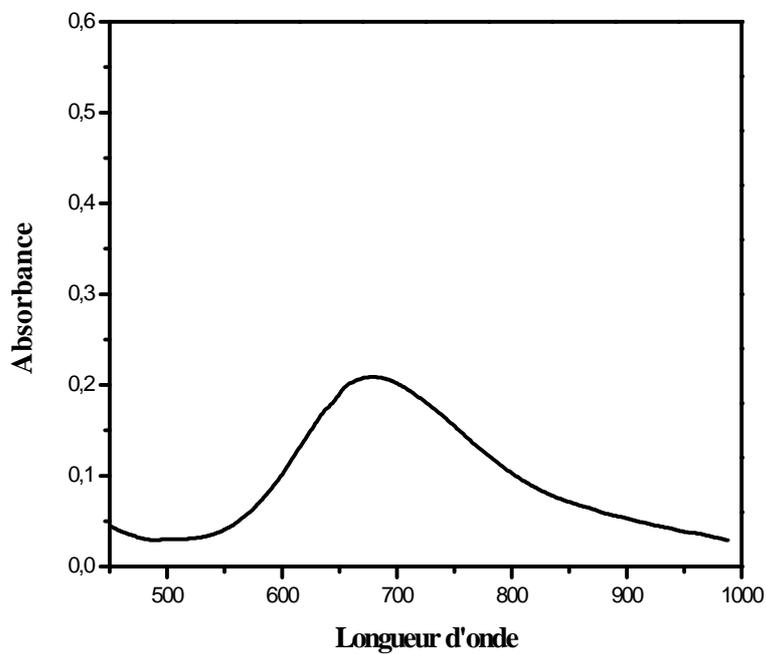


Figure 33: Spectre électronique visible du complexe du cuivre(II) dans le toluène.

Nous avons résumé dans le tableau 20, les longueurs d'ondes maximales (λ_{\max} en nm) des complexes extraits dans les solvants non polaires.

Tableau 20 : Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II) dans les solvants non polaires.

Solvants	Longueur d'onde (nm)
Cyclohexane	660
Dichlorométhane	670
Chloroforme	671
Toluène	675

A la lumière de résultats précédents, nous avons représenté dans la figure 34, la structure proposée du complexe extrait $\text{CuL}_2(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans les solvants non polaires.

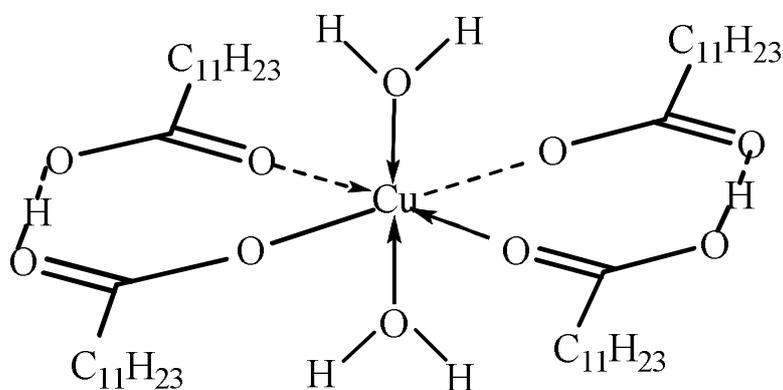


Figure 34: Structure du complexe $\text{CuL}_2(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Par ailleurs nous avons représenté sur les figures 35 et 36, les variations de $\log D = f(\log[HL])$ pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans le 1-octanol et la MIBK.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 ($2+m = 2$), c. à. d, $m = 0$. Ceci confirme l'intervention de deux molécules monomériques de l'acide laurique à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie CuL_2 . Des processus analogues sont rencontrés lors de l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) sous forme du complexe CuL_2 [26, 95].

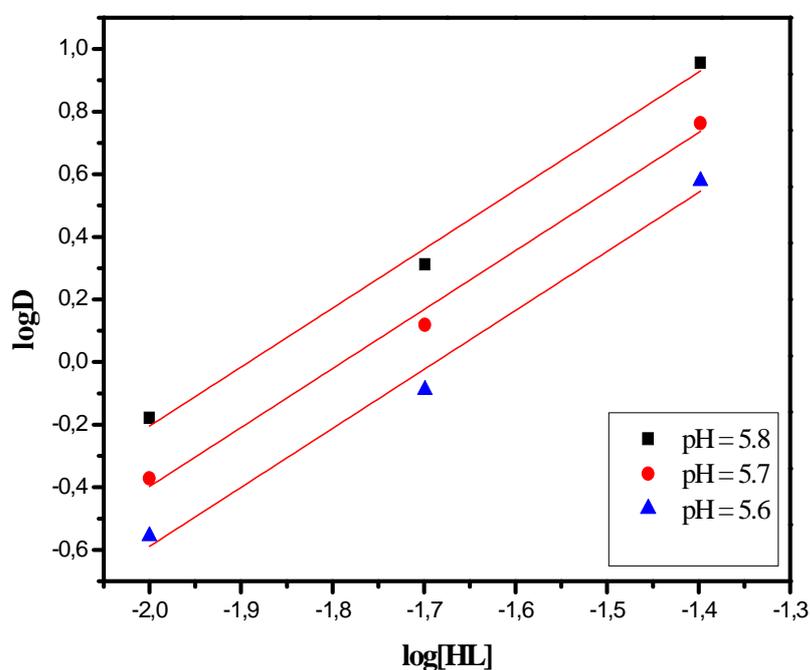


Figure 35: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[Na^+, NO_3^-] = 1 M$, $T = 25^\circ C$, dans le 1-octanol.

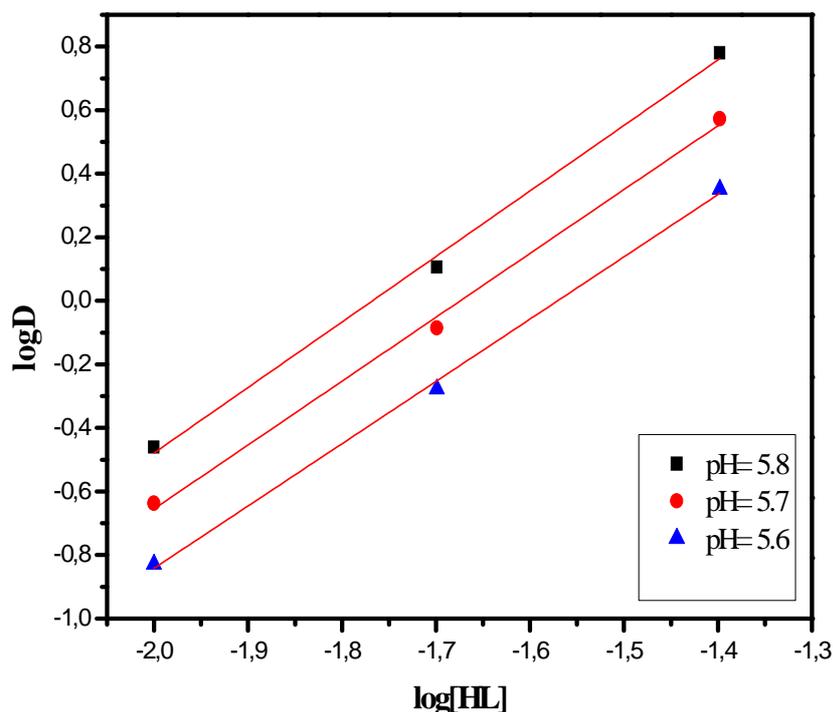


Figure 36: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans la MIBK.

Les tableaux 21 et 22 portent les rendements d'extraction du cuivre(II) en fonction de la concentration en acide laurique dans les solvants polaires. Ici il est clair que l'extraction du cuivre(II) est favorisée à forte concentration de l'extractant, dans le cas du 1-octanol, le taux d'extraction passe de 29,87 % pour 0,01 M en HL à 85,30 % pour 0,04 M HL (tableau 21). Cela montre qu'en enrichissant la phase organique en extractant, on favorise la formation du complexe HL-Cu. Ce même phénomène a été observé dans la MIBK (tableau 22).

Tableau 21 : Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre (II) dans le 1-octanol à $\text{pH} = 5.7$.

[HL]	log D	D	%E
0.01	-0.37	0.42	29.87
0.02	0.11	1.30	56.69
0.04	0.76	5.80	85.30

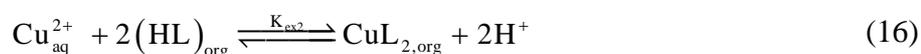
Tableau 22 : Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du cuivre (II) dans la MIBK à pH = 5.7.

[HL]	log D	D	%E
0.01	-0.63	0.23	18.69
0.02	-0.08	0.82	45.08
0.04	0.57	3.74	78.90

Sous les conditions expérimentales actuelles, la concentration du métal dans la phase organique est négligeable par rapport à la concentration de l'extractant. Dans les solvants polaires, l'acide laurique existe sous forme monomérique, donc la concentration du monomère a été calculée comme suit : $[(HL)] = C_{HL}$.

Avec : C_{HL} = la concentration de l'acide laurique.

D'après les résultats précédents, l'équilibre global de l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans les solvants polaires peut être formulé comme suit:



La constante d'équilibre de l'extraction $\log K_{ex2}$ est calculée à partir de la relation suivante:

$$\log D = 2\log [HL]_{org} + 2\text{pH} + \log K_{ex2} \quad (17)$$

Pour confirmer la stœchiométrie finale de l'espèce organométallique extraite lors de l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique, nous avons réalisé les spectres électroniques de la phase organique dans le 1-octanol et la MIBK.

Les spectres obtenus sont représentés dans les figures 37 et 38. ils montrent une large bande située dans la région 668-700 nm, ce qui indique qu'il s'agit d'un complexe de géométrie octaédrique constitué par un ion Cu^{2+} central entouré par deux molécules monomères de l'acide laurique, qui participent dans la coordination de l'ion métallique par leurs groupements carbonyle. Les positions axiales de l'octaèdre sont probablement occupées par deux molécules d'eau ou deux molécules du solvant [26].

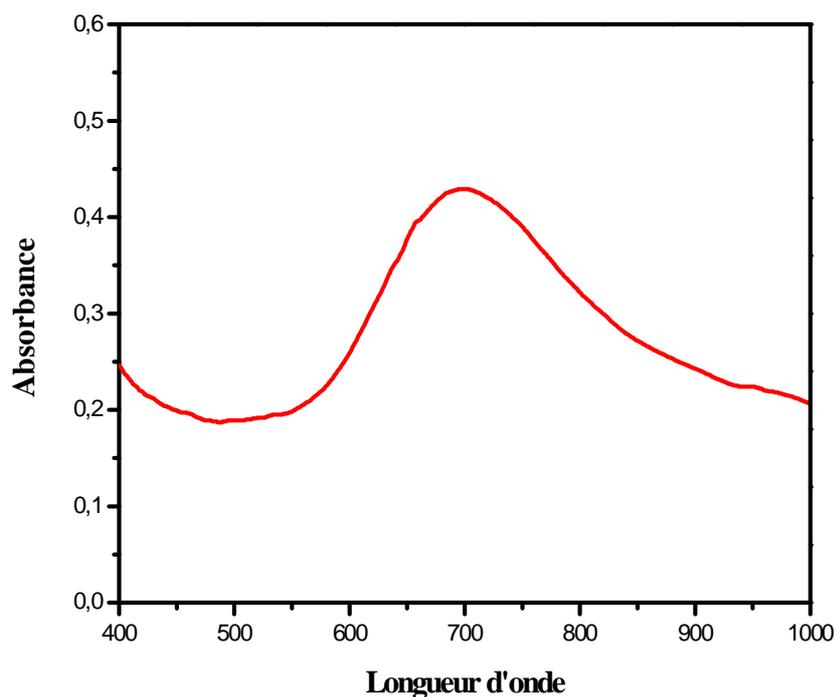


Figure 37 : Spectre électronique visible du complexe du cuivre(II) dans le 1-octanol.

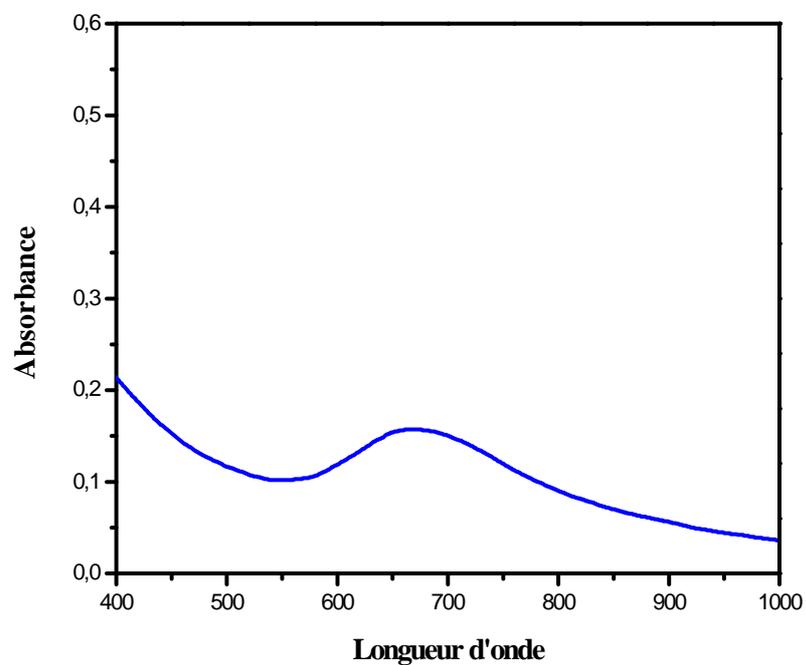


Figure 38 : Spectre électronique visible du complexe du cuivre(II) dans la MIBK.

Nous avons résumé dans le tableau 23, les longueurs d'ondes maximales (λ_{\max} en nm) des complexes du cuivre(II) dans le 1-octanol et la MIBK.

Tableau 23 : Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II) dans les solvants polaires.

Solvant	Longueur d'onde (nm)
1-octanol	700
MIBK	668

À la lumière de résultats précédents, nous avons représenté dans la figure 39, la structure proposée du complexe extrait CuL_2 dans les solvants polaires.

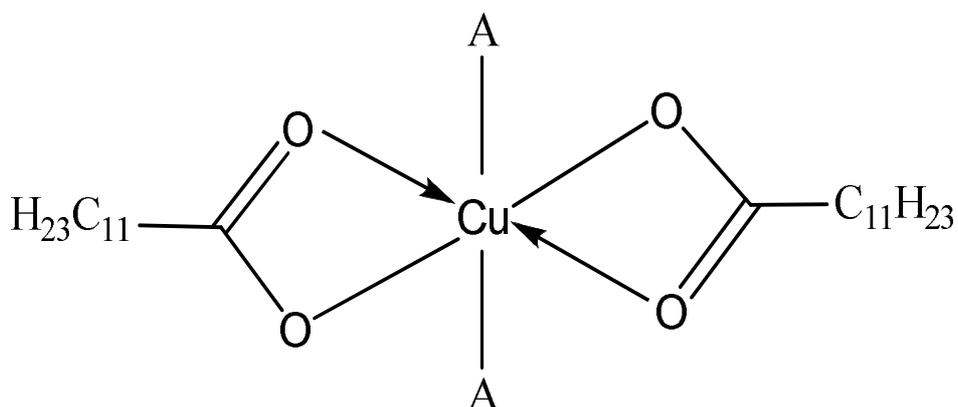


Figure 39: Structure du complexe CuL_2 , A: H_2O ou 1-octanol ou MIBK.

II. 3. 5. Effet du solvant sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique

Pour étudier l'influence du solvant sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique, nous avons utilisé six solvants de caractéristiques physicochimiques différentes tels que : le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la MIBK.

La figure 40 montre l'évolution du logarithme de coefficient de distribution d'ion Cu^{2+} en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans les solvants cités ci dessus.

D'après l'analyse des courbes, on constate que l'acide laurique se comporte de manière différente dans les divers solvants examinés. On remarque que l'efficacité d'extraction du cuivre(II) est meilleure dans le cas des solvants non polaires. La pente des

courbes expérimentales (figure 40) obtenues est de 2, ce qui prouve que deux protons sont échangés par un cuivre.

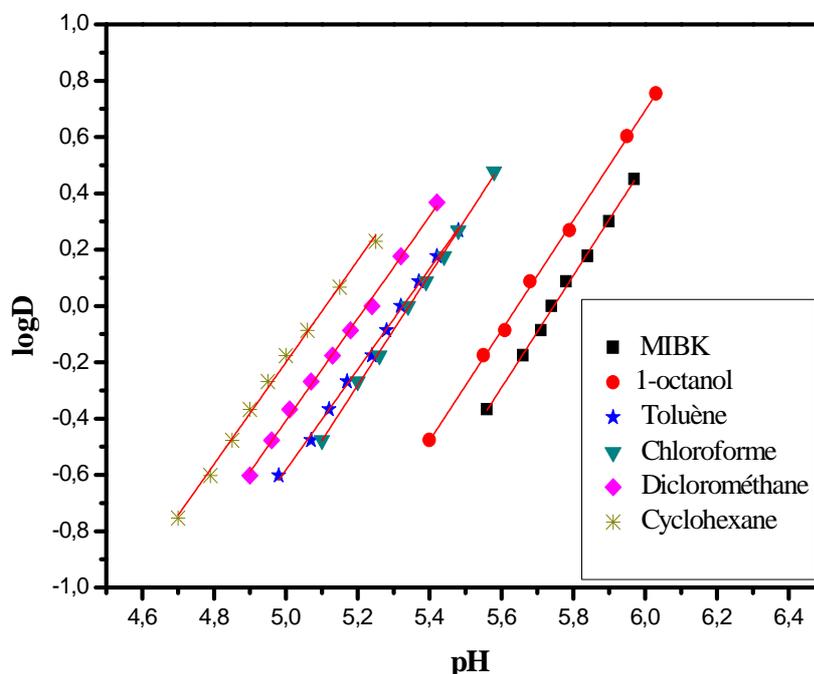


Figure 40: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans différents solvants, [HL] = 0.02 M; [Cu²⁺] = 1.57 x 10⁻³ M.

La comparaison entre les divers solvants examinés peut être représentée d'une autre façon, en calculant la constante d'extraction K_{ex} . Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction $\log K_{ex}$ obtenues pour les différents solvants sont résumées dans le tableau 24.

Tableau 24 : Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cuivre (II) par l'acide laurique, $\log K_{ex}$, dans différents solvants.

Solvant	$\log K_{ex}$	Complexe extrait
Cyclohexane	-6.24	$CuL_2(HL)_2$
Dichlorométhane	-6.45	$CuL_2(HL)_2$
Toluène	-6.61	$CuL_2(HL)_2$
Chloroforme	-6.63	$CuL_2(HL)_2$
1-octanol	-7.84	CuL_2
MIBK	-8.03	CuL_2

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'extraction a diminué suivant l'ordre:

Cyclohexane > dichlorométhane > toluène~chloroforme > 1-octanol > MIBK.

L'utilisation du cyclohexane qui a un moment dipolaire presque nul (0.78μ), a permis d'obtenir les meilleurs résultats d'extraction du cuivre(II) par rapport aux autres solvants non polaires qui ont des moments dipolaires plus élevés comme le dichlorométhane et le chloroforme. Ceci est probablement dû, d'une part, à l'absence totale des interactions entre les molécules de l'acide laurique et le cyclohexane, et d'autre part, à l'entraînement des molécules d'eau qui accompagnent le complexe extrait dans la phase organique est moins important dans le cyclohexane.

Dans le dichlorométhane, l'extraction du cuivre(II) est meilleure que celle dans le chloroforme et le toluène, ceci probablement dépend des constantes diélectriques des solvants. Les constantes diélectriques du dichlorométhane, chloroforme et toluène sont 8.93, 4.89 et 2.38 respectivement. Le dichlorométhane qui a une constante diélectrique plus élevée favorise le processus d'extraction du cuivre(II). De plus, les interactions entre l'extractant et le dichlorométhane sont moindres que celles entre l'extractant et le chloroforme ou bien le toluène.

Dans les solvants polaires, comme le 1-octanol et la MIBK, on observe que les extractions du cuivre(II) sont les plus faibles. Ceci est probablement dû aux interactions plus fortes entre l'acide laurique et les solvants polaires dans la phase organique, c'est-à-dire, les solvants polaires sont capables de former des liaisons hydrogène intermoléculaires avec l'acide laurique (figure 41), ce qui diminue l'activité des molécules de l'acide laurique. Un autre fait qui pourrait ainsi défavoriser l'extraction du cuivre (II) dans la MIBK, est la solubilité de ce dernier dans la phase aqueuse qui est de l'ordre 0,17 mole/l. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par F. Ghebghoub [96] en faisant intervenir l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique comme extractant dans ce solvant.

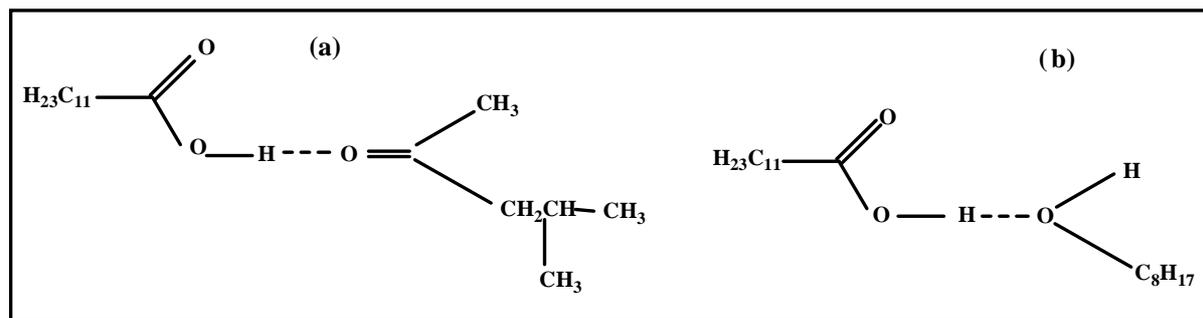


Figure 41: (a) Liaison hydrogène intermoléculaire entre le 1-octanol et HL, (b) Liaison hydrogène intermoléculaire entre la MIBK et HL.

II. 3. 6. Etude thermodynamique de l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique

Pour étudier l'influence des solvants sur la thermodynamique de l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique, nous avons calculé la valeur de l'énergie libre (ΔG°) pour différents solvants tels que: le chloroforme, le dichlorométhane, le cyclohexane, le toluène, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone (MIBK) à température constante $T = 298,2 \text{ }^\circ\text{K}$. L'expression de ΔG° est écrite comme suit [80] :

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{\text{ex}} \quad (18)$$

Avec ;

T: Température en $^\circ\text{K}$.

R= $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$.

Le tableau 25 regroupe les constantes d'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique et donne les valeurs de l'énergie libre (ΔG°) des complexes extraits dans les différents solvants polaires et non polaires. On remarque que l'énergie libre (ΔG°) augmente avec l'augmentation de la polarité du solvant, ceci indique que la stabilité des complexes extraits dans les solvants non polaires est plus grande que celle dans les désignés solvants polaires. Les valeurs de l'énergie libre (ΔG°) calculées pour les six systèmes sont positives, ceci montre que le processus d'extraction du cuivre(II) n'est pas spontané. Ces résultats sont en accord avec d'autres systèmes publiés [36]. Al-Sabti et coll. [97] ont montré aussi que l'extraction du cuivre (II) par l'acide o-diphénylamino benzoïque dans le chloroforme à $293 \text{ }^\circ\text{K}$, n'est pas spontané ($\Delta G^\circ = +36.69 \text{ KJ/ mol}$).

Tableau 25 : L'énergie libre (ΔG°) de l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique dans les différents solvants.

Les solvants	$\log K_{\text{ex}}$	ΔG° (kJ/mol)	Complexes extraits
Cyclohexane	-6.24	35.62	$\text{CuL}_2(\text{HL})_2$
Dichlorométhane	-6.45	36.82	$\text{CuL}_2(\text{HL})_2$
Toluène	-6.61	37.47	$\text{CuL}_2(\text{HL})_2$
Chloroforme	-6.63	37.85	$\text{CuL}_2(\text{HL})_2$
1-octanol	-7.84	44.76	CuL_2
MIBK	-8.03	45.84	CuL_2

CHAPITRE III

***EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU
CUIVRE(II) PAR LA SALICYLIDÈNEANILINE***

Après l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate par l'acide laurique, on se propose dans ce chapitre, d'étudier l'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate par un autre extractant qui est la salicylidèneaniline (HSA), en utilisant différents solvants non polaires et polaires tels que : le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone (MIBK).

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées :

- Etude de l'effet du pH de la phase aqueuse.
- Etude de l'effet de la concentration de la salicylidèneaniline dans la phase organique.
- Etude de l'effet du solvant.
- Etude thermodynamique de l'extraction du cuivre(II) par la salicylidèneaniline.

Le but de ces études vise en même temps l'optimisation des paramètres d'extraction ainsi que la recherche des stœchiométries des espèces extraites, la détermination des constantes conditionnelles d'extraction et l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) pour chaque solvant.

III. 1. PARTIE EXPERIMENTALE

III. 1. 1. Produits et solutions

- La solution du cuivre (II) a été préparée à partir de nitrate du cuivre ($\text{CuN}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Biochem) et de nitrate de sodium (NaNO_3) (Biochem) utilisé comme milieu ionique.
- La salicylidèneaniline notée HSA comme extractant ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O N}$) a été synthétisée et caractérisée selon le mode opératoire cité dans la référence [36].
- Les solvants organiques: le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la MIBK (méthylisobutylcétone) sont pré-équilibrés avec une solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Une solution aqueuse de soude (NaOH) (Biochem).

III. 1. 2. Techniques et appareillages utilisés

- Le dosage du cuivre(II) dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).
- La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de type PHS-3E

- Les spectres visibles ont été enregistrés sur un spectrophotomètre PHOTO LAB 6100-VIS.
- Balance électronique de type NAHITA.

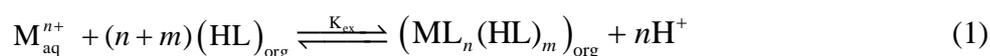
III. 1. 3. Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 30 ml d'une solution aqueuse de force ionique unitaire ($[\text{NaNO}_3] = 1\text{M}$) contenant le cuivre de concentration $1,57 \times 10^{-3} \text{ M}$ a agité avec 30 ml de solvant organique contenant 0,01M, 0,02M, 0,04M de la salicylidèneaniline. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante, la variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0,1 M de même force ionique dans le système. Au bout de 20 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du cuivre(II) au pH considéré. La concentration du cuivre dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations du cuivre(II) dans la phase aqueuse avant et après l'extraction. Le cuivre absorbe à une $\lambda_{\text{max}} = 810\text{nm}$.

III. 2. DISCUSSION DES RESULTATS

III.2.1. Traitement général de l'extraction de métaux divalents par la salicylidèneaniline

L'extraction d'une espèce métallique M^{n+} par la salicylidèneaniline HL décrite par l'équilibre suivant :



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

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

Où, les espèces dans les phases aqueuse et organique sont désignées par les indices aq et org respectivement.

Autres paramètres sont définis comme suit:

n : charge cationique.

m : nombre de molécules de la salicylidèneaniline contenu dans le complexe.

Le coefficient de distribution du métal est défini par:

$$D = \frac{C_{M_{org}}}{C_{M_{aq}}}$$

Avec ;

$C_{M,org}$: La concentration totale du métal dans la phase organique à l'équilibre

$C_{M,aq}$: La concentration totale du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors :

$$\log D = +(n + m)\log [HL]_{org} + n \text{ pH} + \log K_{ex} \quad (3)$$

Le pourcentage d'extraction (%E) du métal peut être décrit par l'expression suivante :

$$\%E = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (4)$$

Pour déterminer les coefficients stœchiométriques n et m du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisé la méthode des pentes qui consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction du pH de la phase aqueuse et en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant (équation 3). Les pentes des droites obtenues, nous permettrons de déduire la stœchiométrie de l'espèce extraite.

III. 2. 2. Effet du pH

L'étude de l'influence du pH sur l'extraction du cuivre (II) à partir du milieu nitrate par la salicylidèneaniline a été réalisée dans le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la MIBK.

Afin de déterminer le domaine du pH d'extraction du cuivre(II) par la salicylidèneaniline, nous avons effectué des extractions en faisant varier le pH de la phase aqueuse.

La méthode des pentes consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du cuivre ($\log D$) en fonction du pH pour différentes concentrations en HSA (0.01M, 0.02M, 0.04M), les résultats obtenus sont représentés sur les figures 42 - 47.

On constate que l'extraction du cuivre(II) augmente avec l'augmentation du pH de la phase aqueuse. Les courbes expérimentales, $\log D = f(\text{pH})$ sont des droites voisines de pente 2, donc $n = 2$. Ceci montre clairement l'échange entre deux protons de l'extractant et les ions Cu^{2+} de la solution aqueuse.

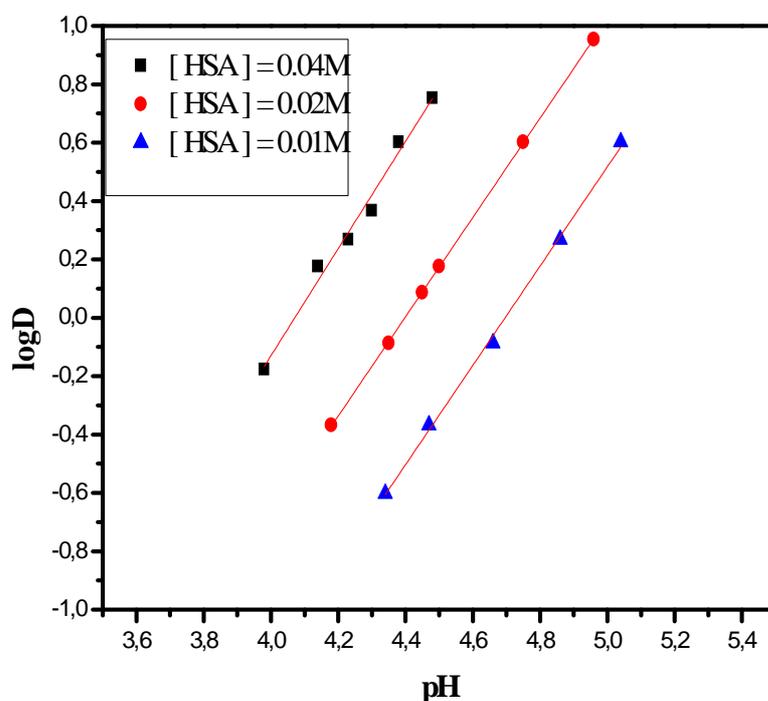


Figure 42: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu

$[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le cyclohexane.

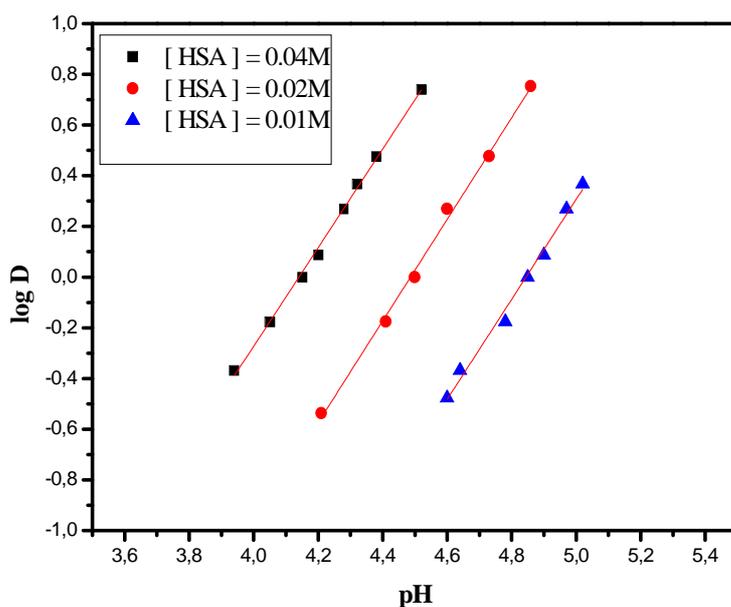


Figure 43: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu

$[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le dichlorométhane.

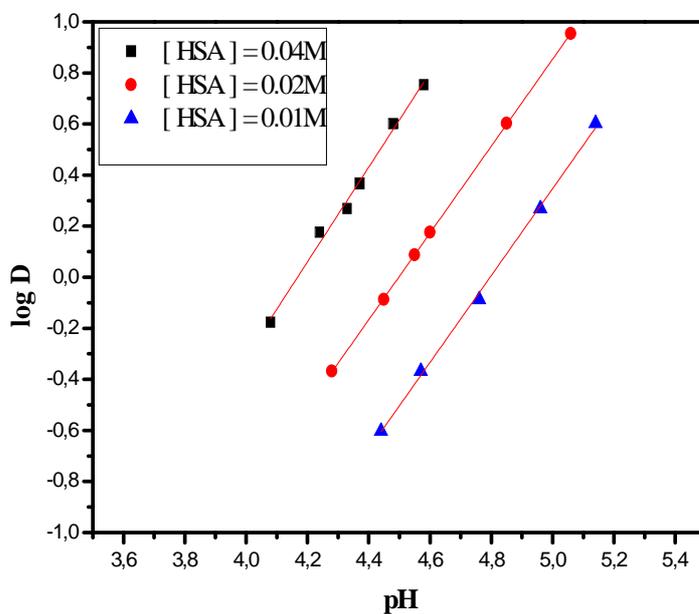


Figure 44: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu

$[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le toluène.

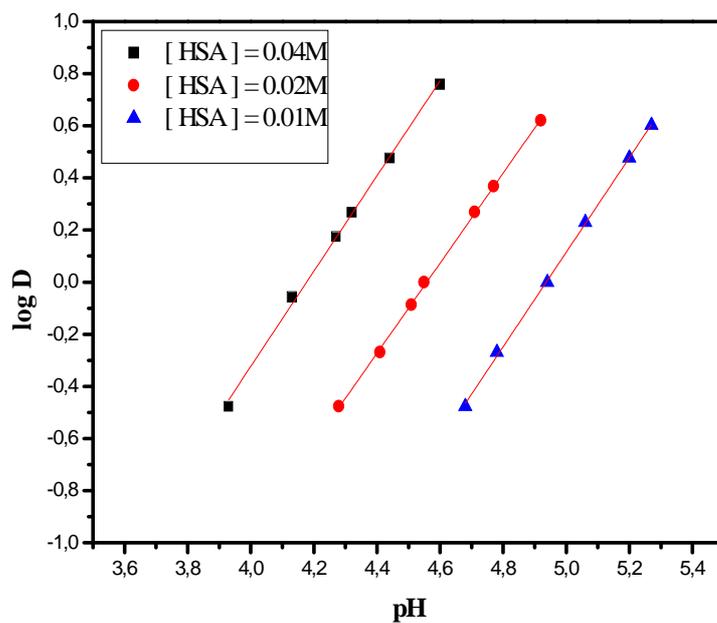


Figure 45: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu

$[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le chloroforme.

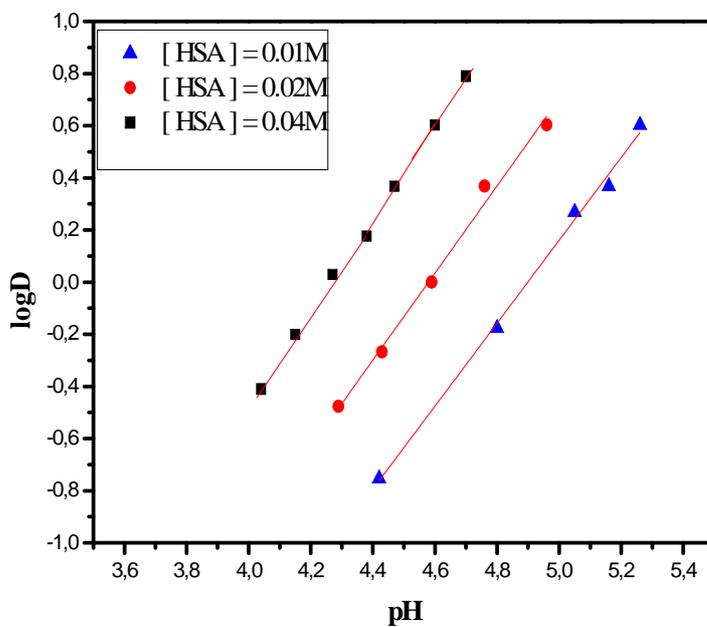


Figure 46: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu

$[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le 1-octanol.

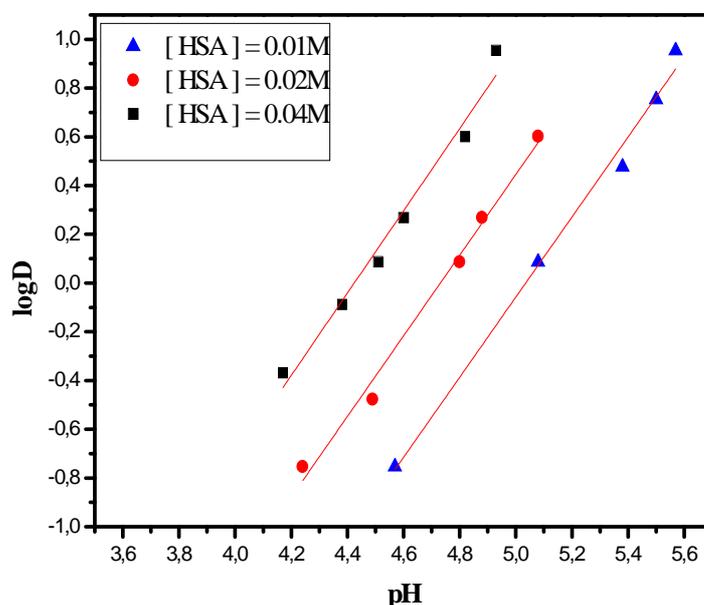


Figure 47: Effet du pH sur l'extraction du Cu^{2+} par HSA, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans la MIBK

Les tableaux 26- 31 portent les rendements d'extraction du cuivre(II) en fonction du pH de la phase aqueuse. On constate que le rendement d'extraction augmente notablement avec l'augmentation du pH. Ceci est en accord avec l'équation de l'équilibre d'extraction. Dans le cas du cyclohexane, le taux d'extraction passe de 39.81 % pour un $\text{pH} = 3.98$ à 84.95% pour un $\text{pH} = 4.48$ (tableau 26), ce qui implique que lorsque le pH de la phase aqueuse augmente, le nombre de protons échangeables augmente, et par conséquent l'échange $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ est important. Ce même résultat est observé dans les autres solvants (tableaux 27-31).

Tableau 26 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le cyclohexane. $[Cu^{2+}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HSA] = 0.04 M$.

pH	$[Cu^{2+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cu^{2+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
3.98	0.94	0.62	0.66	39.81
4.14	0.62	0.94	1.49	59.87
4.23	0.55	1.01	1.84	64.89
4.30	0.47	1.09	2.32	69.90
4.38	0.31	1.25	3.98	79.93
4.48	0.23	1.33	5.64	84.95

Tableau 27 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le dichlorométhane. $[Cu^{2+}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HSA] = 0.04 M$.

pH	$[Cu^{2+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cu^{2+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
3.94	1.10	0.46	0.42	29.78
4.05	0.94	0.62	0.66	39.81
4.15	0.78	0.78	0.99	49.84
4.2	0.70	0.86	1.21	54.86
4.28	0.55	1.01	1.84	64.89
4.32	0.47	1.09	2.32	69.90
4.38	0.39	1.17	2.98	74.92

Tableau 28 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le chloroforme. $[Cu^{2+}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HSA] = 0.04 M$.

pH	$[Cu^{2+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cu^{2+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
3.93	1.18	0.38	0.33	24.98
4.13	0.86	0.70	0.81	44.99
4.27	0.62	0.94	1.50	60
4.32	0.55	1.01	1.85	64.99
4.44	0.39	1.17	3.00	75
4.6	0.23	1.33	5.66	84.98

Tableau 29 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le toluène. $[Cu^{2+}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HSA] = 0.04 M$.

pH	$[Cu^{2+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cu^{2+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.08	0.94	0.62	0.66	39.81
4.24	0.62	0.94	1.49	59.87
4.33	0.55	1.01	1.84	64.89
4.37	0.47	1.09	2.32	69.90
4.48	0.31	1.25	3.98	79.93
4.58	0.23	1.33	5.64	84.95

Tableau 30 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans le 1-octanol. $[Cu^{2+}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HSA] = 0.04 M$.

pH	$[Cu^{2+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cu^{2+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.04	1.18	0.38	0.33	24.98
4.15	1.02	0.54	0.53	34.98
4.27	0.78	0.78	1.00	50
4.38	0.62	0.94	1.50	60
4.42	0.55	1.01	1.85	64.99
4.47	0.47	1.09	2.33	69.99
4.53	0.39	1.17	3.00	75
4.6	0.31	1.25	4.00	80
4.7	0.23	1.33	5.66	84.99

Tableau 31 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre(II) par HSA dans la MIBK. $[Cu^{2+}]_{aq,initial} = 1.57 \times 10^{-3} M$, $[HSA] = 0.04 M$.

pH	$[Cu^{2+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cu^{2+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.17	1.10	0.46	0.42	29.78
4.38	0.86	0.70	0.81	44.83
4.51	0.70	0.86	1.21	54.86
4.60	0.55	1.01	1.84	64.89
4.82	0.31	1.25	3.98	79.93
4.93	0.15	1.41	8.96	89.96

III. 2. 3. Effet de la concentration de la salicylidèneaniline

Afin de déterminer le nombre des molécules de la salicylidèneaniline participant à l'extraction du cuivre(II), de même montrer l'influence de la concentration de l'extractant, nous avons suivi les variations de $\log D$ en fonction de $\log [HSA]$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu nitrate de force ionique unitaire dans plusieurs solvants tels que : le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la MIBK.

Sur les figures 48-51, nous représentons les variations de $\log D = f(\log [HSA])$ à différentes valeurs du pH pour l'extraction du cuivre(II) par HSA dans le cyclohexane, le toluène, le 1-octanol et la MIBK.

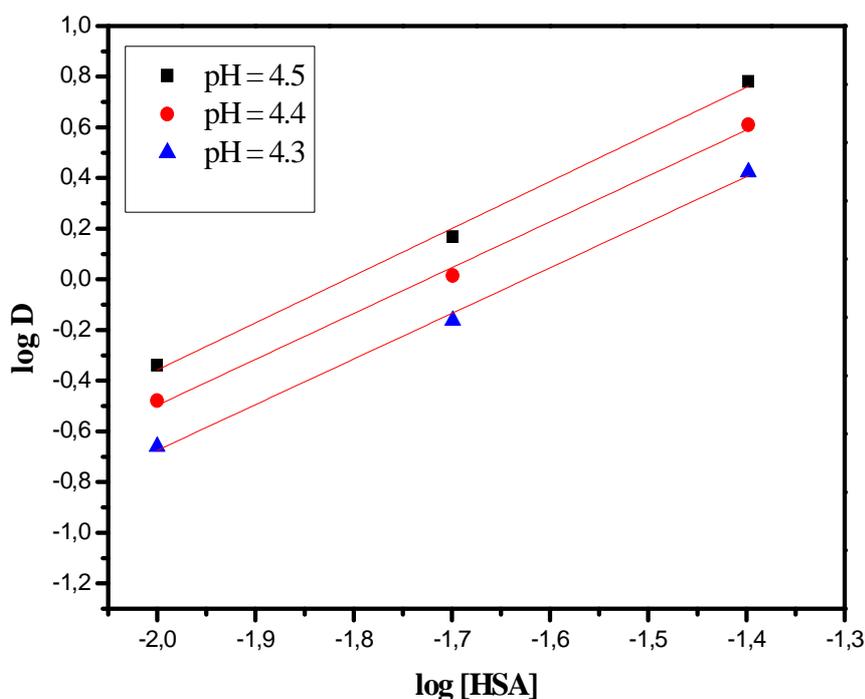


Figure 48: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[Na^+, NO_3^-] = 1 M$, $T = 25^\circ C$, dans le cyclohexane.

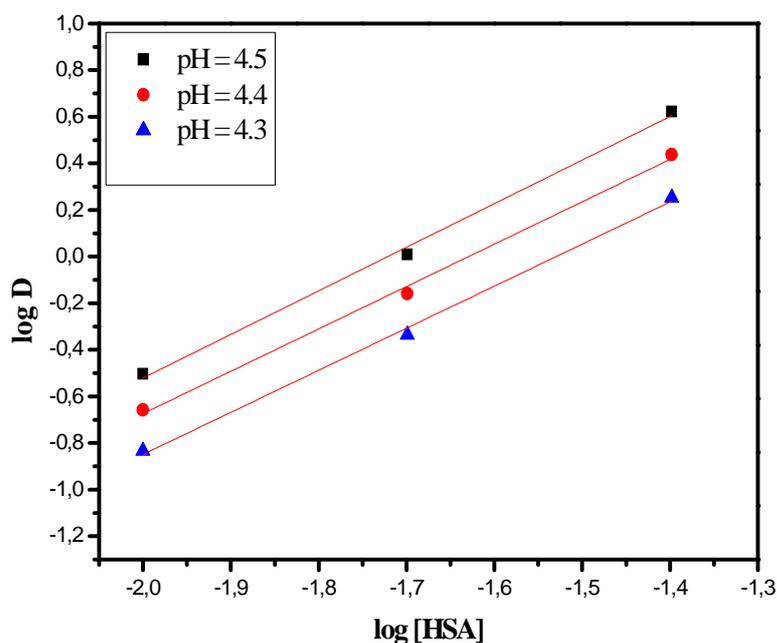


Figure 49: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu²⁺, milieu [Na⁺, NO₃⁻] = 1 M, T = 25° C, dans le toluène.

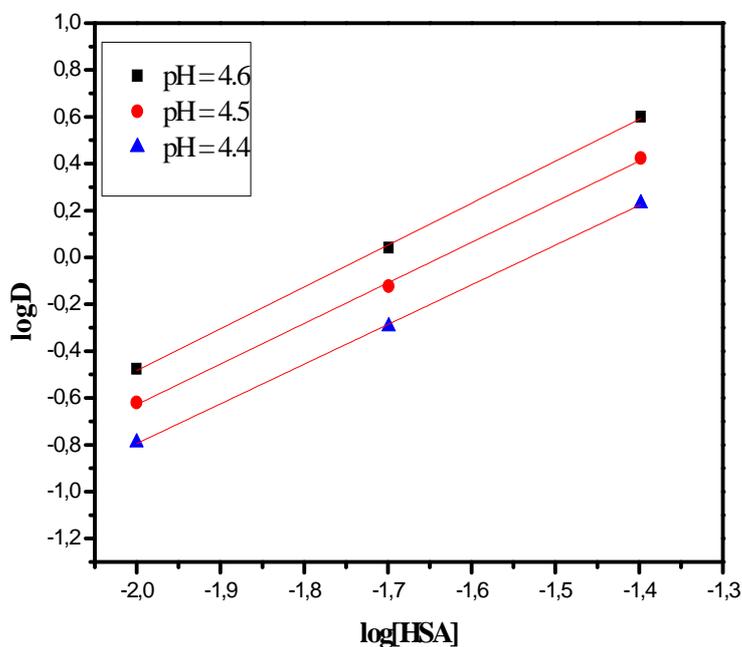


Figure 50: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu²⁺, milieu [Na⁺, NO₃⁻] = 1 M, T = 25° C, dans le 1-octanol.

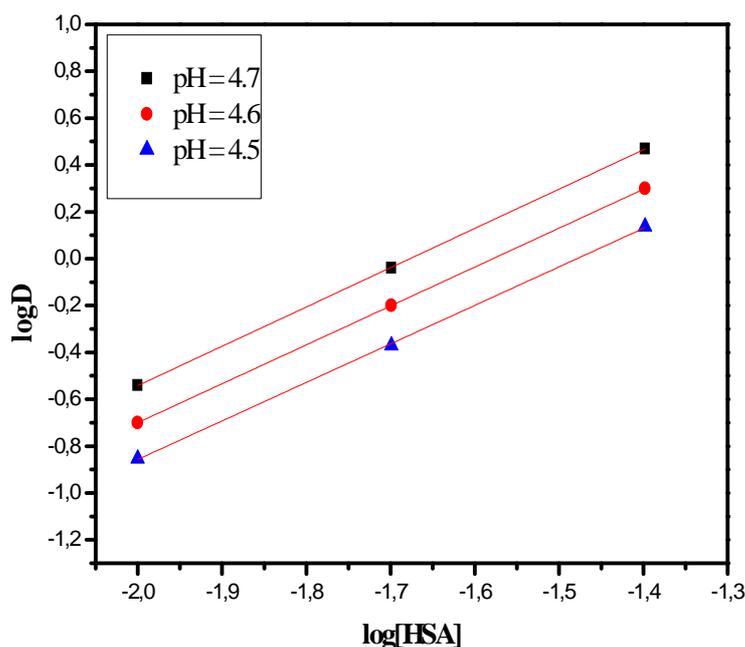


Figure 51: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans la MIBK.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 ($2+m = 2$), c. à d. $m = 0$. Ceci confirme l'intervention de deux molécules de la salicylidèneaniline à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie CuL_2 . Le même type de complexe a été rapporté par plusieurs auteurs [37]. Al Zoubi et coll. [82] ont montré que l'extraction du cuivre (II) avec des bases de Schiff dérivées de terephthaldialdéhyde et 5-amino-2-méthoxy-phénol a abouti un complexe de type CuL_2 .

Les tableaux 32-35 portent les rendements d'extraction du cuivre(II) en fonction de la concentration en HSA dans le cyclohexane, le toluène, le 1-octanol et la MIBK. Il est clair que l'extraction du cuivre(II) est favorisée à forte concentration en ligand. Dans le cas du cyclohexane, le taux d'extraction passe de 31.03 % pour 0.01 M en HSA à 85.75 % pour 0.04 M en HSA (tableau 32). Cela montre qu'en enrichissant la phase organique en extractant, on favorise la formation du complexe HSA-Cu. Ce même phénomène est observé dans les autres solvants (tableaux 33-35).

Tableau 32 : Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le cyclohexane à pH = 4.5.

[HSA]	log D	D	%E
0.01	-0.34	0.45	31.03
0.02	0.16	1.44	59.01
0.04	0.78	6.02	85.75

Tableau 33 : Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le toluène à pH = 4.5.

[HSA]	log D	D	%E
0.01	-0.50	0.31	23.83
0.02	0.008	1.01	50.44
0.04	0.62	4.18	80.72

Tableau 34 : Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le 1-octanol à pH = 4.5.

[HSA]	log D	D	%E
0.01	-0.62	0.23	19.28
0.02	-0.12	0.75	42.88
0.04	0.42	2.64	72.58

Tableau 35 : Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans la MIBK à pH = 4.5.

[HSA]	log D	D	%E
0.01	-0.85	0.14	12.28
0.02	-0.37	0.42	29.87
0.04	0.13	1.37	57.80

D'après les résultats précédents, l'équilibre global de l'extraction du cuivre(II) par la salicylidèneaniline dans le cyclohexane, le toluène, le 1-octanol et la MIBK peut être formulé comme suit:



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

$$\log K_{\text{ex}} = \log D - 2\log [(\text{HL})]_{\text{org}} - 2 \text{pH} \quad (6)$$

Pour confirmer la stœchiométrie finale de l'espèce organométallique extraite lors de l'extraction du cuivre(II) par la salicylidèneaniline, nous avons réalisé les spectres électroniques de la phase organique dans le cyclohexane, le toluène, le 1-octanol et la MIBK.

Les spectres obtenus représentés dans les figures (52- 55) montrent une large bande située dans la région 650 - 665 nm, ce qui nous indique qu'ils s'agit d'un complexe de géométrie octaédrique constitué par un ion du cuivre(II) central entouré par deux molécules de la salicylidèneaniline qui participent dans la coordination de l'ion métallique Cu^{2+} par leurs groupements phénolate. Les positions axiales de l'octaèdre sont probablement occupées par deux molécules d'eau. Nos résultats sont similaires à ceux obtenus par plusieurs auteurs [45]. A. Kriza et coll. [98], montrant l'existence de la géométrie octaédrique pour les complexes du cuivre(II) avec N-[2-thienylmethylidene]-1-propanamine comme extractant.

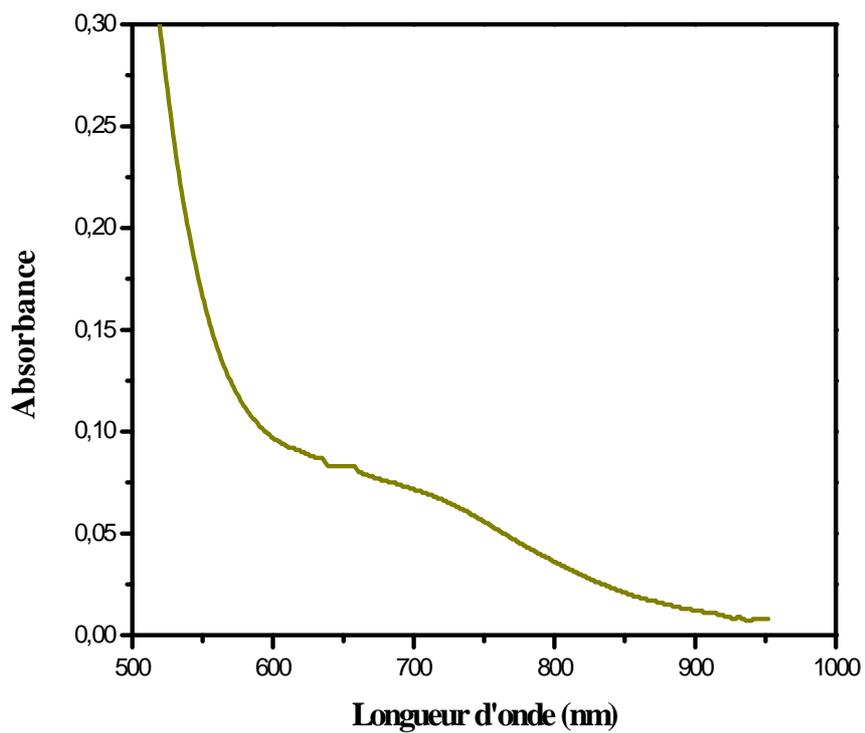


Figure 52 : Spectre électronique visible du complexe du cuivre(II) dans le cyclohexane.

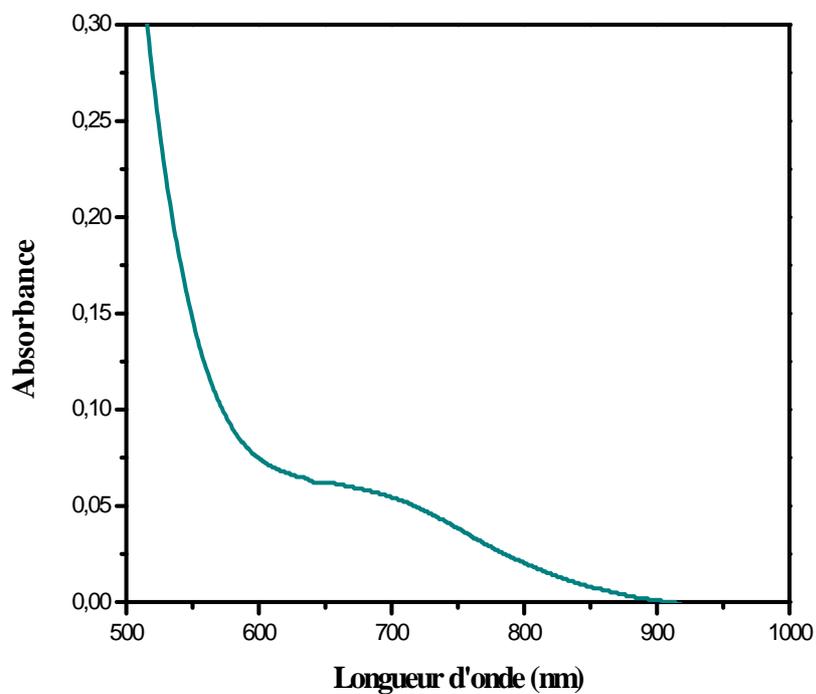


Figure 53 : Spectre électronique visible du complexe du cuivre(II) dans le toluène.

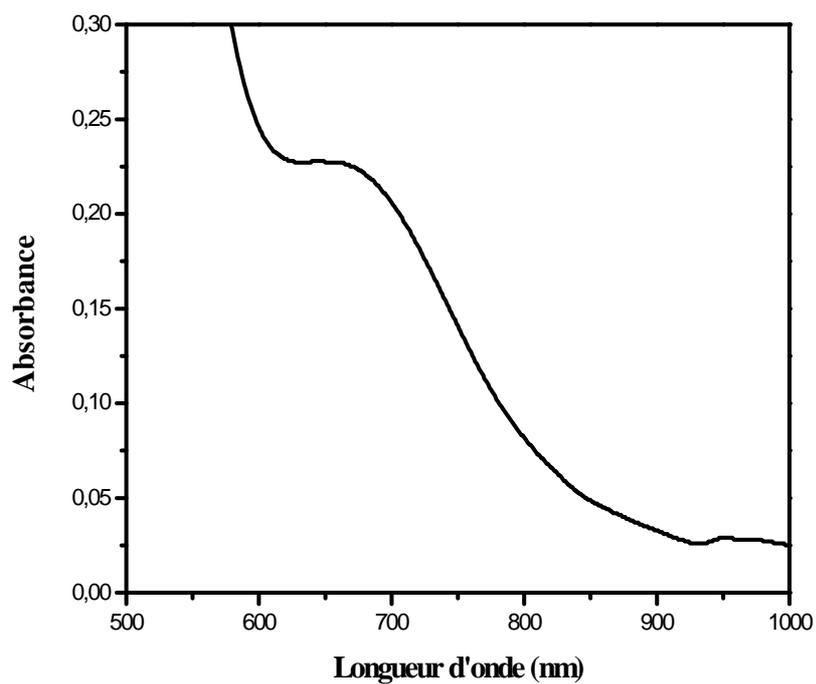


Figure 54 : Spectre électronique visible du complexe du cuivre(II) dans le 1-octanol.

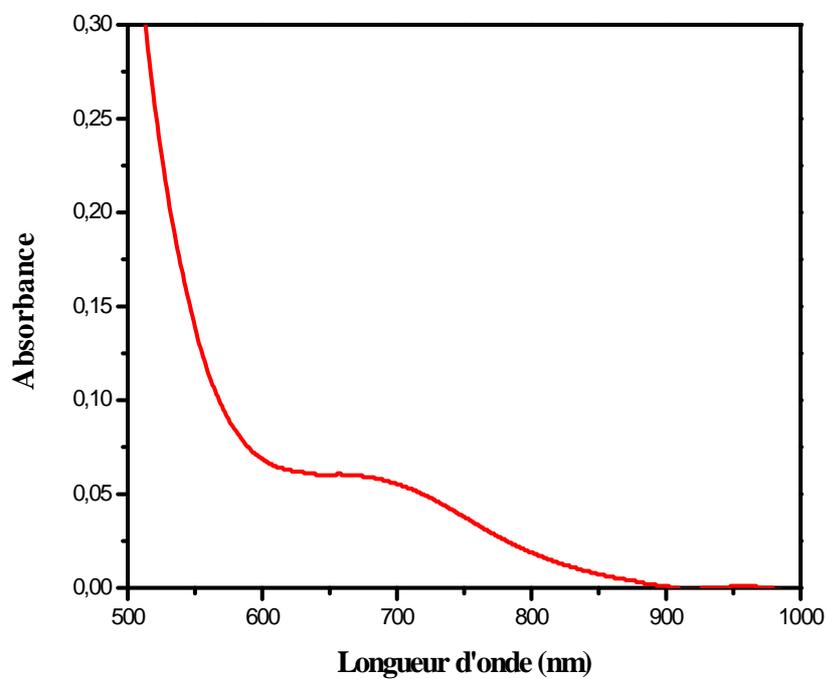


Figure 55 : Spectre électronique visible du complexe du cuivre(II) dans la MIBK.

Nous avons résumé dans le tableau 36, les longueurs d'ondes maximales (λ_{\max} en nm) des complexes extraits dans le cyclohexane, le toluène, le 1-octanol et la MIBK.

Tableau 36 : Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II)

Solvant	Longueur d'onde (nm)
Cyclohexane	658
Toluène	659
1-octanol	662
MIBK	654

A la lumière des résultats précédents, nous avons représenté dans la figure 56 la structure proposée du complexe extrait $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

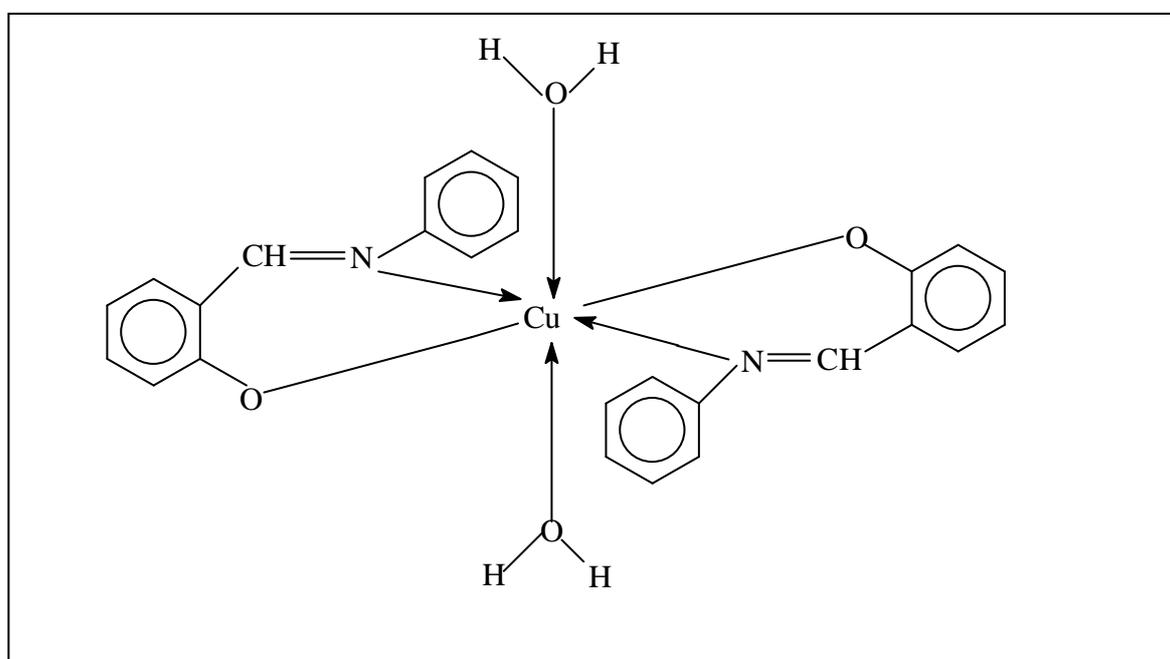


Figure 56: La structure du complexe $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Par ailleurs nous avons représenté sur les figures 57 et 58, les variations de $\log D$ en fonction de $\log [HSA]$ pour l'extraction du cuivre(II) par HSA dans le dichlorométhane et le chloroforme.

Les courbes obtenues pour le dichlorométhane et le chloroforme s'avèrent une droite de pente 2.51 et 2.52 respectivement, c. à. d, $m = 0.51$ et 0.52 . Ceci indique à l'intervention de deux ou trois molécules d'extractant qui participent dans la coordination des espèces organométalliques extraites. Un mélange de deux types de complexes ont été donc extraits qui ont pour stœchiométries $CuL_2.HL$ et CuL_2 . Des processus analogues sont rencontrés lors de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate avec une base de Schiff dérivée de salicylaldéhyde [62].

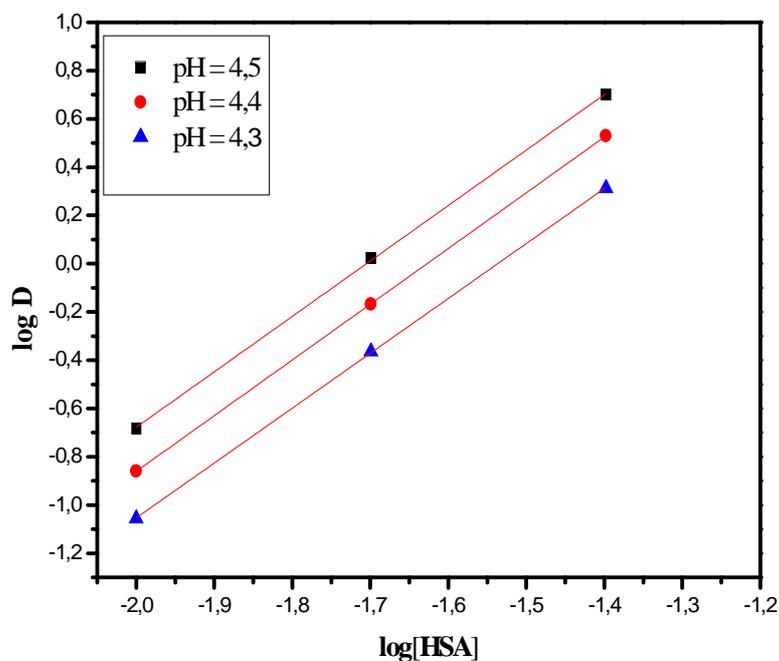


Figure 57: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[Na^+, NO_3^-] = 1 M$, $T = 25^\circ C$, dans le dichlorométhane

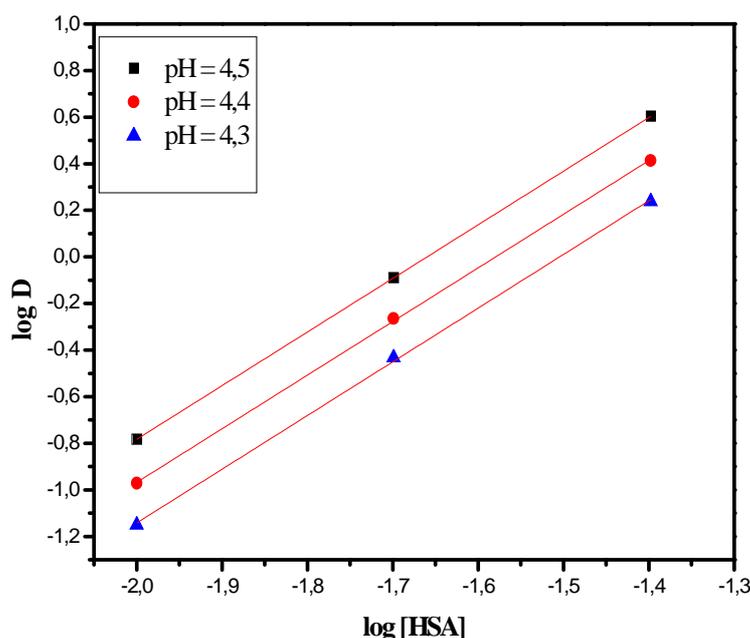


Figure 58: Effet de la concentration en HSA sur l'extraction du Cu^{2+} , milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le chloroforme.

Les tableaux 37 et 38 sont portents les rendements d'extraction du cuivre(II) en fonction de la concentration en HSA dans le dichlorométhane et le chloroforme respectivement. Ici il est clair que l'extraction du cuivre(II) est favorisée à forte concentration en extractant. Dans le cas de dichlorométhane, le taux d'extraction passe de 16.66 % pour 0.01 M en HSA à 83.36 % pour 0.04 M HSA (tableau 37). Cela montre qu'en enrichissant la phase organique en extractant, on favorise la formation du complexe HSA-Cu. Ce même résultat a été observé dans le chloroforme (tableau 38).

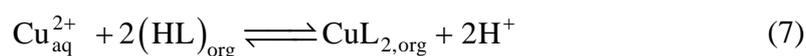
Tableau 37 : Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le dichlorométhane à $\text{pH} = 4.5$.

[HSA]	log D	D	%E
0.01	-0.68	0.2	16.66
0.02	0.02	1.05	51.21
0.04	0.7	5.01	83.36

Tableau 38 : Effet de la concentration en HSA sur le rendement d'extraction du cuivre(II) dans le chloroforme à pH = 4.5.

[HSA]	log D	D	%E
0.01	-0.78	0.16	14.08
0.02	-0.08	0.81	44.87
0.04	0.60	4	80

D'après les résultats précédents, l'extraction du cuivre(II) par la HSA dans le dichlorométhane et le chloroforme est décrite par les deux équilibres suivants:



Pour confirmer la stœchiométrie finale de l'espèce organométallique extraite lors de l'extraction du cuivre(II) par HSA, nous avons réalisé les spectres électroniques de la phase organique dans le dichlorométhane et le chloroforme.

Les spectres obtenus sont représentés dans les figures 59 et 60, ils montrent une large bande située dans la région 650 - 665 nm, le complexe CuL_2 obtenu dans ces solvants possède la même géométrie octaédrique proposée, c'est-à-dire, le cuivre(II) est entouré par deux molécules de l'extractant et par deux molécules d'eau en position axiale.

Le complexe $\text{CuL}_2.\text{HL}$ possède une géométrie octaédrique composée par un ion central Cu^{2+} entouré par trois molécules d'extractant, auquel deux contribuent dans la coordination de l'ion Cu^{2+} par leurs groupements phénolate et la troisième par le doublet libre de l'azote. La quatrième molécule intervenant dans la sphère de coordination du cuivre(II) être probablement une molécule d'eau[36].

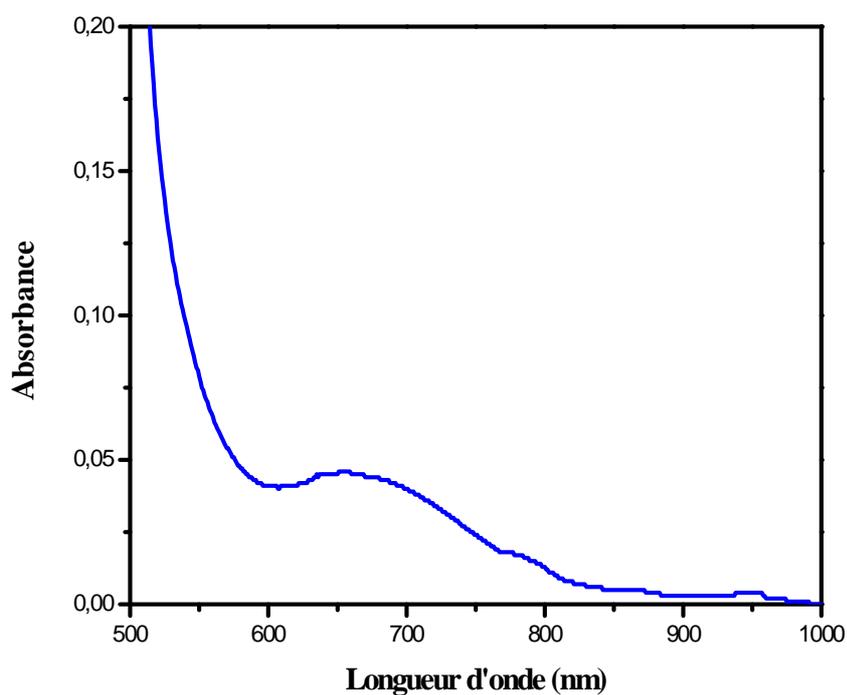


Figure 59 : Spectre électronique visible du complexe du cuivre(II) dans le dichlorométhane.

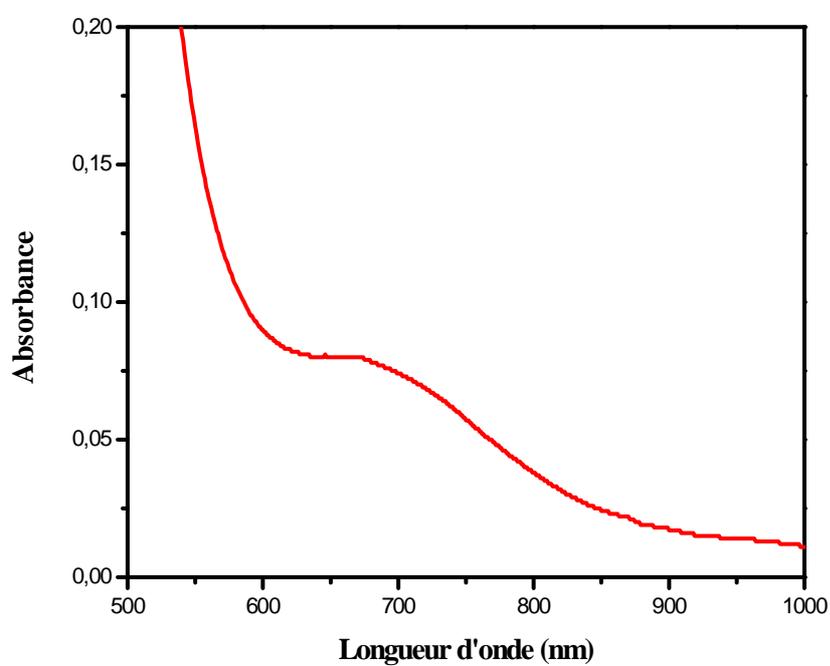


Figure 60 : Spectre électronique visible du complexe du cuivre(II) dans le chloroforme.

Nous avons résumé dans le tableau 39, les longueurs d'ondes maximales (λ_{max} en nm) des complexes du cuivre(II) dans le dichlorométhane et le chloroforme.

Tableau 39 : Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II).

Le solvant	Longueur d'onde (nm)
dichlorométhane	658
chloroforme	660

A la lumière des résultats précédents, nous avons représenté dans la figure 61, la structure proposée du complexe extrait $\text{CuL}_2(\text{HL})\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans le dichlorométhane et le chloroforme.

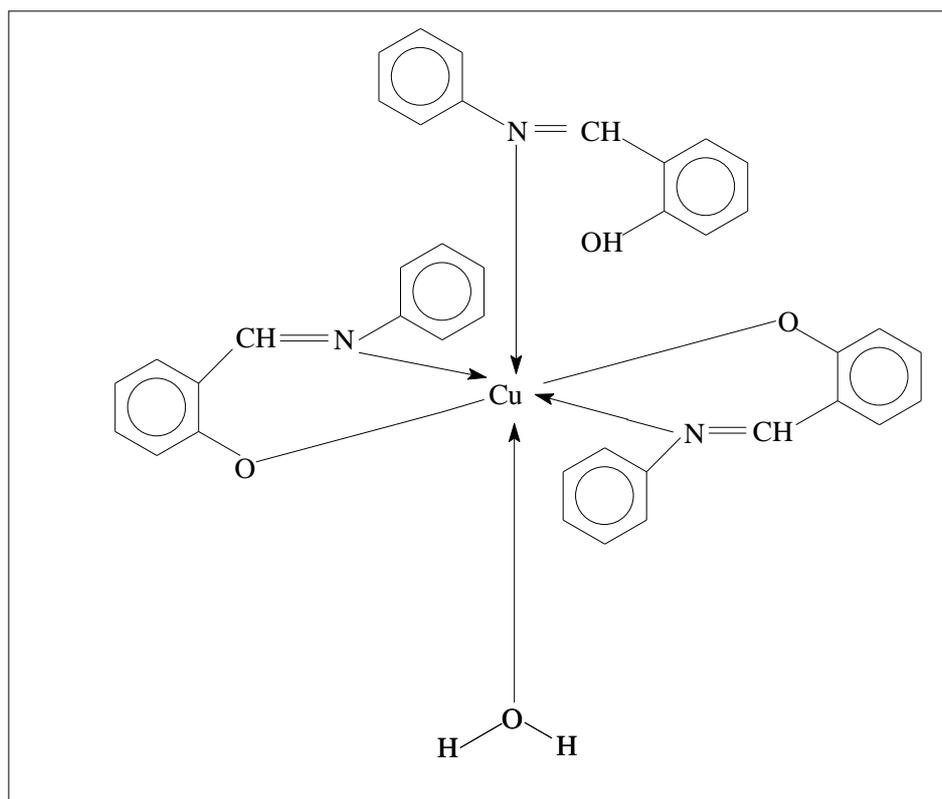


Figure 61: La structure du complexe $\text{CuL}_2(\text{HL})\cdot\text{H}_2\text{O}$.

III. 2. 4. Effet du solvant sur l'extraction du cuivre(II) par la salicylidèneaniline

Pour étudier l'influence du solvant sur l'extraction du cuivre(II) par HSA, nous avons utilisé six solvants de caractéristiques physicochimiques différentes tels que : le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le 1-octanol et la MIBK.

La figure 62 montre l'évolution du logarithme de coefficient de distribution en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II) par HSA dans les solvants cités ci dessus.

D'après l'analyse des courbes, on constate que la salicylidèneaniline se comporte de manière différente dans les solvants examinés. On remarque que l'efficacité d'extraction du cuivre(II) est meilleure dans le cas des solvants non polaires tels que : le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme.

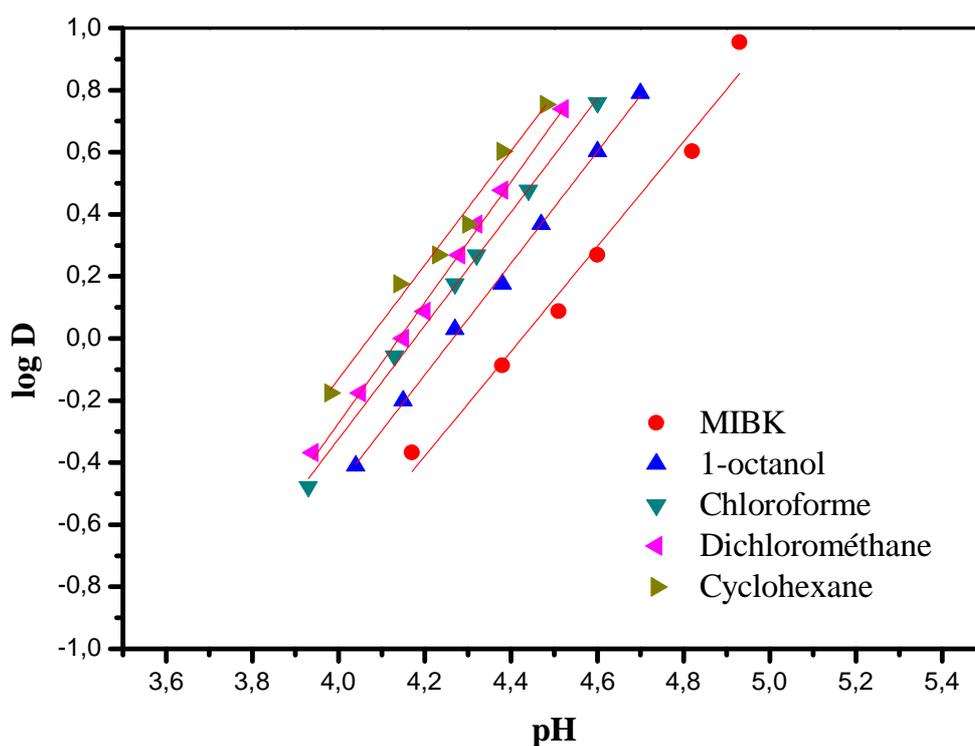


Figure 62: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par HSA dans différents solvants, $[HSA] = 0.04 \text{ M}$; $[Cu^{2+}] = 1.57 \times 10^{-3} \text{ M}$.

La comparaison entre les divers solvants examinés peut être représentée d'une autre façon, en calculant la constante d'extraction K_{ex} . Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction $\log K_{ex}$ obtenues pour les différents solvants sont résumées dans le tableau 40. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'extraction a diminué suivant l'ordre:

Cyclohexane > dichlorométhane > chloroforme > 1-octanol > MIBK.

L'utilisation du cyclohexane qui a un moment dipolaire presque nul ($0,78\mu$) a permis d'obtenir les meilleurs résultats d'extraction du cuivre(II) par rapport aux autres solvants qui ont des moments dipolaires plus élevés comme le dichlorométhane et le chloroforme, ceci est probablement dû, d'une part, à l'absence totale des interactions entre les molécules de HSA et le cyclohexane, et d'autre part, à l'entraînement des molécules d'eau qui accompagnent le complexe extrait dans la phase organique est moins important dans le cyclohexane.

Tableau 40 : Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cuivre(II) (II) par HSA, dans différents solvants.

Solvants	$\log K_{ex}$	Complexes extraits
Cyclohexane	-5.42	$CuL_2 \cdot 2(H_2O)$
Dichlorométhane	-5.49	$CuL_2 \cdot 2(H_2O)$
	-4.09	$CuL_2 \cdot HL \cdot (H_2O)$
Chloroforme	-5.6	$CuL_2 \cdot 2(H_2O)$
	-4.2	$CuL_2 \cdot HL \cdot (H_2O)$
1-octanol	-5.80	$CuL_2 \cdot 2(H_2O)$
MIBK	-6.06	$CuL_2 \cdot 2(H_2O)$

Pour les autres solvants comme le dichlorométhane et le chloroforme qui ont des moments dipolaires respectivement $d = 1,15\mu$ et $d = 1,14\mu$, les interactions du cuivre (II) se trouvent nettement améliorés. Ce phénomène peut s'expliquer par la participation d'une troisième molécule de l'extractant dans la coordination du complexe extrait CuL_2HL à côté du complexe CuL_2 . Dans le cas du dichlorométhane, la participation de la troisième molécule de HSA en quantité plus élevée dans la formation du complexe CuL_2HL augmente la lipophilie de ce dernier, donc une meilleure extraction du métal. Ce même résultat a été observé lors de l'extraction du cuivre(II) par les bases de Schiff dérivées de Pyridine-2,6-Dicarbohydrazide[83].

Dans les solvants polaires, comme le 1-octanol et la MIBK, on observe que les extractions du cuivre(II) sont les plus faibles. Ceci est probablement dû aux interactions plus fortes entre l'extractant et les solvants dans la phase organique, c'est-à-dire, les solvants polaires sont capables de former des liaisons hydrogène intermoléculaire avec HSA (figure 63), ce qui diminue l'activité des molécules de HSA.

Un autre fait qui pourrait ainsi défavoriser l'extraction du cuivre (II) dans la MIBK, est la solubilité de ce dernier dans la phase aqueuse qui est de l'ordre 0.17 mole/l [96]. Ce résultat est en accord avec celui qui rapporté par K. Rezaei et coll.[27] en faisant intervenir l'acide di-butyl-dithiophosphorique comme extractant dans ce solvant.

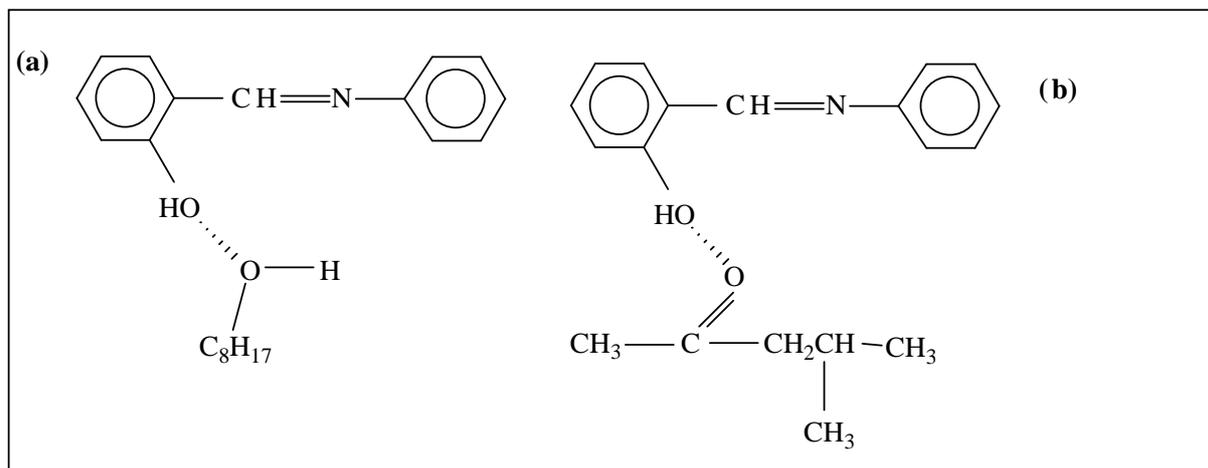


Figure 63: (a) Liaison hydrogène intermoléculaire entre le 1-octanol et la HSA, (b) Liaison hydrogène intermoléculaire entre la MIBK et la HSA.

III. 2. 5. Etude thermodynamique de l'extraction du cuivre(II) par la salicylidèneaniline

Pour étudier l'influence des solvants sur la thermodynamique de l'extraction du cuivre(II) par HSA, nous avons calculé la valeur de l'énergie libre (ΔG°) pour différents solvants tels que: le cyclohexane, le dichlorométhane le chloroforme, le 1-octanol et la MIBK à température constante $T = 298.2 \text{ }^\circ\text{K}$. L'expression de (ΔG°) est écrite comme suit [80] :

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{\text{ex}} \quad (9)$$

Avec ;

T: Température en $^\circ\text{K}$.

R= $8.314 \text{ Jmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Le tableau 41 regroupe les constantes d'extraction du cuivre(II) par HSA et donne les valeurs de l'énergie libre (ΔG°) des complexes extraits dans les différents solvants. On remarque que l'énergie libre (ΔG°) augmente avec l'augmentation de la polarité du solvant, ceci indique que la stabilité des complexes extraits dans les solvants non polaires est plus grande que celle dans les solvants polaires.

Dans le cas du dichlorométhane et le chloroforme, on constate que $\Delta G^\circ_{\text{CuL}_2(\text{HL})} < \Delta G^\circ_{\text{CuL}_2}$. Ceci confirme que le complexe $\text{CuL}_2(\text{HL})$ est plus stable que le complexe CuL_2 . Les valeurs de l'énergie libre (ΔG°) calculées pour les six systèmes sont positives, ceci montre que le processus d'extraction du cuivre(II) par HSA n'est pas spontané. Ces résultats sont en accord avec d'autres systèmes publiés [97]. A. Aidi [36] a montré aussi que l'extraction du cuivre (II) par la salicylidèneaniline dans le chloroforme à $T = 293 \text{ }^\circ\text{K}$, n'est pas spontanée ($\Delta G^\circ = +34.56 \text{ KJ/ mol}$).

Tableau 41: L'énergie libre (ΔG°) d'extraction du cuivre(II) par HSA dans les différents solvants.

Solvants	$\log K_{ex}$	ΔG° (kJ/mol)	Complexes Extraits
Cyclohexane	-5.42	30.94	$CuL_2 \cdot 2(H_2O)$
Dichlorométhane	-5.49	31.34	$CuL_2 \cdot 2(H_2O)$
	-4.09	23.35	$CuL_2HL(H_2O)$
Chloroforme	-5.6	31.97	$CuL_2 \cdot 2(H_2O)$
	-4.2	23.98	$CuL_2HL(H_2O)$
1-octanol	-5.80	33.11	$CuL_2 \cdot 2(H_2O)$
MIBK	-6.06	34.60	$CuL_2 \cdot 2(H_2O)$

III. 3. 6. Comparaison entre l'acide laurique et la salicylidèneaniline lors de l'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate

Pour étudier l'influence de type d'extractant sur l'efficacité de l'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate, nous avons examiné deux types des extractants, l'un acide qui est l'acide laurique (HL) et l'autre chélatant qui est la salicylidèneaniline (HSA), en utilisant six solvants tels que: le cyclohexane, le chloroforme, le dichlorométhane, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone (MIBK).

La figure 64 représente l'évolution de $\log D$ en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II) par les deux extractants cités ci dessus.

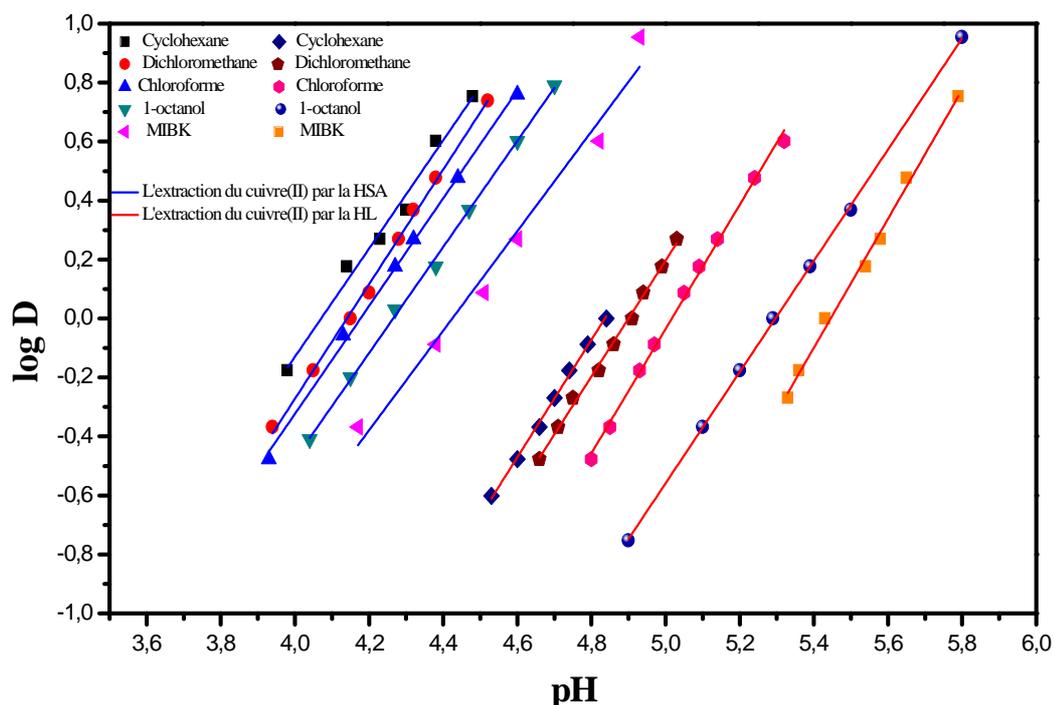


Figure 64: L'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate par la salicylidèneaniline et l'acide laurique dans différents solvants, $[HSA]_{org} = [HL]_{org} = 0.04M$, $[Cu^{2+}]_{aq} = 1.57 \times 10^{-3}M$.

D'après les résultats obtenus, on constate que d'extraction du cuivre(II) avec la salicylidèneaniline est meilleure que celle avec l'acide laurique, et cela quelque soit le type du solvant de dilution.

Le tableau 42 regroupe les constantes d'extractions du cuivre(II) par l'acide laurique et la salicylidèneaniline dans les divers solvants.

Les valeurs des constantes d'extraction dans le tableau 42 révèlent que la stabilité des complexes du cuivre avec la salicylidèneaniline est meilleure que celle avec l'acide laurique.

Le cation Cu^{+2} forme un complexe avec la salicylidèneaniline plus stable que celui avec l'acide laurique. Ceci est probablement dû au caractère chélate plus élevée dans le cas de la salicylidèneaniline. Ce ligand possède deux sites de coordination. Il contient en plus du site acide protonique un groupe donneur l'azote (N) et cela fait de cet extractant bon candidat pour la complexation de l'ion métallique Cu^{2+} .

Tableau 42: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II) par l'acide laurique et la salicylidèneaniline dans différents solvants.

Les solvants	L'acide laurique	La salicylidèneaniline
Cyclohexane	-6.24	-5.42
Dichlorométhane	-6.45	-5.49 -4.09
Chloroforme	-6.63	-5.6 -4.2
1-octanol	-7.84	-5.80
MIBK	-8.03	-6.06

CHAPITRE IV

***EFFET DU SOLVANT SUR L'EXTRACTION DU
CHROME(III) PAR L'ACIDE LAURIQUE ET LA
SALICYLIDÈNEANILINE***

Après l'étude de l'extraction d'un métal divalent qui est le cuivre(II) par l'acide laurique et la salicylidèneaniline, on se propose dans cette partie d'étudier l'extraction d'un autre métal trivalent qui est le chrome(III), à partir d'un milieu nitrate par ces deux mêmes extractants, en utilisant différents solvants non polaires et polaires tels que : le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone (MIBK).

Ce présent chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées :

- Etude de l'effet du pH de la phase aqueuse.
- Etude de l'effet de la concentration en extractant dans la phase organique.
- Etude de l'effet du solvant.
- Etude thermodynamique de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique.

Le but de ces études vise en même temps l'optimisation des paramètres d'extraction ainsi que, la recherche des stœchiométries des espèces extraites, la détermination des constantes d'extraction et l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) pour chaque solvant.

IV. 1. PARTIE EXPERIMENTALE

IV. 1. 1. Produits et solutions

- La solution du chrome(III) a été préparée à partir de nitrate du chrome ($\text{CrN}_3\text{O}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Biochem) et de nitrate de sodium (NaNO_3) (Biochem) utilisé comme milieu ionique.
- La salicylidèneaniline notée HSA comme extractant ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O N}$) a été synthétisée et caractérisée selon le mode opératoire cité dans la référence [36].
- L'acide laurique est utilisé comme extractant ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$) (Biochem).
- Les solvants organiques: le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la MIBK (méthylisobutylcétone) sont pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Le 1- décanol est utilisé comme modificateur de la phase organique
- Une solution aqueuse de soude (NaOH) (Biochem).

IV. 1. 2. Techniques et appareillages utilisés

- Le dosage du chrome(III) dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).
- La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de type PHS-3E.
- Les spectres visibles ont été enregistrés sur un spectrophotomètre PHOTO LAB 6100-VIS.
- Balance électronique de type NAHITA.

IV. 1. 3. Procédure analytique de l'extraction

Les expériences d'extraction ont été réalisées dans une cellule thermorégulée à 25°C équipée d'une sonde de température et d'une électrode de verre combinée et reliée à un pH-mètre.

La procédure consiste à mettre en contact 30 ml d'une solution aqueuse de force ionique unitaire ($[\text{NaNO}_3] = 1\text{M}$) contenant le chrome(III) de concentration $1.92 \times 10^{-3}\text{ M}$ avec 30 ml de solvant organique contenant 0.01M, 0.02M, 0.04M de l'extractant. Le pH initial de la phase aqueuse est ajusté par ajout de soude 0.1 M de même force ionique dans le système.

L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante. Au bout de 15 heures, l'équilibre d'extraction étant atteint, on sépare les deux phases à l'aide d'ampoule à décanté, la phase aqueuse est filtrée par un papier filtre. Ensuite on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du chrome(III) à pH considéré. La concentration du chrome(III) dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations du chrome(III) dans la phase aqueuse avant et après l'extraction. Le pH à l'équilibre de la phase aqueuse est aussi mesuré par un pH-mètre. Le chrome absorbe à $\lambda_{\text{max}} = 580\text{ nm}$.

Dans le cas de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, nous avons observé que la cinétique de ce système d'extraction est très lente, en plus, l'apparition d'une troisième phase très intense pendant l'opération de l'extraction. Ces deux phénomènes engendrent des difficultés pour réaliser cette étude et déterminer les principales grandeurs de cet équilibre.

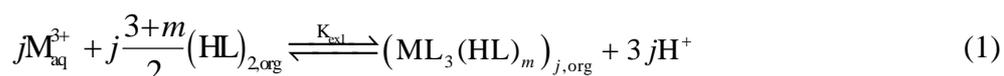
Afin de résoudre ce problème, nous avons ajouté un modificateur qui est le 1-décanol dans la phase organique [99]. On a observé que le temps d'équilibre d'extraction a diminué de 15 heures jusqu'à 3 heures et l'intensité de la troisième phase est aussi réduite.

IV. 2. DISCUSSION DES RESULTATS

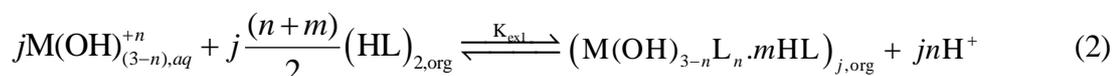
IV. 2. 1. Etude de l'extraction du chrome(III) par l'acide Laurique

IV. 2. 1. 1. Traitement général de l'extraction des métaux trivalents par l'acide Laurique

Il est bien connu que les acides carboxyliques existent sous forme du dimère dans les solvants non polaires tels que : le chloroforme et le cyclohexane [25, 81]. Cependant, dans les solvants polaires comme le 1-octanol, les acides carboxyliques existent sous forme du monomère [26, 92]. L'extraction d'une espèce métallique M^{3+} par l'acide laurique dans les solvants non polaires décrite par l'équilibre suivant [88]:



Dans le cas où, l'hydroxyde du métal existe dans la phase aqueuse, l'équilibre (1) devient comme suit :



Qui a pour constante d'extraction

$$K_{ex1} = \frac{\left[(M(OH)_{3-n}L_n \cdot mHL)_j \right]_{org} \left[H^+ \right]^{nj}}{\left[M(OH)_{3-n}^{n+} \right]_{aq}^j \left[(HL)_2 \right]_{org}^{j(n+m)/2}} \quad (3)$$

Où, les espèces dans les phases aqueuse et organique sont désignées par les indices aq et org respectivement. Autres paramètres sont définis comme suit:

m : nombre de molécules monomérique d'acide l'aurique contenu dans le complexe.

n : charge de l'hydroxyde du métal

j : degré de polymérisation du complexe (métal-HL) dans la phase organique.

$(HL)_2$: L'acide laurique en forme dimère.

Le coefficient de distribution du métal est défini par:

$$D = \frac{C_{M,org}}{C_{M,aq}} = \sum_j \sum_m j [(M(OH)_{3-n} L_n \cdot mHL)]_{org} / [M(OH)_{(3-n)}]_{aq} \alpha_M$$

$$= \sum_j \sum_m \left(j K_{ex1} [M(OH)_{(3-n)}]_{aq}^{(j-1)} \alpha_M^{-1} [(HL)_2]_{org}^{j(n+m)/2} [H^+]^{-nj} \right) \quad (4)$$

Avec ;

$C_{M,org}$: La concentration totale du métal dans la phase organique à l'équilibre est égale à la concentration des complexes extraits $\times j$.

$C_{M,aq}$: La concentration totale du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.

α_M : le coefficient de complexation du métal dans la phase aqueuse.

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors :

$$\log D = (j-1) \log [M(OH)_{(3-n)}]_{aq} + j \frac{n+m}{2} \log [(HL)_2]_{org} + (nj) \text{pH} - \log \alpha_M + \log j + \log K_{ex1} \quad (5)$$

A partir de l'équation 5, la méthode de l'analyse des pentes permet de déterminer les coefficients j , n , m et ainsi la stœchiométrie du complexe extrait.

La relation $\log D = f(\text{pH})$ à $[(HL)_2]_{org}$ constante devrait rapporter une ligne droite avec une pente de n seulement quand j et α_M sont égaux à l'unité.

Avec une concentration prédéterminée en acide laurique dans les deux phases organique et aqueuse, la relation :

$$\log D + \log [M(OH)_{(3-n)}]_{aq} = f(\log [M(OH)_{(3-n)}]_{aq} + n \text{pH}) \quad (6)$$

Devrait donner une ligne droite de pente j . D'autre part, la relation :

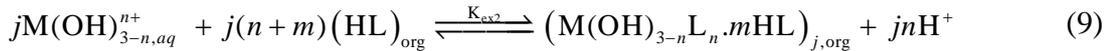
$$\log D - (j-1) \log [M(OH)_{(3-n)}]_{aq} = f(\log [(HL)_2]) \quad (7)$$

Devrait rapporter une ligne droite de pente $j \frac{n+m}{2}$ qui intersecte l'axe des ordonnées à $(\log K_{ex1} + \log \alpha_M + \log j)$.

Dans les solvants polaires, l'extraction d'une espèce métallique M^{3+} par l'acide laurique (HL) décrite par l'équilibre suivant :



Dans le cas où, l'hydroxyde du métal existe dans la phase aqueuse, l'équilibre (8) devient comme suit :



Qui a pour constante d'extraction

$$K_{ex2} = \frac{[(M(OH)_{3-n}L_n \cdot mHL)_j]_{org} [H^+]^{nj}}{[M(OH)_{3-n}^{n+}]_j [(HL)_{org}]^{j(n+m)}} \quad (10)$$

Le coefficient de distribution du métal est défini par:

$$D = \frac{C_{M_{org}}}{C_{M_{aq}}} = \sum_j \sum_m j [(M(OH)_{3-n}L_n \cdot mHL)]_{org} / [M(OH)_{(3-n)}^{n+}]_{aq} \alpha_M$$

$$= \sum_j \sum_m \left(j K_{ex2} [M(OH)_{(3-n)}^{n+}]_{aq}^{-(j-1)} \alpha_M^{-1} [(HL)_{org}]^{j(n+m)} [H^+]^{-nj} \right) \quad (11)$$

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors :

$$\log D = (j-1) \log [M(OH)_{(3-n)}^{n+}]_{aq} + j(n+m) \log [(HL)_{org}] + (nj) \text{pH} - \log \alpha_M + \log j + \log K_{ex2} \quad (12)$$

A partir de l'équation 12, la méthode de l'analyse des pentes permet de déterminer les coefficients j, n, m et ainsi la stœchiométrie du complexe extrait.

La relation $\log D = f(\text{pH})$ à $[(HL)_{org}]$ constante devrait rapporter une ligne droite avec une pente de n seulement quand j et α_M sont égaux à l'unité.

Avec une concentration prédéterminée en acide laurique dans les deux phases organique et aqueuse, la relation :

$$\log D + \log [M(OH)_{(3-n)}^{n+}]_{aq} = f(\log [M(OH)_{(3-n)}^{n+}]_{aq} + n \text{pH}) \quad (13)$$

Devrait donner une ligne droite de pente j . D'autre part, la relation :

$$\log D - (j-1) \log [M(OH)_{(3-n)}^{+n}]_{aq} = f(\log [(HL)]) \quad (14)$$

Devrait rapporter une ligne droite de pente $j(n+m)$ qui intersecte l'axe des ordonnées à $(\log K_{ex2} + \log \alpha_M + \log j)$.

Le pourcentage d'extractions ($\%E$) du métal peut être décrit par l'expression :

$$\%E = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (15)$$

Pour cela, nous avons réalisé des extractions en faisant varier le pH de la phase aqueuse et la concentration de l'extractant séparément. La mesure, par le spectre photomètre UV- Visible, de la concentration du chrome (II) dans la phase aqueuse avant et après l'extraction permet de calculer le coefficient de distribution D .

IV. 2. 1. 2. Effet du pH

L'étude de l'influence du pH sur l'extraction du chrome (III) en milieu nitrate par l'acide laurique a été réalisée dans plusieurs solvants tels que : le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la MIBK.

Afin de déterminer le domaine du pH de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, nous avons effectué des extractions en faisant varier le pH de la phase aqueuse. La méthode des pentes consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du chrome ($\log D$) en fonction du pH pour différentes concentrations en HL (0.01M, 0.02M, 0.04M).

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 65 - 70. On remarque que le chrome(III) a été extrait dans la gamme du pH [3.5- 6], ce qui indique que le chrome(III) existe sous forme de $Cr(OH)^{2+}$ comme une espèce majoritaire dans la phase aqueuse. L'apparition d'une troisième phase pendant le processus d'extraction est probablement justifié par la formation de l'hydroxyde du chrome dans la phase aqueuse.

Les courbes expérimentales, $\log D = f(\text{pH})$ sont des droites de pente voisine de 2, donc $n = 2$. Ceci montre clairement l'échange entre deux protons de l'extractant et les ions du chrome de la solution aqueuse. On constate aussi que l'extraction du chrome(III) augmente avec l'augmentation du pH de la phase aqueuse.

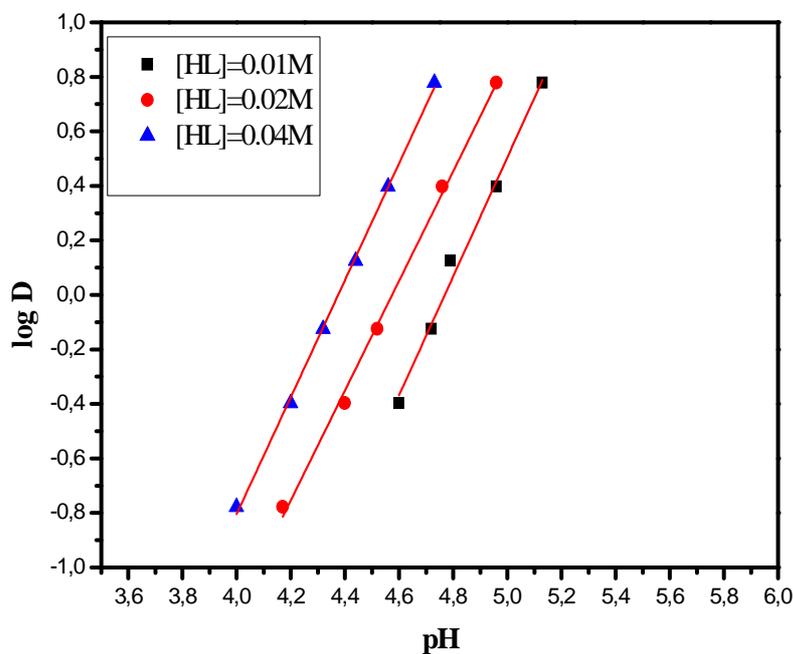


Figure 65: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le cyclohexane.

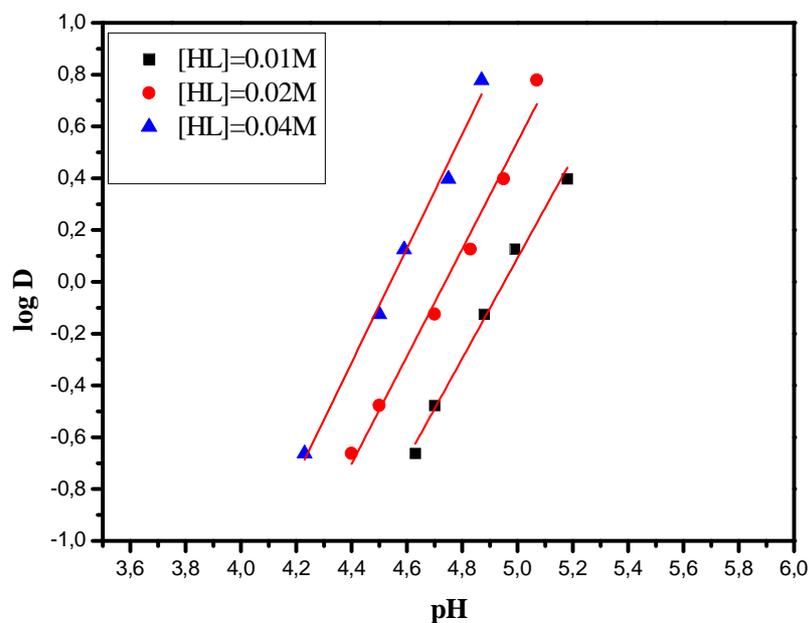


Figure 66: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le dichlorométhane.

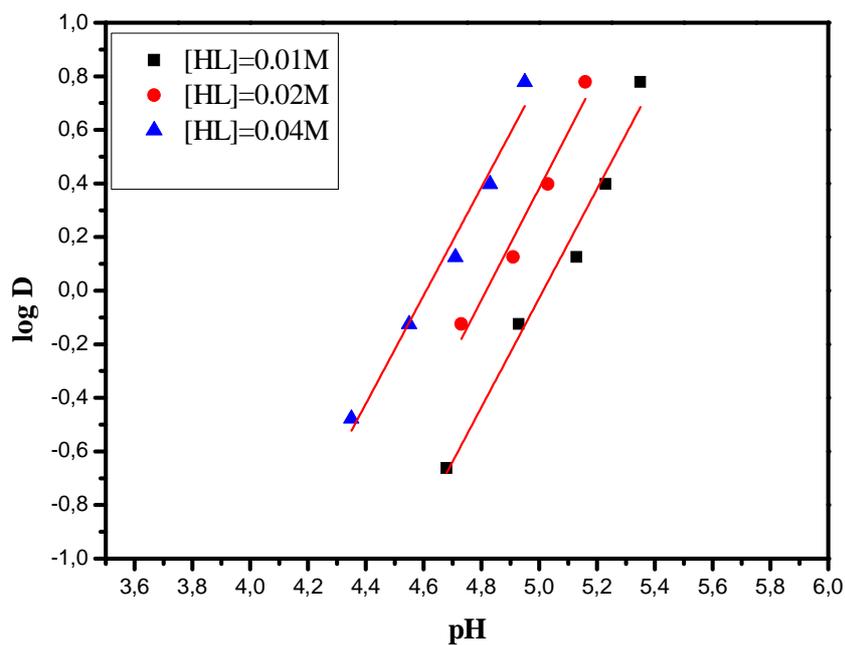


Figure 67: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le chloroforme.

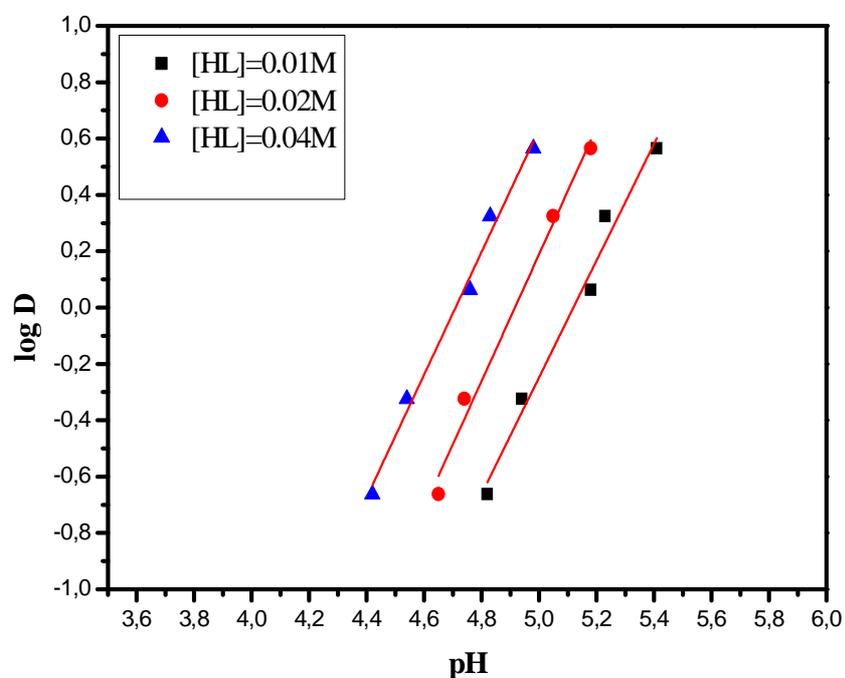


Figure 68: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le toluène.

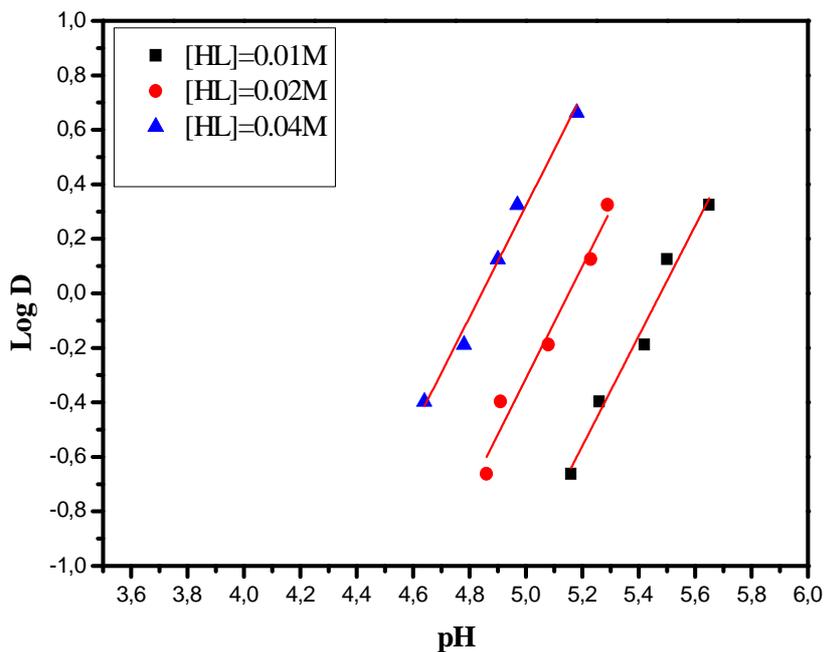


Figure 69: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le 1-octanol.

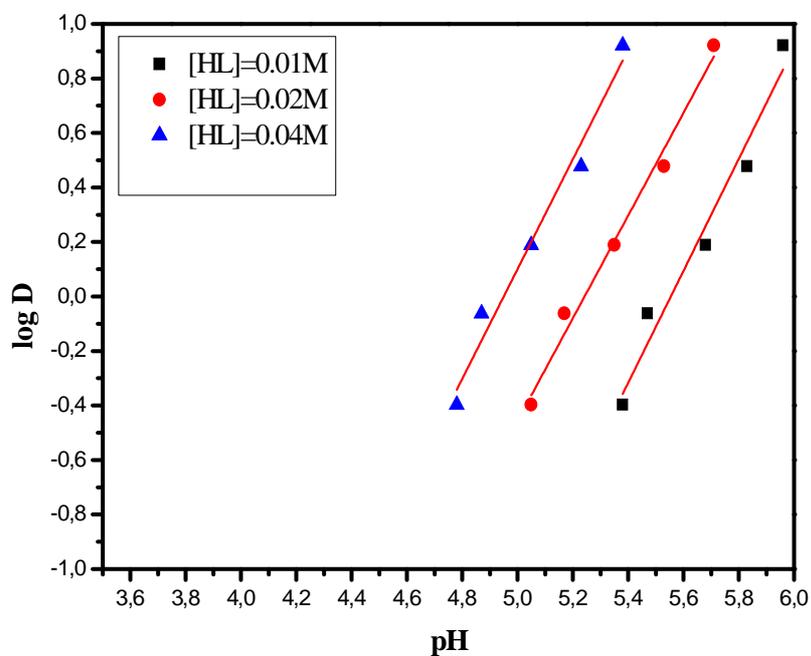


Figure 70: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans la MIBK.

Les tableaux 43-48 portent les rendements d'extraction du chrome(III) en fonction du pH de la phase aqueuse. On constate que le rendement d'extraction augmente notablement avec l'augmentation du pH. Ceci est en accord avec l'équation de l'équilibre d'extraction. Dans le cas du cyclohexane, le taux d'extraction passe de 28.45% pour un pH =4.20 à 85.69% pour un pH = 4.73 (tableau 43). Ce qui implique que lorsque le pH de la phase aqueuse augmente, le nombre de protons échangeables augmente, et par conséquent l'échange $\text{Cr}^{3+} - \text{H}^+$ est important.

Tableau 43 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le cyclohexane. $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{aq,initial}} = 1.92 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{HL}] = 0.04 \text{ M}$.

pH	$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{aq}} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{org}} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.2	1.37	0.54	0.39	28.45
4.32	1.09	0.82	0.74	42.76
4.44	0.82	1.09	1.32	57.07
4.56	0.54	1.37	2.49	71.38
4.73	0.27	1.64	5.98	85.69

Tableau 44 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le dichlorométhane. $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{aq,initial}} = 1.92 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{HL}] = 0.04 \text{ M}$.

pH	$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{aq}} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{org}} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.5	1.09	0.82	0.74	42.76
4.59	0.82	1.09	1.32	57.07
4.75	0.54	1.37	2.49	71.38
4.87	0.27	1.64	5.98	85.691
4.23	1.57	0.34	0.21	17.72

Tableau 45 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le toluène. $[Cr^{3+}]_{aq,initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04 M$.

pH	$[Cr^{3+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cr^{3+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.42	1.57	0.34	0.21	17.72
4.54	1.30	0.61	0.47	32.03
4.76	0.89	1.02	1.15	53.49
4.83	0.61	1.30	2.10	67.80
4.98	0.41	1.50	3.65	78.53

Tableau 46: Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le chloroforme. $[Cr^{3+}]_{aq, initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04 M$.

pH	$[Cr^{3+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cr^{3+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.35	1.44231	0.47769	0.3312	24.87981
4.55	1.0989	0.8211	0.7472	42.76557
4.71	0.82418	1.09582	1.3296	57.07418
4.83	0.54945	1.37055	2.4944	71.38278

Tableau 47 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans le 1-octanol. $[Cr^{3+}]_{aq, initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04 M$.

pH	$[Cr^{3+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cr^{3+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.64	1.37	0.54	0.39	28.45
4.78	1.16	0.75	0.64	39.18
4.9	0.82	1.09	1.32	57.07
4.97	0.61	1.30	2.10	67.80
5.18	0.34	1.57	4.59	82.11

Tableau 48 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du chrome(III) par HL dans la MIBK. $[Cr^{3+}]_{aq, initial} = 1.92 \times 10^{-3} M$, $[HL] = 0.04 M$.

pH	$[Cr^{3+}]_{aq} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[Cr^{3+}]_{org} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.78	1.37	0.54	0.39	28.45
4.87	1.03	0.88	0.86	46.34
5.05	0.75	1.16	1.54	60.65
5.23	0.48	1.43	2.99	74.95
5.38	0.20	1.71	8.31	89.26

IV. 2. 1. 3. Détermination du degré de polymérisation

Le degré de polymérisation du complexe du chrome(III) extrait est déterminé par la pente de la courbe $\log D + \log [\text{Cr}(\text{OH})^{+2}]_{\text{aq}} = f(\log [\text{Cr}(\text{OH})^{+2}]_{\text{aq}} + 2 \text{pH})$. Les résultats obtenus pour les différents solvants examinés, non polaires et polaires, sont illustrés sur les figures 71 et 72 respectivement. Les courbes obtenues pour les divers solvants sont des lignes droites de pente voisine de l'unité ($j = 1$). Ceci confirme la forme monomérique du complexe extrait dans les solvants non polaires et polaires. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés précédemment sur les figures (65-70).

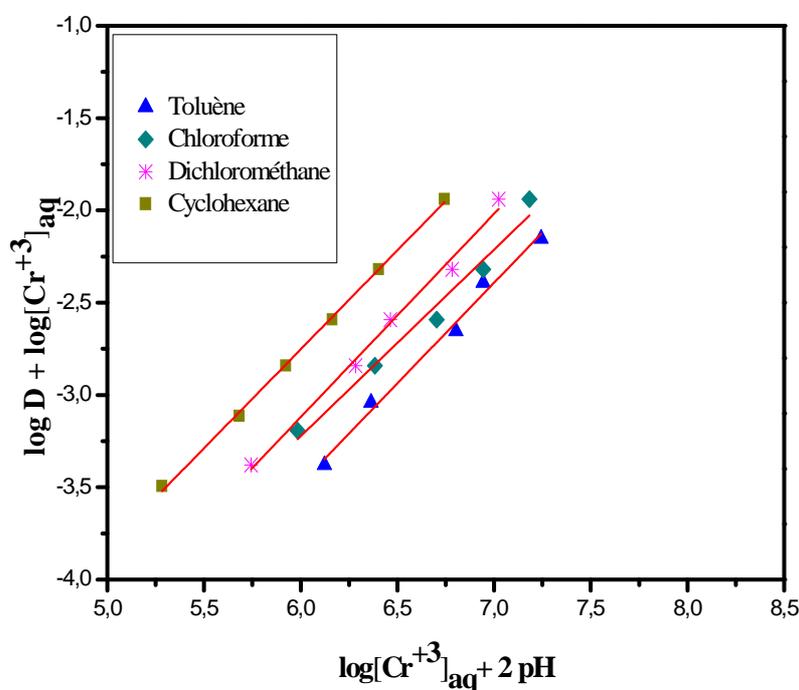


Figure 71: Détermination du degré de polymérisation du complexe extrait du chrome(III) dans les solvants non polaires.

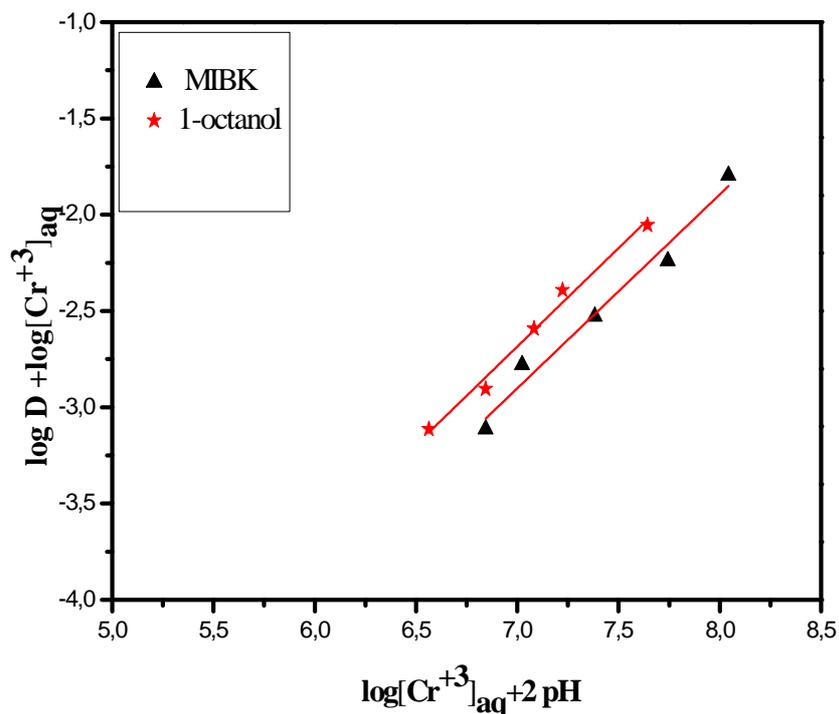


Figure 72: Détermination du degré de polymérisation du complexe extrait du chrome(III) dans les solvants polaires.

IV. 2. 1. 4. Effet de la concentration de l'acide l'aurique

Afin de déterminer le nombre de molécules de l'acide laurique participant à l'extraction du chrome(III), nous avons suivi à pH constant, les variations de log D en fonction de $\log [(\text{HL})_2]$ et $\log[\text{HL}]$. L'extraction du chrome(III) a été réalisée en milieu nitrate par l'acide laurique dans plusieurs solvants non polaires et polaires.

Sur les figures 73-76, nous représentons les variations de $\log D = f(\log [(\text{HL})_2])$ à différentes valeurs du pH pour l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique dans des solvants non polaires tels que : le cyclohexane, le dichlorométhane le chloroforme et le toluène.

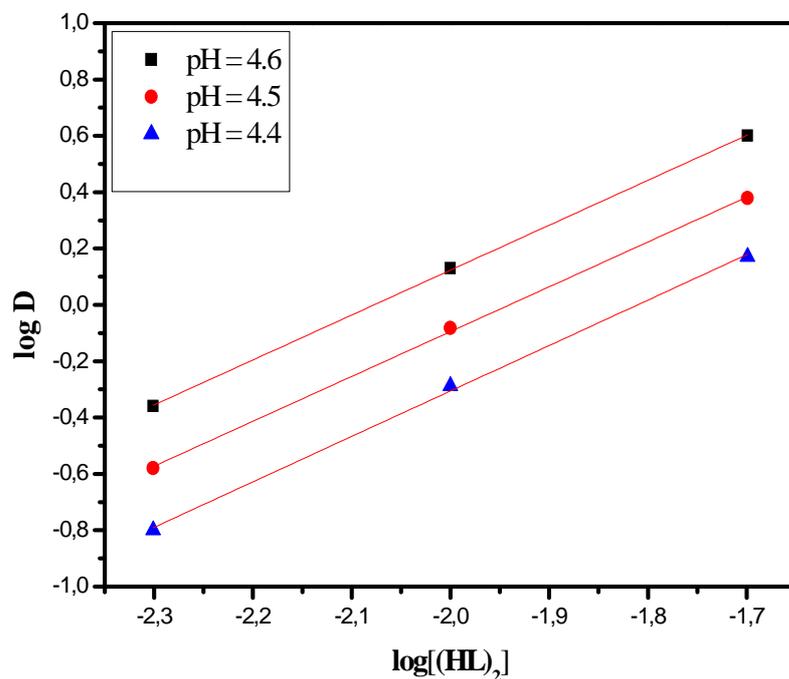


Figure 73: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le cyclohexane.

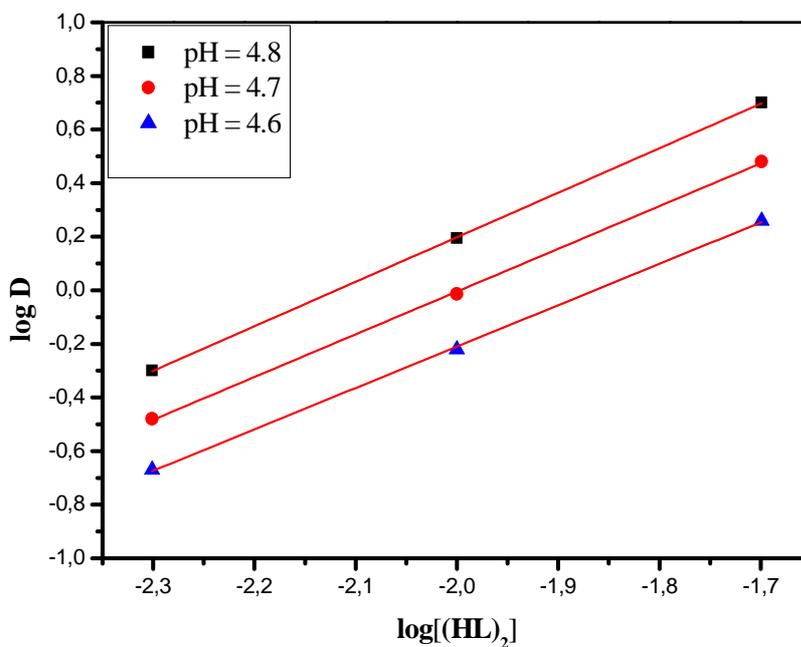


Figure 74: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le dichlorométhane.

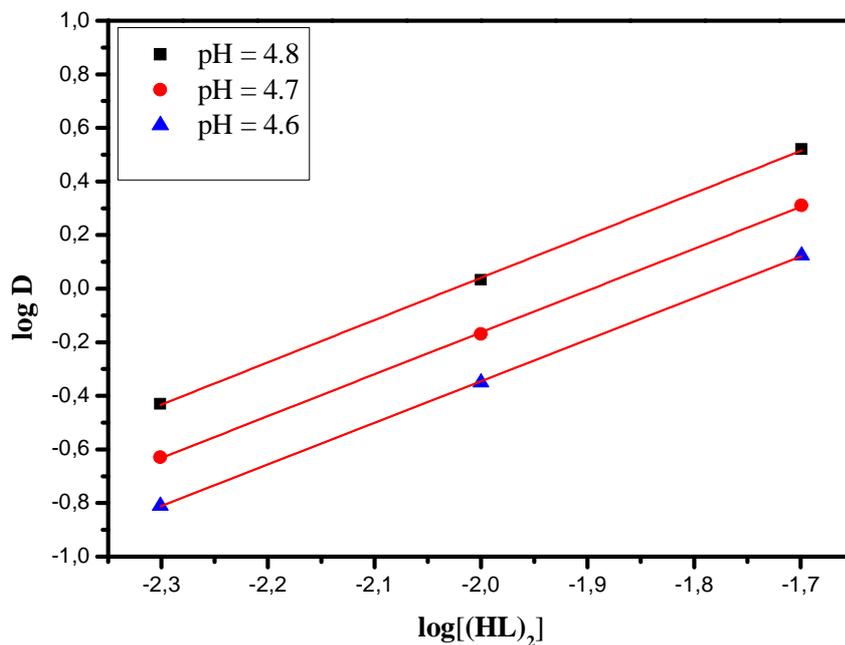


Figure 75: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le chloroforme.

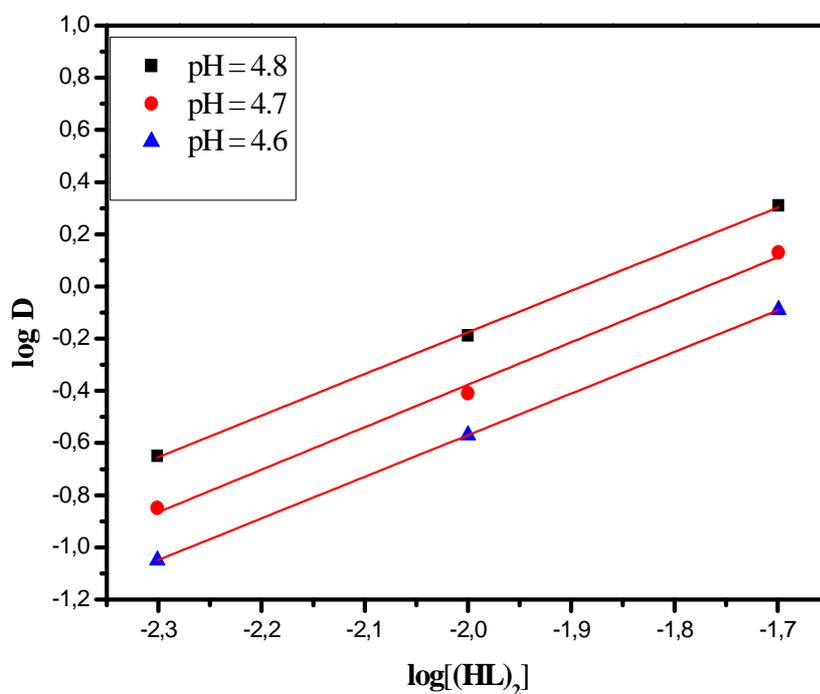


Figure 76: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le toluène.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 ($(n+m)/2 = 2$), c. à. d, $m = 2$. Ceci confirme l'intervention de deux molécules dimériques de l'acide laurique dans la coordination de l'espèce organométallique extraite qui a pour stœchiométrie $\text{Cr(OH)L}_2 \cdot 2(\text{HL})$.

Les résultats obtenus sont en accord avec des travaux antérieurs, K. Kimura [100] a montré que l'extraction du chrome(III) à partir d'un milieu sulfate par le D2EHPA dans le toluène, a abouti à un complexe extrait sous forme $[\text{Cr(OH)R}_2 \cdot 2\text{HR}]$.

Les tableaux 49-52 portent les rendements d'extraction du chrome(III) en fonction de la concentration de l'acide laurique dans les solvants non polaires. Ici il est clair que l'extraction du chrome(III) est favorisée à forte concentration de l'extractant. Dans le cas du cyclohexane, le taux d'extraction passe de 30.06 % pour 0.005 M en $(\text{HL})_2$ à 75.55 % pour 0.02 M en $(\text{HL})_2$ (tableau 49). Cela montre qu'en enrichissant la phase organique en extractant, on favorise la formation du complexe HL-Cr. Ce même phénomène est observé dans les autres solvants (tableaux 50-52).

Tableau 49 : Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le cyclohexane à $\text{pH} = 4.6$.

$[(\text{HL})_2]$	$\log D$	D	%E
0.005	-0.36	0.43	30.06
0.01	0.13	1.35	57.44
0.02	0.6	3.98	79.92

Tableau 50 : Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le dichlorométhane à $\text{pH} = 4.6$.

$[(\text{HL})_2]$	$\log D$	D	%E
0.005	-0.67	0.21	17.35
0.01	-0.22	0.6	37.5
0.02	0.26	1.82	64.54

Tableau 51 : Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le chloroforme à pH = 4.6.

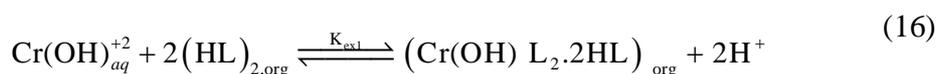
$[(HL)_2]$	$\log D$	D	%E
0.005	-0.81	0.15	13.04
0.01	-0.35	0.45	31.03
0.02	0.12	1.32	56.90

Tableau 52 : Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le toluène à pH = 4.6.

$[(HL)_2]$	$\log D$	D	%E
0.005	-1.05	0.09	8.25
0.01	-0.57	0.27	21.26
0.02	-0.09	0.81	44.75

Sous les conditions expérimentales actuelles, la concentration du métal dans la phase organique est négligeable par rapport à la concentration de l'extractant. La concentration du dimère dans les solvants non polaires est donc : $[(HL)_2] = [HL] / 2$

D'après les résultats précédents, l'équilibre global de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique dans les solvants non polaires peut être formulé comme suit:



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

$$\log D = \log K_{ex1} + 2\log [(HL)_2]_{org} + 2pH \quad (17)$$

Pour confirmer la stœchiométrie finale de l'espèce organométallique extraite lors de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, nous avons réalisé les spectres électroniques

visibles de la phase organique dans différents solvants non polaires comme le cyclohexane, le chloroforme le dichlorométhane et le toluène.

Les spectres obtenus sont représentés dans les figures 77-80. Ils montrent une large bande située dans la région 550-570 nm, ce qui indique qu'il s'agit d'un complexe de géométrie octaédrique constitué par un ion Cr^{3+} central, qui est hexacoordonné, entouré par deux molécules dimères d'acide laurique. Les positions axiales de l'octaèdre sont probablement occupées par des molécules d'eau. Nos résultats sont similaires à ceux obtenus par M.D. Lanagan et coll.[101] qui ont montré l'existence de la géométrie octaédrique pour les complexes du chrome(III) avec Cyanex[®]272.

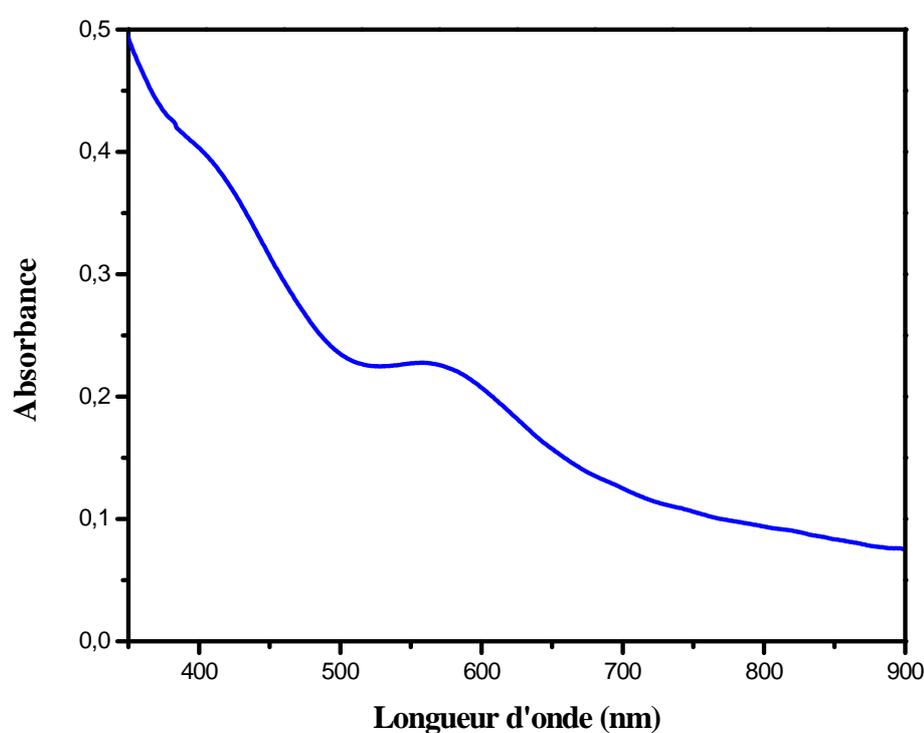


Figure 77: Spectre électronique visible du complexe du chrome(III) dans le cyclohexane.

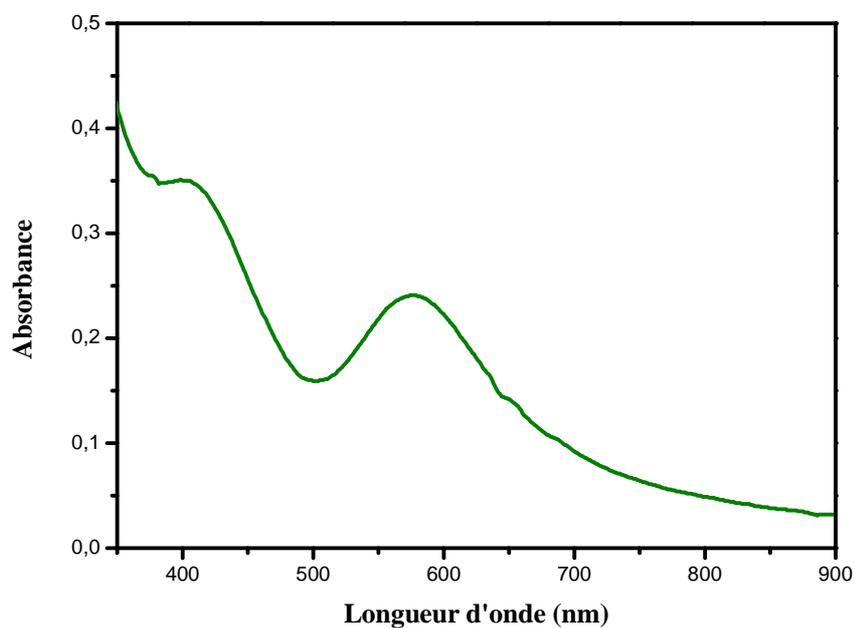


Figure 78: Spectre électronique visible du complexe du chrome(III) dans le dichlorométhane.

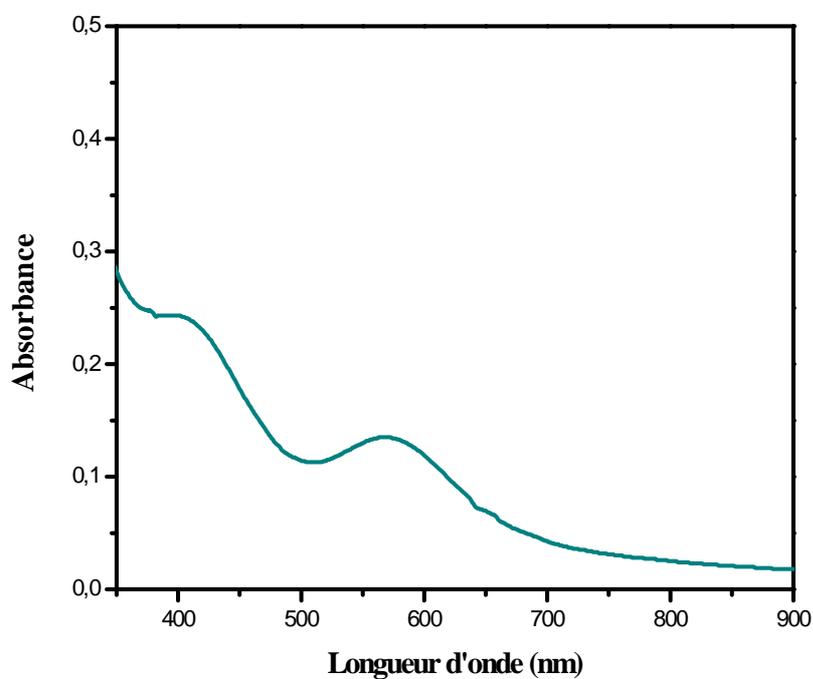


Figure 79: Spectre électronique visible du complexe du chrome(III) dans le chloroforme.

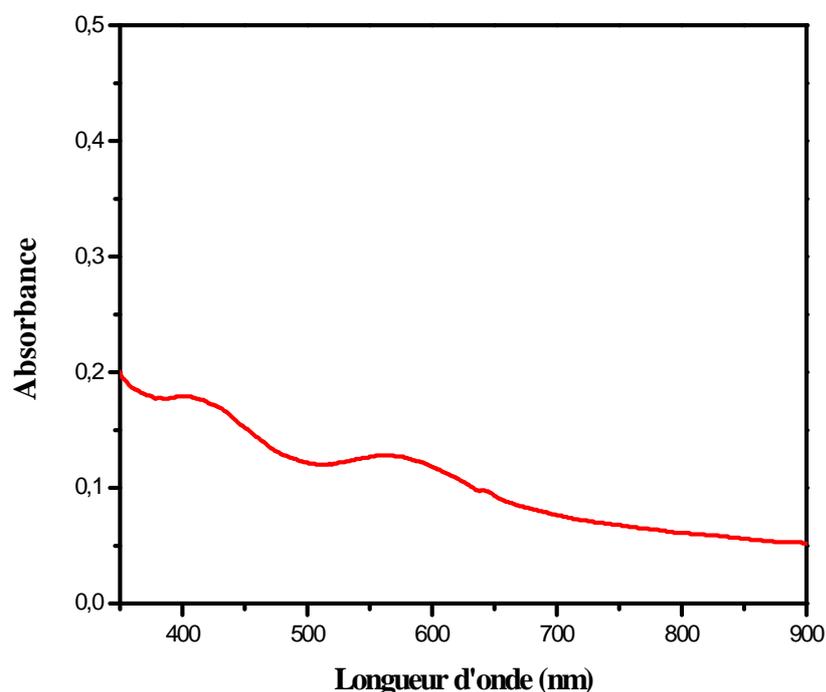


Figure 80: Spectre électronique visible du complexe du chrome(III) dans le toluène.

Nous avons résumé dans le tableau 53, les longueurs d'ondes maximales (λ_{max} en nm) des complexes extraits dans les solvants non polaires.

Tableau 53 : Les longueurs d'ondes maximales des complexes du chrome(III) dans les solvants non polaires.

Solvant	Longueur d'onde (nm)
Cyclohexane	567
Dichlorométhane	553
Chloroforme	567
Toluène	564

À la lumière des résultats précédents, nous avons représenté dans la figure 81, la structure proposée du complexe extrait $\text{Cr}(\text{OH})\text{L}_2 \cdot 2(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans les solvants non polaires.

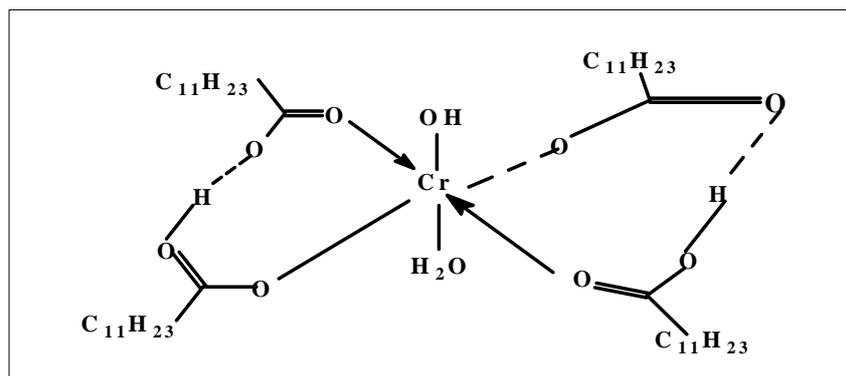


Figure 81: Structure du complexe $\text{Cr(OH)L}_2 \cdot 2(\text{HL}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Par ailleurs nous avons représenté sur les figures 82 et 83, les variations de $\log D = f(\log [\text{HL}])$ pour l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique dans le 1-octanol et la MIBK.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 ($2+m = 2$), c. à d, $m = 0$. Ceci confirme l'intervention de deux molécules monomériques de l'acide laurique dans la coordination de l'espèce organométallique extraite qui a pour stœchiométrie Cr(OH)L_2 . Des processus analogues sont rencontrés lors de l'extraction liquide-liquide du chrome(III) sous forme du complexe $\text{Cr(OH)(H}_2\text{O)A}_2$ [101, 102].

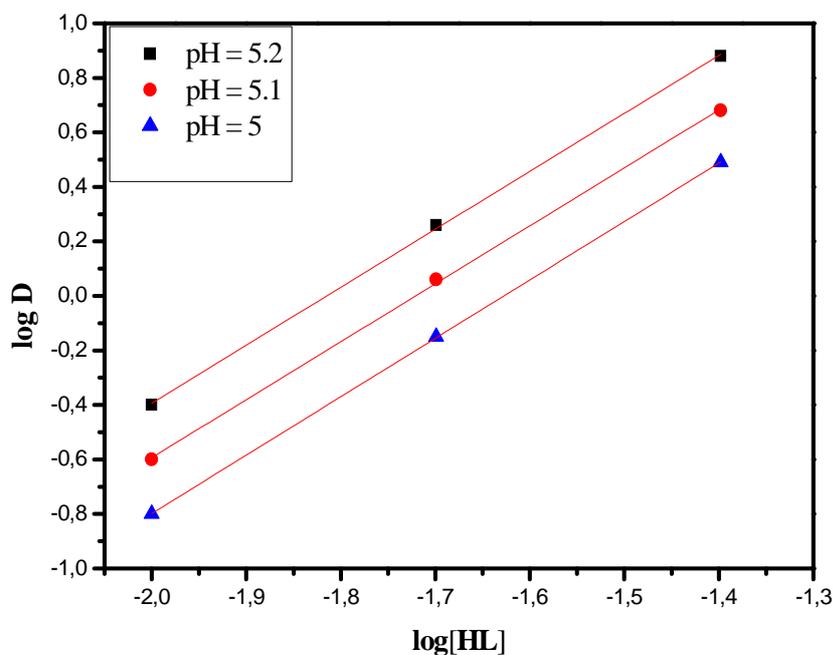


Figure 82: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[\text{Na}^+, \text{NO}_3^-] = 1 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{ C}$, dans le 1-octanol.

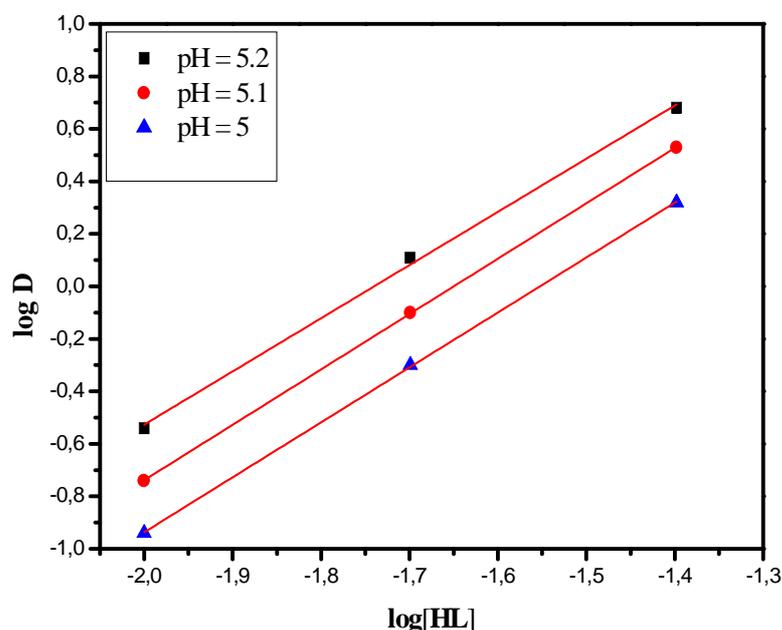


Figure 83: Effet de la concentration de l'acide laurique sur l'extraction du chrome(III), milieu $[Na^+, NO_3^-] = 1 M$, $T = 25^\circ C$, dans la MIBK.

Les tableaux 54 et 55 portent les rendements d'extraction du chrome(III) en fonction de la concentration de l'acide laurique dans les solvants polaires à $pH=5.2$. Ici il est clair que l'extraction du chrome(III) est favorisée à forte concentration en extractant. Dans le cas du 1-octanol, le taux d'extraction passe de 21.87 % pour 0.01 M en HL à 82.70 % pour 0.04 M HL (tableau 53). Cela montre qu'en enrichissant la phase organique en extractant, on favorise la formation du complexe HL-Cr. Ce même phénomène a été observé dans la MIBK (tableau 54).

Tableau 54 : Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans le 1-octanol à $pH = 5.2$.

[HL]	log D	D	%E
0.01	-0.54	0.28	21.87
0.02	0.11	1.28	56.14
0.04	0.68	4.78	82.7

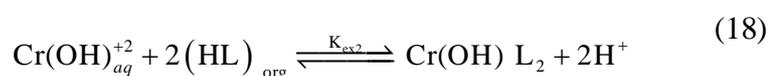
Tableau 55 : Effet de la concentration en HL sur le rendement d'extraction du chrome(III) dans la MIBK à pH = 5.2.

[HL]	log D	D	%E
0.01	-0.74	0.18	15.25
0.02	-0.08	0.83	45.35
0.04	0.50	3.16	75.96

Sous les conditions expérimentales actuelles, la concentration du métal dans la phase organique est négligeable par rapport à la concentration de l'extractant. Dans les solvants polaires, l'acide laurique existe sous forme monomérique, donc la concentration du monomère a été calculée comme suit : $[(HL)] = C_{HL}$.

Avec C_{HL} : la concentration de l'acide laurique.

D'après les résultats précédents, l'équilibre global de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique dans les solvants polaires peut être formulé comme suit:



La constante d'équilibre d'extraction $\log K_{ex2}$ est calculée à partir de la relation suivante:

$$\log D = \log K_{ex2} + 2\log[(HL)]_{org} + 2pH \quad (19)$$

Pour confirmer la stœchiométrie finale de l'espèce organométallique extraite lors de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, nous avons réalisé les spectres électroniques visibles de la phase organique dans le 1-octanol et la MIBK.

Les spectres obtenus sont représentés dans les figures 84 et 85, ils montrent une large bande située dans la région 565-576 nm, ce qui indique qu'il s'agit d'un complexe de géométrie octaédrique constitué par un ion du Cr^{3+} central entouré par deux molécules monomères de l'acide laurique, qui participent dans la coordination de l'ion métallique par leurs groupements carbonyles. Les positions axiales de l'octaèdre sont probablement occupées par une molécule d'hydroxyle (OH) et l'autre d'eau [89].

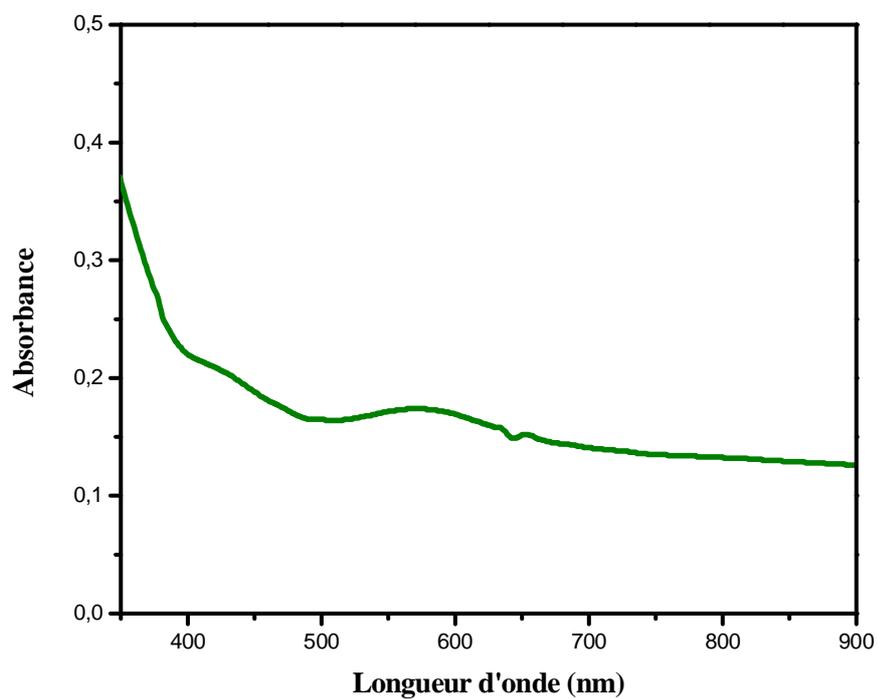


Figure 84: Spectre électronique visible du complexe du chrome(III) dans le 1-octanol.

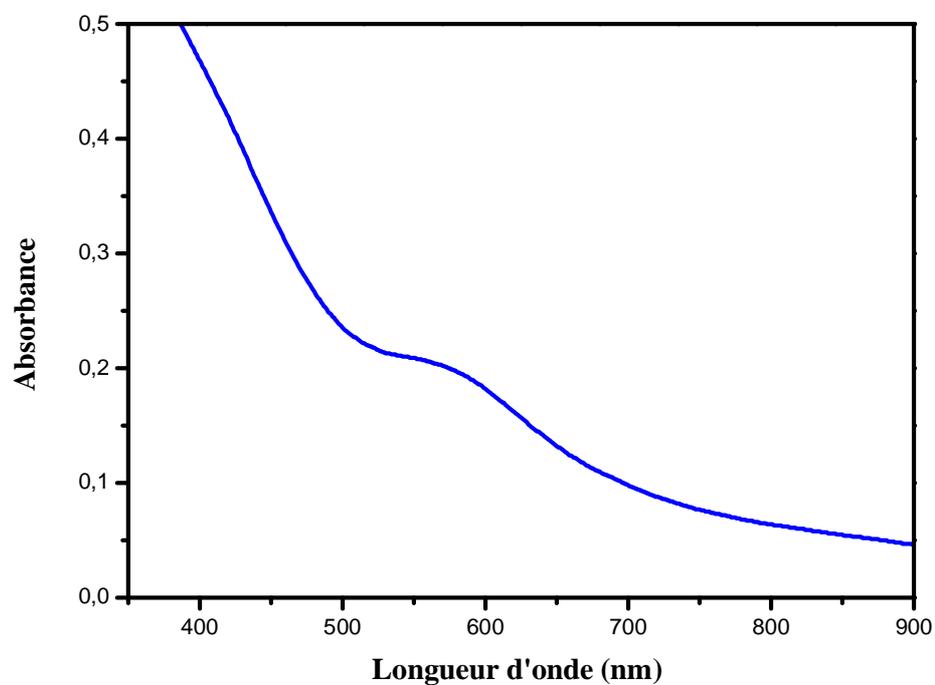


Figure 85: Spectre électronique visible du complexe du chrome(III) dans la MIBK.

Nous avons résumé dans le tableau 56, les longueurs d'ondes maximales (λ_{\max} en nm) des complexes du chrome(III) dans le 1-octanol et la MIBK.

Tableau 56 : Les longueurs d'ondes maximales des complexes du chrome(III) dans les solvants polaires.

Solvant	Longueur d'onde (nm)
1-octanol	575
MIBK	567

A la lumière des résultats précédents, nous avons représenté dans la figure 86, la structure proposée du complexe extrait $\text{Cr}(\text{OH})\text{L}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ dans les solvants polaires.

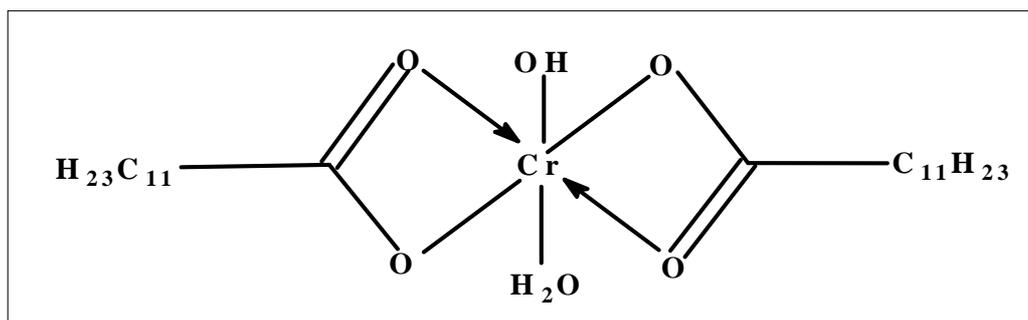


Figure 86: Structure du complexe $\text{Cr}(\text{OH})\text{L}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

IV. 2. 1. 5. Effet du solvant sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique

Pour étudier l'influence du solvant sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, nous avons utilisé six solvants de caractéristiques physicochimiques différentes comme : le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la MIBK.

La figure 87 montre l'évolution du logarithme de coefficient de distribution d'ion du chrome(III) en fonction du pH lors de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique dans les solvants cités ci dessus. Les courbes expérimentales obtenues sont des droites de pente voisine de 2, ce qui prouve que deux protons sont échangés par un chrome(III).

D'après l'analyse des courbes, on constate que l'acide laurique se comporte de manière différente dans les divers solvants examinés. On remarque que l'efficacité d'extraction du chrome(III) est meilleure dans le cas des solvants non polaires. Ce résultat est en accord avec celui qui rapporté dans la littérature [103]. Yamada et coll. [104] ont montré que l'extraction du gallium(III) par l'acide décanoïque dans les solvants moins polaires est meilleurs que celle dans les solvants plus polaires comme le 1-octanol.

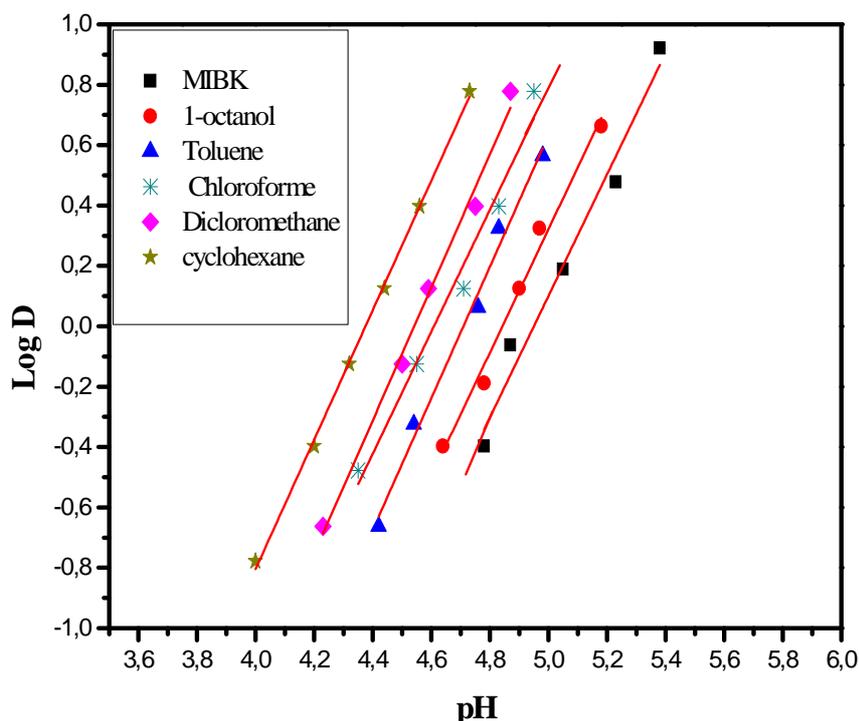


Figure 87: Effet du pH sur l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique dans différents solvants, $[HL] = 0.04 \text{ M}$; $[Cr^{3+}] = 1.92 \times 10^{-3} \text{ M}$.

La comparaison entre les divers solvants examinés peut être représentée d'une autre façon, en calculant la constante d'extraction K_{ex} . Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction $\log K_{ex}$ obtenues pour les différents solvants sont résumées dans le tableau 57. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'extraction a diminué suivant l'ordre:

Cyclohexane > dichlorométhane > toluène~chloroforme > 1-octanol > MIBK.

Tableau 57 : Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du chrome (III) par l'acide laurique, $\log K_{ex}$, dans différents solvants.

Solvants	$\log K_{ex}$	Complexes extraits
Cyclohexane	-5.07	$Cr(OH)L_2 \cdot 2(HL) \cdot H_2O$
Dichlorométhane	-5.42	$Cr(OH)L_2 \cdot 2(HL) \cdot H_2O$
Chloroforme	-5.54	$Cr(OH)L_2 \cdot 2(HL) \cdot H_2O$
Toluène	-5.76	$Cr(OH)L_2 \cdot 2(HL) \cdot H_2O$
1-octanol	-6.91	$Cr(OH)L_2 \cdot H_2O$
MIBK	-7.08	$Cr(OH)L_2 \cdot H_2O$

L'utilisation du cyclohexane qui a un moment dipolaire presque nul (0.78μ), a permis d'obtenir les meilleurs résultats de l'extraction du chrome(III) par rapport aux autres solvants non polaires qui ont des moments dipolaires plus élevés comme le dichlorométhane et le chloroforme. Ceci est probablement dû, d'une part, à l'absence totale des interactions entre les molécules de l'acide laurique et le cyclohexane, et d'autre part, à l'entraînement des molécules d'eau qui accompagnent le complexe extrait dans la phase organique est moins important dans le cyclohexane.

Dans le dichlorométhane, l'extraction du chrome(III) est meilleure que celle dans le chloroforme et le toluène. Ceci probablement dépend des constantes diélectriques des solvants. Les constantes diélectriques du dichlorométhane, le chloroforme et le toluène sont 8.93, 4.89 et 2.38 respectivement. Le dichlorométhane qui a une constante diélectrique plus élevée favorise le processus d'extraction du chrome(III). De plus, les interactions entre

l'extractant et le dichlorométhane sont moindres que celles entre l'extractant et le chloroforme ou bien le toluène.

Dans les solvants polaires, comme le 1-octanol et la MIBK, on observe que les extractions du chrome(III) sont les plus faibles. Ceci est probablement dû aux interactions plus fortes entre l'extractant et les solvants polaires dans la phase organique, c'est-à-dire, les solvants polaires sont capables de former des liaisons hydrogène intermoléculaires avec l'acide laurique (figure 88), ce qui diminue l'activité des molécules de l'acide laurique.

Un autre fait qui pourrait ainsi défavoriser l'extraction du chrome (III) dans la MIBK, est la solubilité de ce dernier dans la phase aqueuse qui est de l'ordre 0.17 mole/l. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par F. Ghebghoub [96], en faisant intervenir l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique comme extractant dans ce solvant.

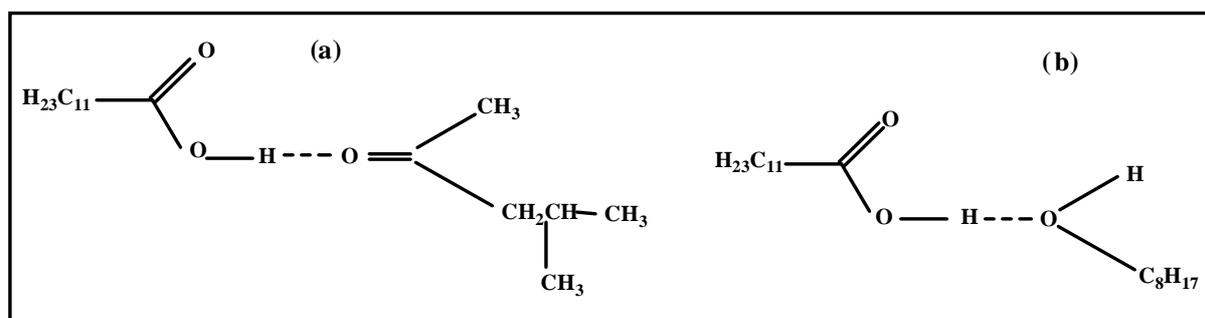


Figure 88: (a) Liaison hydrogène intermoléculaire entre le 1-octanol et la HL, (b) Liaison hydrogène intermoléculaire entre la MIBK et la HL.

IV. 2. 1. 6. Etude thermodynamique de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique

Pour étudier l'influence des solvants sur la thermodynamique de l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique, nous avons calculé la valeur de l'énergie libre (ΔG°) pour différents solvants tels que: le chloroforme, le dichlorométhane, le cyclohexane, le toluène, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone (MIBK) à température constante $T = 298.2$ K. L'expression de l'énergie libre (ΔG°) est écrite comme suit [80] :

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{ex} \quad (20)$$

Avec ;

T: Température en °K.

R= 8.314Jmol⁻¹.K⁻¹.

Le tableau 58 regroupe les constantes d'extraction du chrome(III) par l'acide laurique et donne les valeurs de l'énergie libre (ΔG°) des complexes extraits dans les différents solvants non polaires et polaires. On remarque que l'énergie libre (ΔG°) augmente avec l'augmentation de la polarité du solvant. Ceci indique que la stabilité des complexes extraits dans les solvants non polaires est plus grande que celle des solvants polaires. Les valeurs de l'énergie libre (ΔG°) calculées pour les six systèmes sont positives, ce qui montre que le processus d'extraction du chrome(III) n'est pas spontané. Ces résultats sont en accord avec d'autres systèmes publiés [105].

Tableau 58: L'énergie libre (ΔG°) d'extraction du chrome(III) par l'acide laurique dans les différents solvants.

Solvant	$\log K_{ex}$	ΔG° (kJ/mol)	Complexe extrait
Cyclohexane	-5.07	28.94	$Cr(OH)L_2 \cdot 2(HL) \cdot H_2O$
Dichlorométhane	-5.42	30.93	$Cr(OH)L_2 \cdot 2(HL) \cdot H_2O$
Chloroforme	-5.54	31.63	$Cr(OH)L_2 \cdot 2(HL) \cdot H_2O$
Toluène	-5.76	32.88	$Cr(OH)L_2 \cdot 2(HL) \cdot H_2O$
1-octanol	-6.91	39.45	$Cr(OH)L_2 \cdot H_2O$
MIBK	-7.08	40.42	$Cr(OH)L_2 \cdot H_2O$

IV. 2. 2. Etude de l'extraction du chrome(III) par la salicylidèneaniline

On se propose dans cette partie d'étudier l'extraction du chrome(III) à partir d'un milieu nitrate par la salicylidèneaniline, en utilisant plusieurs solvants non polaires et polaires tels que : le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène le 1-octanol et la MIBK. Plusieurs expériences ont été réalisées pour déterminer les principaux paramètres d'extraction du chrome(III) par la salicylidèneaniline.

La détermination de ces paramètres se fera par la variation du pH, de la concentration de l'extractant, du temps du contact, ainsi que la variation de la nature du solvant.

- Afin de déterminer le domaine du pH de l'extraction du chrome(III) par la salicylidèneaniline, nous avons effectué des extractions en faisant varier le pH de la phase aqueuse de 3.3 jusqu'à 12.
- La cinétique de l'extraction du chrome(III) par la salicylidèneaniline a été aussi étudiée, en faisant varier le temps du contact entre les deux phases, aqueuse et organique, d'une demi-heure jusqu'à 15 heures.
- L'étude de l'influence de la concentration initiale du chrome(III) et la concentration de HSA sur l'extraction du chrome (III) ont été aussi réalisée, en faisant varier : $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{aq, initial}}$ de $1.92 \cdot 10^{-3} \text{M}$ à 10^{-1}M , $[\text{HSA}]$ de 0.01M à 0.4M dans les divers solvants.

Dans toutes ces conditions, le dosage de la phase aqueuse montre qu'il n'y a aucune diminution de la concentration du chrome (III) dans la phase aqueuse. On a observé aussi que la couleur de la phase organique ne change pas et elle reste comme son état initial. Ces résultats indiquent que la salicylidèneaniline n'a pas le pouvoir d'extraire le chrome (III) en milieu nitrate. Cette étude permet de suggérer que l'absence de l'extraction du chrome (III) par la salicylidèneaniline est probablement due, d'une part, à l'effet d'encombrement stérique où il y a une difficulté d'attacher deux ou plusieurs ligands au même ion métallique (Cr^{3+}), et d'autre part, Il est connu que la taille relative des cations métalliques est parmi les paramètres les plus importants qui affectent la stabilité des complexes métal-extractant. Le chrome(III) a un grand rayon atomique para port au cuivre(II) (les rayons atomiques du cuivre et du chrome sont 1.45 \AA et 1.66 \AA respectivement). Cela empêche la complexation du métal avec l'extractant. Un résultat similaire a été obtenu par Preston [86] lors de l'extraction du chrome(III) par des acides carboxyliques, en utilisant le xylène comme solvant. Cet auteur a montré que le chrome (III) ne s'extrait pas avec l'acide Versatique® 10 ou l'acide naphénique.

CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre de la dépollution des effluents aqueux industriels, a pour objectif d'étudier l'effet du solvant sur l'extraction du cuivre(II) et du chrome(III) en milieu nitrate par deux extractants, l'acide laurique (HL) et la salicylidèneaniline (HSA).

Les expériences effectuées dans le présent travail ont permis de déterminer l'influence des différents paramètres tel que : le pH de la phase aqueuse , la concentration en extractant, le type d'extractant et la nature du solvant sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II) et du chrome(III) ainsi que les complexes formés entre le métal et l'extractant.

L'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate par l'acide laurique et la salicylidèneaniline a permis de mettre en évidence les résultats suivants:

➤ Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH de la phase aqueuse. Ceci montre que l'acidité de la phase aqueuse fait diminuer le rendement. Ce constat apporte une preuve supplémentaire que l'extraction se fait par échange cationique entre l'extractant et le métal.

➤ l'efficacité de l'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant, ce résultat est dû à la disponibilité d'une quantité supérieure d'extractant pour complexer le cation Cu^{2+} présent en phase aqueuse.

➤ L'étude de l'effet du solvant a montré que l'efficacité d'extraction est meilleure dans les solvants non polaires que celle dans les solvants polaires, l'extraction du cuivre(II) diminue suivant l'ordre:

Cyclohexane > dichlorométhane > toluène ~ chloroforme > 1-octanol > méthylisobutylcétone.

➤ Les complexes organométalliques du cuivre(II) extraits par l'acide laurique sont de type $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$ et CuL_2 dans les solvants non polaires et polaires respectivement.

➤ Les complexes organométalliques du cuivre(II) extraits par la salicylidèneaniline sont de type CuL_2 dans le cyclohexane, le toluène, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone. Dans le dichlorométhane et le chloroforme, il ya deux types de complexes extraits qui ont pour stœchiométries CuL_2 et CuL_2HL .

➤ Les spectres électroniques de ces complexes montrent qu'ils possèdent une géométrie octaédrique.

➤ Les valeurs positives de ΔG° calculées montrent que la réaction d'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique et la salicylidèneaniline n'est pas spontanée.

- Le pouvoir extractif du cuivre(II) par la salicylidèneaniline est meilleur que celui par l'acide laurique.

L'étude de l'extraction du chrome(III) en milieu nitrate par l'acide l'aurique a permis de mettre en valeur les résultats suivants:

- L'addition du 1-décanol en tant que modificateur dans la phase organique provoque une diminution de la densité de la troisième phase, une augmentation du rendement d'extraction et une minimisation du temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre.

- Le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH de la phase aqueuse. Ceci montre que l'acidité de la phase aqueuse fait diminuer le rendement. Ce constat apporte une preuve supplémentaire que l'extraction se fait par échange cationique entre l'acide l'aurique et la phase aqueuse qui contient le chrome (III).

- l'efficacité de l'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide l'aurique, ce résultat est dû à la disponibilité d'une quantité supérieure d'extractant pour complexer le cation présent en phase aqueuse $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$.

- L'étude de l'effet du solvant a montré que l'efficacité d'extraction est meilleure dans les solvants non polaires que celle dans les solvants polaires, l'extraction du chrome(III) par l'acide laurique a diminué suivant l'ordre:

Cyclohexane > dichlorométhane > chloroforme > toluène > 1-octanol > méthylisobutylcétone.

- Les complexes organométalliques du chrome(III) extraits par l'acide laurique sont de type $\text{Cr}(\text{OH})\text{L}_2 \cdot 2\text{HL}$ et $\text{Cr}(\text{OH})\text{L}_2$ dans les solvants non polaires et polaires respectivement.

- Les spectres électroniques de ces complexes montrent qu'ils possèdent une géométrie octaédrique.

- Les valeurs positives de ΔG° calculées montrent que la réaction d'extraction du chrome(III) par l'acide laurique n'est pas spontanée.

La salicylidèneaniline n'a pas le pouvoir d'extraire le chrome(III) en milieu nitrate dans les divers solvants considérés. Le pH de la phase aqueuse et la concentration de la salicylidèneaniline n'ont aucune influence sur le processus d'extraction. Le type de l'extractant et la taille du cation métallique ont une influence très importante sur l'efficacité de l'extraction.

Les résultats obtenus permettent par ailleurs de générer plusieurs idées et de dégager des nouvelles perspectives afin de poursuivre cette étude :

- L'étude structurale des complexes extraits du cuivre(II) et du chrome(III) par des techniques spectroscopiques comme l'infrarouge, la diffraction des rayons X et la résonance magnétique nucléaire.
- L'amélioration du pouvoir extractif de l'acide laurique et la salicylidèneaniline en association avec d'autres extractants sous l'effet du solvant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] V.C. Srivastava, I. D.Mall, I. M. Mishra, *J. Hazard. Mater.*, 134, 257-267, 2006.
- [2] K. Ait Hami, Magister en Chimie, Université d'Oran, Algérie, 2012.
- [3] K. Wieszczycka, A. Wojciechowska, M. Krupa, *Sep. Purif. Technol.*, 142, 129-136, 2015.
- [4] I. Marzouk Trifi, Doctorat en Chimie, Université de Tunis El-Manar, Tunisie, 2012.
- [5] G. Muthuraman, T. T. Teng, C. P.Leh, *Desalination*, 249, 884-890, 2009.
- [6] Cote G., *Extraction liquide-liquide, Techniques de l'ingénieur*, J 2760, 1998.
- [7] A.E. Martell, *Pure and Applied Chemistry*, 44, 81-113, 1975.
- [8] J.L. Vignes, *Données industrielles économiques géographiques sur des produits inorganiques et métaux*, 5eme édition, SESDIC, Cachan, 1993.
- [9] I. Thornton, *Effect of heavy metal pollution on plants*, Applied Science Publisher, London, 1-34, 1981.
- [10] T. Abdellah, Doctorat en chimie, Université Mohammed V, Agdal, Rabat, Maroc., 2006.
- [11] R. Lyva-ramos, L. Fuentes-Rubio, R.M. Guerrero-coronado, J. Mendoza-Barron, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62, 64-67, 1995.
- [12] E. Koller, *Aide-mémoire - Génie chimique*, 3^{ème} édition, Dunod, Paris, 2009.
- [13] J. M. Nutt, A. Wuilloud, *Galvano Organo*, 45, 733-735, 1976.
- [14] K. Rida, W. Goutas, I. Medjetena, *Canad. J. Chem. Eng.*, 90, 1269-1277, 2012.
- [15] O. Leclerc, *Revue générale de l'électricité*, 3, 2-6, 1992.
- [16] Y.Z. J. Zhanpeng, Y. Jinxiang, Z. Wanpeng, *Water Treatment*, 6, 13-24, 1991.
- [17] Preston, J. S., Du Preez, A. C., *J. Chem. Tech. Biotech.*, 66, 293-299, 1996.
- [18] J.M.Coulson, J.F.Richardson, *Chemical Engineering*, 3rd Edition, Vol 2, Paris, 1978.
- [19] J.P. Moulin, *Génie des Procédés*, Ecole centrale, Paris, 2005.
- [20] A.B. Idrissi, Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse, France, 2006.
- [21] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [22] A. Buch, Thèse Doctorat en chimie analytique, Université de Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2006.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [23] F.W. Fifield, D. Kealey, Principles and Practice of Analytical Chemistry, Fifth Edition, Blackwell Science Ltd, United Kingdom, Cambridge, 2000.
- [24] C. Hanson, "Recent advances in liq-liq extraction". Pergamon, OxJord, 1971.
- [25] K. Oukebdane, M.A. Didi, A. Azzouz, D. Villemin, Scientific Study & Research, (1-2), 59-64, 2004.
- [26] H. Yamada , S. Suzuki, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1873-1879, 1981.
- [27] K. Rezaei, H. Nedjate, Hydrometallurgy, 68, 11-21, 2003.
- [28] Y. Cui, J. Yang, G. Yang, G. Xia, Y. Nie, Hydrometallurgy, 121-124, 16-21, 2012.
- [29] Y.A. El-Nadi, J.Rare .Earths., 28, 215-220, 2010.
- [30] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sasano, Organic Solvents, Fourth Edition, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [31] Y. Marcus, The Properties of Solvents, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [32] P.A. Clarke, Doctorat Thesis, Durhm university, 1991.
- [33] H. Aminian, Thèse Doctorat, Université Laval, Québec, 1999.
- [34] R. Holm, M. O'connor, Progress in Inorganic Chemistry, 14, 241-401, 1971.
- [35] I. Stroński, J. Radioanal. Nucl. Chem., 33, 153-161, 1976.
- [36] A. Aidi, Doctorat en sciences, Université de Biskra, Algérie, 2013.
- [37] C. Gokce, R. Gup, J. Photochem. Photobiol., 122, 15-23, 2013.
- [38] H. Farouk Abd El-Halim, M. Mohamed Omar, G. Genidy Mohamed, M.A. Sayed, Europ. J. Chem., 2, 178-188, 2011.
- [39] B. Dede, F. Karipcin, M. Cengiz, J.Hazard. Mater., 163, 1148-1156, 2009.
- [40] R. K. Dubey, U. K. Dubey, C.M. Mishra., Ind. J. Chem., 47A, 1208-1212, 2008.
- [41] E. Keskioglu, A. B. Gunduzalp, S. Cete, F. Hamurcu, B. Erk., Spectrochimica Acta Part A 70, 634-640, 2008.
- [42] A. Waldemar, R.S. Rainer, Am. Chem. Soc ., 120, 708-714, 1998.
- [43] Z. Cimerman, Ns. Galic, B. Bosner, Anal. Chim. Acta., 343, 145-153, 1997.
- [44] F. Chen, M.S. Askari, X. Ottenwaelder, Inorg. Chim. Acta., 407, 25-30, 2013.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [45] M.M. Al-Ne'aimi, M.M. Al-Khuder, *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 105, 365-373, 2013.
- [46] O. Kocuyigit, A.N. Kursunlu, E. Guler, *J. Hazard. Mater.*, 183, 334-340, 2010.
- [47] P. Viswanathamurthi, R. Karvembu, V. Tharaneeswaran, K. Natarajan, *J. Chem. Sci.*, 117, 235-238, 2005.
- [48] J. García-Vázquez, M. L. Becerra, J.R. Masaguer, *Trans. Met. Chem.*, 8, 233-235, 1983.
- [49] M.J. MacLachlan, M.K. Park, L.K. Thompson, *Inorg. Chem.*, 35, 5492-5499, 1996.
- [50] D. E. Fenton, S. Kitchen, C. M. Spencer, *J. Chem. Soc., Dalton Tran*, 685-689, 1988.
- [51] A.H. Kianfar, S.M. Jennifer, *J. Iran. Chem. Soc*, 4, 215-220, 2007.
- [52] O. Diouf, D.G. Sall, M.L. Gaye, A.S. Sall, *Comptes Rendus Chimie*, 10, 473-481, 2007.
- [53] M. Ceglowski, G. Schroeder, *Chem. Eng. J.*, 263, 402-411, 2015.
- [54] J.P. Ward, J.M. White, C.G. Young, *Tetrahedron*, 69, 8824-8830, 2013.
- [55] B. Mokhtari, K. Pourabdollah., *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 43, 1045-1048, 2013.
- [56] W. Al Zoubi, *J. Coord. Chem.*, 66, 2264-2289, 2013.
- [57] J. Aggett, R. Richardson, *Anal. Chim. Acta.*, 50, 269-275, 1970.
- [58] J. Aggett, A. Khoo, R. Richardson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1867-1872, 1981.
- [59] S. Abe, T. Sone, K. Fujii, M. Endo, *Anal. Chim. Acta.*, 274, 141-146, 1993.
- [60] Y. Mohamed Hadj, T. Benabdallah, H. Ilikti, H. Reffas, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 26, 534-555, 2008.
- [61] M.H. Youcef, T. Benabdallah, D. Barkat, *J. Saud. Chem. Soc.*, 10, 15-20, 2006.
- [62] D. Barkat, M. Kameche, *Phys. Chem. Liq.*, 45, 289 - 293, 2007.
- [63] A. Aidi, D. Barkat, *J. Coord. Chem.*, 63, 4136-4144, 2010.
- [64] S. Almi, R. Benakcha, D. Barkat, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 46, 274-279, 2015.
- [65] D. Pouillon, F. Doyle, *Hydrometallurgy*, 19, 269-288, 1988.
- [66] F.M. Doyle, D. Pouillon, *Hydrometallurgy*, 19, 289-308, 1988.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [67] M.P. Elizalde, J.M. Castresana, M.C. Alonso, *Polyhedron*, 4, 2097-2101, 1985.
- [68] N. Nakasuka, Y. Mitsuoka, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 431-438, 1974.
- [69] F. Miller, *Talanta*, 21, 685-703, 1974.
- [70] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Sasane, *Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2591-2597, 1969.
- [71] R. Peraman, B. Kalva, Y.P. Reddy, H. Sharma, *Anal. Chem. Let.*, 6, 1-12, 2016.
- [72] Y. Baba, K. Inoue, *Hydrometallurgy*, 21, 203-212, 1988.
- [73] I. Kojima, M. Uchida, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1333-1340, 1970.
- [74] K. Hirose, N. Matsumoto, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 2261-2265, 1977.
- [75] H. Yamada, Y. Matsui, Y. Kuroki, H. Wada, *Anal. Sci.*, 13, 237-244, 1997.
- [76] H. Yamada, K. Yajima, H. Wada, *Anal. Sci.*, 11, 715-721, 1995.
- [77] M. Jaycock, Jones, A. D. *Solvent Extraction Chemistry*, Dyrssen, J. O. Liljenzin, J. Rydberg (Eds), North Holland, Amsterdam, P. 160, 1967.
- [78] Y. Fujii, N. Nakasuka, M. Tanaka, H. Yamada, *Inorg. Chem.*, 28, 3600-3602, 1989.
- [79] Y. Hiromichi, K. Yajima, Y. Noda, H. Wada, *Anal. Sci.*, 12, 419-426, 1996.
- [80] H. Ghanadzadeh, S. Abbasnejad, *J. Thermodyn. Catal.*, 2, 1-6, 2011.
- [81] F. Adjel, Thèse Doctorat, Université de Biskra, Algérie, 2014.
- [82] W. Al Zoubi, F. Kandil, M.K. Chebani, *Arab.J.Chem.*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.06.023.
- [83] W. Al Zoubi, F. Kandil, M.K. Chebani, *Organic. Chem. Current. Res.*, 1:104. doi:10.4172/2161-0401.1000104., 2012.
- [84] W. Al Zoubi, F. Kandil, M.K. Chebani, *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79, 1909-1914, 2011.
- [85] H. Güler, Z. Hayvalı, H. Dal, T. Hökelek, *Polyhedron*, 31, 688-696, 2012.
- [86] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, 14, 171- 188, 1985.
- [87] A.J.M. F.M. Doyle-Garner, *Metallurgical Transactions B*, 16B, 671-677, 1985.
- [88] W. Apostoluk, A. Bartecki, *Hydrometallurgy*, 15, 191-202, 1985.
- [89] M.D. Lanagan, Doctorat Thesis, Curtin University of Technology, Australian, 2002.
- [90] Y. Hiromichi, K. Ryoji, K. Ikuo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 3302-3305, 1983.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [91] H. Yamada , K. Takahashi , M. Mizuta, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 2847-2851, 1984.
- [92] G.K. Schweitzer, D.K. Morris, Anal. Chim. Acta., 45, 65-70, 1969.
- [93] F. Adjel, D. Barkat, J. Coord. Chem., 64, 574-582, 2011.
- [94] A. Bartecki, W. Apostoluk, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 109-116, 1978.
- [95] F. Ghebghoub, D. Barkat, J. Coord. Chem., 62, 1449-1456, 2009.
- [96] F. Ghebghoub, Doctorat en sciences, Université de Biskra, Algérie, 2012.
- [97] M.D. Al-Sabti, Eng.& Tech, 26, 496-500, 2008.
- [98] A. Kriza, C. Spinu, Acta. Chim. Slov., 47, 179-185, 2000.
- [99] B. Wionczyka, W. Apostoluk, Hydrometallurgy, 72, 185-193, 2004.
- [100] K. Kimura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 33, 1038-1046, 1960.
- [101] Lanagan, D.C. Ibane, Minerals Engineering, 16, 237-245, 2003.
- [102] F.B. Islam, R. K, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 229-233, 1979.
- [103] H. Yamada , H. Hayashi, Y. Fujii , Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 789-794, 1986.
- [104] H. Yamada , S. Imai, E. Takeuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1401-1406, 1983.
- [105] A. Mellah, D. Benachour, Sep. Purif. Technol., 56, 220-224, 2007.

TRAVAUX PUBLIES

Influence of the solvent on the extraction of copper(II) from nitrate medium using salicylideneaniline

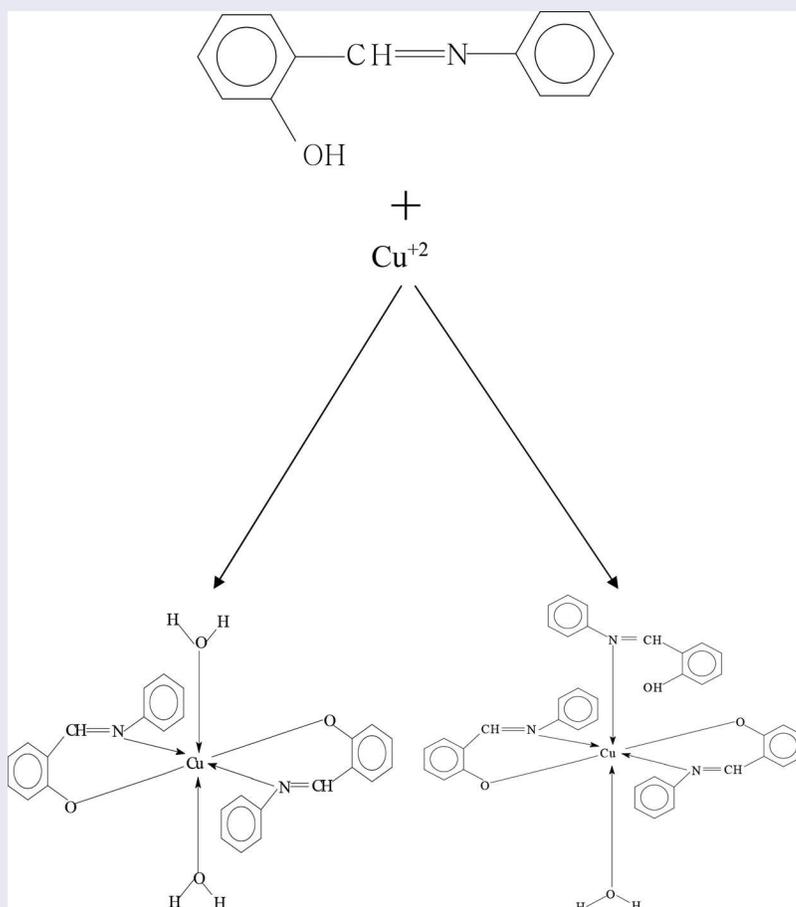
Amel Guerdouh and Djamel Barkat

Laboratory of Chemical Molecular and Environment, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Biskra University, Biskra, Algeria

ABSTRACT

Different solvents including cyclohexane, dichloromethane, chloroform, toluene, 1-octanol, and methyl isobutyl ketone (MIBK) have been evaluated in extracting copper(II) from nitrate medium by salicylideneaniline. Extracted species differs from solvent to solvent: CuL_2 in cyclohexane, toluene, 1-octanol, and methyl isobutyl ketone. However, in dichloromethane or chloroform, there are two complexes of the type CuL_2 and $\text{CuL}_2(\text{HL})$. The extraction constants and percentage of extraction (%E) are calculated for different solvents. Solvent played an important role in recovering copper(II) from the aqueous solution, thus affecting the extraction equilibrium and extraction efficiency. The nonpolar solvent showed better performance than the polar solvent. The maximum extraction efficiency was 85.75% at pH = 4.5, which was from cyclohexane.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE HISTORY

Received 9 July 2016
Accepted 19 July 2016

KEYWORDS

Copper(II); liquid-liquid extraction; salicylideneaniline; solvent effects

RECOVERY OF COPPER(II) AND CHROMIUM(III) FROM NITRATE MEDIUM WITH SALICYLIDENEANILINE DISSOLVED IN 1-OCTANOL

A. Guerdouh* and D. Barkat

Laboratory of chemical molecular and environment, Department of Industrial Chemistry,
Faculty of Science and Technology, Biskra University, 07000 Biskra, Algeria

Received: 17 January 2016 / Accepted: 14 February 2016 / Published online: 01 May 2016

ABSTRACT

The solvent extraction of copper(II) and chromium(III) from nitrate medium with salicylideneaniline (HL) is studied as a function of various parameters: pH, concentration of salicylideneaniline, contact time and the nature of anoin (nitrate and sulfate) in aqueous phase. Chromium(III) is not extracted by salicylideneaniline diluted in 1-octanol. Copper(II) is only extracted by salicylideneaniline and it was found that the highest extractability achieved to 95% at pH 4.9, The stoichiometry of the extracted species was determined by using the method of slope analysis. Elemental analysis, UV-vis and IR-spectra were used to confirm the structure. It is found that the copper (II) is extracted as $CuL_2 \cdot 2H_2O$ Their equilibrium constant, distribution coefficient, percentage extraction (%E) and free energy are also calculated.

Keywords: solvent extraction; copper(II); chromium(III); salicylideneaniline.

Author Correspondence, e-mail: amelguerdouh@yahoo.fr

doi: <http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v8i2.15>

1. INTRODUCTION

Solvent extraction system is one of effective technique used for separation of metal cations from aqueous solutions [1, 2]. It is a suitable method for prevent and protect environment from pollution.



Complexes of some metal ions with Schiff's bases have a big importance in organic synthesis and catalysis because of their variety of applications such as: biological, clinical, analytical, physiological and pharmacological activities [3, 4]. The Schiff's bases ligands act as a good extracting agents for the transition of metal ions [5, 6].

Solvent extraction of chromium and copper using Schiff's bases derived from terephthaldialdehyde and 5-amino-2-methoxy-phe is studied by Al Zoubi, Kandil and Chebani [7]. It was found that the extraction efficiency of ligand for metals is in the order $\text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$. Almi *et al.* [8] found that salicylideneaniline dissolved in chloroform extracts capably copper(II) from sulfate medium. They were confirmed that the extracted species in organic phase are CuL_2 with $\text{CuL}_2(\text{HL})$. On the other hand, there were no research about the solvent extraction of chromium(III) with salicylideneaniline.

The present paper describes the results obtained from the solvent extraction of copper (II) and chromium(III) from nitrate medium by salicylideneaniline dissolved in 1-octanol. Our interest is to determinate the stoichiometric coefficient of the extracted species from nitrate medium and investigated the effect of anoin type (nitrate and sulfate) on these extraction systems. In addition, a study on the chromium(III) extraction was realised in ordre to compare the solvent extraction of divalent and trivalent metal ions using salicylideneaniline.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Reagents and solutions

Salicylideneaniline (HL) was synthesized in our laboratory by refluxing salicylaldehyde with the aniline and was purified by recrystallisation from ethanol [9]. The structure of salicylideneaniline shows in figure 1. Copper nitrate (Biochem), chromium nitrate, copper sulfate (Biochem), sodium nitrate and sodium sulfate (Biochem) were used without further purification. 1-octanol was employed as the organic solvent. The ionic strength of the aqueous medium was assumed to be unity ($[\text{NaNO}_3] = 1\text{M}$). Aqueous phase: $[\text{Cu}^{2+}] = 1.57 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 1.92 \times 10^{-3}$ to 10^{-2}M .

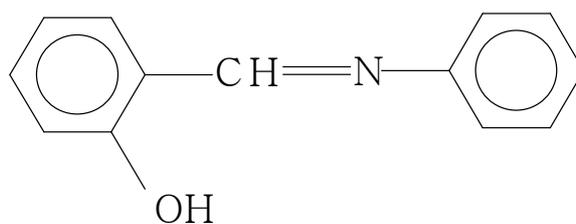


Fig.1. Structure of salicylideneaniline.

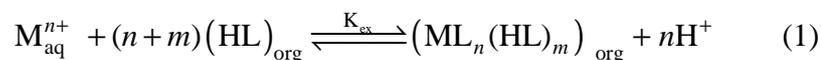
2.2. Extraction and analytical procedures

Experiments were carried out by shaking equal volumes (25ml) of both phases in thermostatted vessels. The time required to reach the equilibrium state was 30 min. However for chromium extraction both phases were contacted several hours. The pH of the aqueous phase was adjusted by adding the necessary amount of 0.1M NaOH. Then, after the two phases were separated completely, concentrations of the copper(II) and chromium(III) remaining in the aqueous phase were determined photometrically at 820 nm and 570 nm respectively using a Philips UV-VIS SP6-36. The metal ion concentrations in the organic phase were calculated from the difference between the metal ion concentrations in the aqueous phase before and after extraction. All the experiments were carried out at constant temperature $T=25^{\circ}\text{C}$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. General treatment of extraction equilibrium of metal with salicylideneaniline

The extraction of metal with salicylideneaniline from nitrate media may be described by the following equilibrium:



Where, equilibrium constant K_{ex} is defined as equation (2) and it can be rewritten as equation (3) by using the distribution ratio, D of metal.

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

$$\log D = (n+m)\log[\text{HL}]_{\text{org}} + n\text{pH} + \log K_{\text{ex}} \quad (3)$$

Where the distribution coefficient, D , is defined as the ratio between the concentration of

metal in organic and aqueous phase. The species in the aqueous and organic phases are designated by the subscripts aq and org, respectively. Other parameters are defined as:

M: Cu^{2+} or Cr^{3+} , n = cationic charge, m = number of salicylideneaniline molecules contained in the complex.

The equilibrium slope method has been used to analyze the experimental data for each extraction system. The stoichiometries of the extracted species were determined on the basis of some equations derived from equation (3). With a predetermined salicylideneaniline concentration in the organic phase and if only $(\text{ML}_n(\text{HL})_m)$ is the extractable species in the extraction system, the plot of $\log D$ versus pH at constant concentration of the extractant should yield a straight line with a slope of n . In addition, the plot of $\log D$ versus $\log [\text{HL}]$ at constant pH should give a straight line of slope $(n + m)$, from which the value of m may be calculated. Therefore, the logarithmic values of K_{ex} of metal can be calculated using equation (3). Also the percentage extraction (%E) of metal is calculated by the following equation:

$$\% E = \frac{D}{D + 1} \times 100 \quad (4)$$

3.2. Analysis of the extraction equilibrium of copper(II) with salicylideneaniline dissolved in 1-octanol

3.2.1. Effect of pH

In order to investigate stoichiometry of the extracted species in organic phase and to find out which chemical equation applies to the extraction process, a series of copper(II) extractions are carried out with salicylideneaniline.

According to equation (3) the relationships $\log D$ versus pH are determined at a constant $[\text{HL}]$ in 1-octanol. The results are shown in figure 2, linear relations are observed with the slope of two ($n = 2$). This means that two protons are liberated during the extraction process, confirming that the extracted species in organic phase is $\text{CuL}_2(\text{HL})_m$. The curves obtained show that the extraction of copper(II) increases with the concentration of salicylideneaniline.

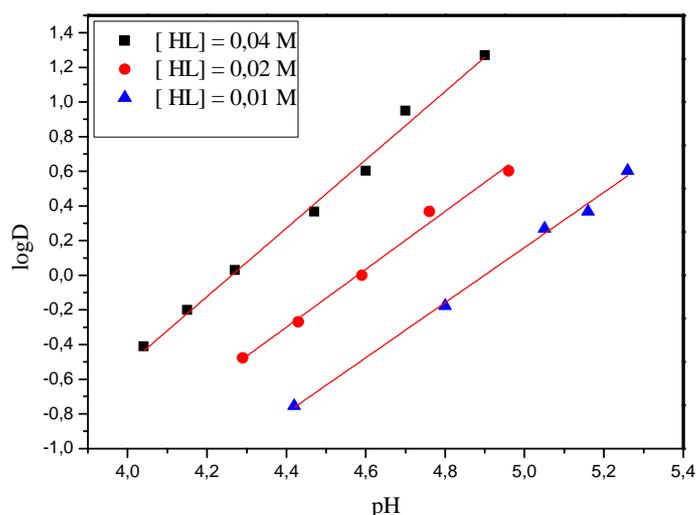


Fig.2. Distribution coefficient $\log D$ against pH at the extraction of copper(II) with salicylideneaniline dissolved in 1-octanol

Percentage extraction ($\%E$) and the distribution coefficient (D) were calculated to determine the extracting capability of salicylideneaniline diluted in 1-octanol (Tables 1). The distribution coefficient (D) and extraction percentage ($\%E$) increased with increasing pH of aqueous solution. The highest extractability for copper(II) was achieved to 95% at pH = 4.90.

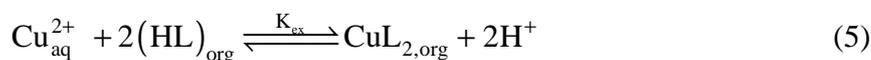
Table 1. The distribution coefficient (D) and extraction percentage ($\%E$) for extraction of copper(II) with salicylideneaniline (0.04M) dissolved in 1-octanol.

pH	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} \times 10^{-3}$ (mol/L)	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{org}} \times 10^{-3}$ (mol/L)	D	$\%E$
4,04	1,18	0,38	0,32	24,77
4,15	1,02	0,54	0,53	34,80
4,27	0,78	0,78	0,99	49,84
4,38	0,62	0,94	1,49	59,87
4,42	0,55	1,01	1,84	64,89
4,47	0,47	1,09	2,32	69,90
4,53	0,39	1,17	2,98	74,92
4,60	0,31	1,25	3,98	79,93
4,70	0,15	1,41	8,91	89,9
4,9	0,007	1,5	18,62	95

3.2.2. Effect of salicylideneaniline concentration

A study on the effect of salicylideneaniline concentration on copper(II) extraction enables us to determine the number of salicylideneaniline molecules involved in the extracted species. This effect was investigated by making a series of copper(II) extractions at various [HR] dissolved in 1-octanol.

According to equation (3), Plots of $\log D$ versus $\log[\text{HL}]_{\text{org}}$ in 1-octanol at constant pH were linear with the slope about of 2, as shown in figure 3, that is, $(2 + m) = 2$ or $m = 0$. Consequently, the composition of the extracted species is CuL_2 . Similar complexes were obtained by many authors on the extraction of copper(II) with Schiff bases[10]. Therefore, equations (1) and (3) could be rewritten as:



$$\log D = 2\log[\text{HL}]_{\text{org}} + 2\text{pH} + \log K_{\text{ex}} \quad (6)$$

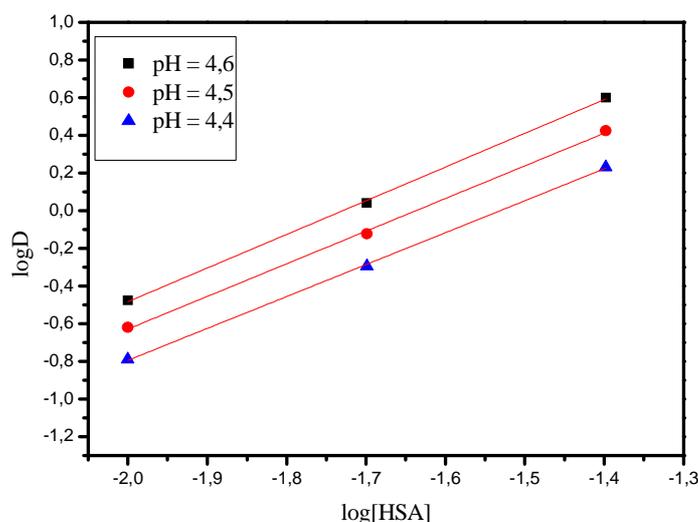


Fig.3. Determination of the number of salicylideneaniline involved in the extracted species in 1-octanol

According to equation (5), the logarithmic value of K_{ex} of copper(II) is calculated to be/
 $\log K_{\text{ex}} = -5.80$.

The extractability of copper(II) was evaluated as a function of salicylideneaniline concentration, as shown in Table. 2, the percentage extraction (%E) of copper(II) and the distribution coefficient (D) increase with the concentration of salicylideneaniline.

Table 2. Effect of concentration of HL on the extraction percentage (%*E*) of copper (II) at pH = 4, 5.

[HL]	Log <i>D</i>	<i>D</i>	% <i>E</i>
0,01	-0,62	0,23	19,28
0,02	-0,12	0,75	42,88
0,04	0,42	2,64	72,58

3.2.3. Effect of contact time

As seen in figure 4, the effect of time on the degree extraction of copper (II), was studied at constant pH. This parameter was varied from 5 to 120 minutes. The extraction percentage (%*E*) increased with increasing of contact time between the aqueous and organic phase, it confirms that this Schiff base is decomposing during extraction. The highest extractability for copper(II) was achieved at 95% after 30 min and hence can be considered as an optimal time value.

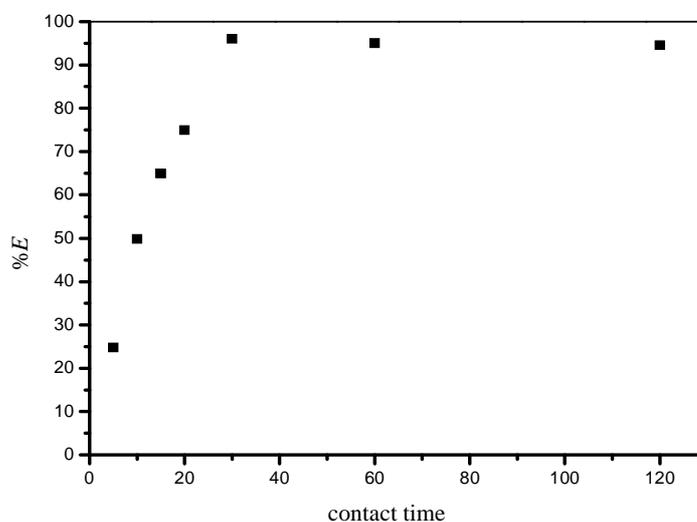


Fig.4. Effect of contact time on the extraction percentage (%*E*) of copper (II)

3.2.4. Effect of anion type on the copper extraction with salicylideneaniline

Figure 5 represents plots of log *D* versus pH obtained during the extraction of copper(II) from aqueous solutions containing various anions with salicylideneaniline. The data indicate that there was a difference on the extraction efficiency between nitrate and sulfate anions. The

copper extraction from sulfate medium occurred at higher pH values. As it is shown on figure 5, the better extraction was achieved from nitrate medium. These results may be attributed to the stronger complexation nature of sulfate anion, the formation of the complexes CuSO_4 not extractable, which would reduce the concentration of Cu^{2+} and thus decrease their extraction [11]. Therefore, in the presence of non-coordinating anions (nitrate) the efficiency of the extraction process seems to be in favor of copper ions.

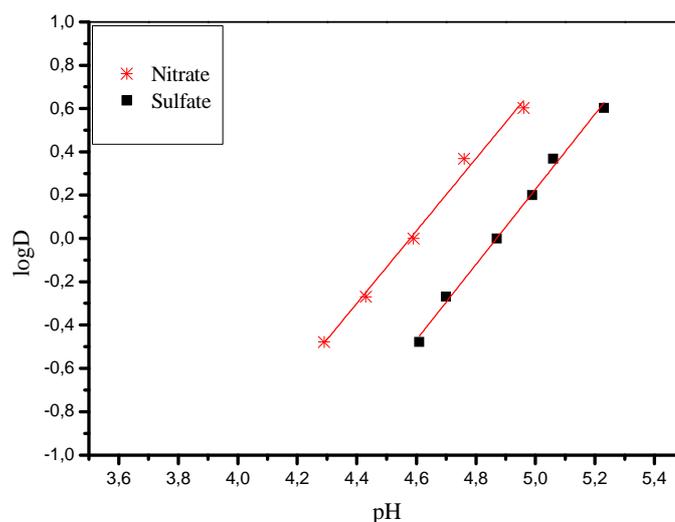


Fig.5. Effect of anion type on the copper extraction with salicylideneaniline

$$[\text{HL}] = 0.02\text{M}, [\text{Cu}^{+2}] = 1.57 \times 10^{-3}$$

3.2.3. Visible spectroscopic studies of extracted species

The visible spectrum of the loaded organic phase was performed in 1-octanol (figure 6). Copper complex shows an absorbance in the 665 nm which indicated to octahedral geometry coordination of the extracted species. In this study, it was found that two molecules of salicylideneaniline are coordinated with the central copper ion; water molecules would complete the coordination sphere so that the copper ion could obtain a stable structure. On the basis of this interpretation, the plausible structure of the copper complex $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ may be written as shown in figure 7. These results are similar to those which are obtained by Kriza and Spinu [12] on the extraction of copper(II) using N-[2-thienylmethylidene]-1-propanamine.

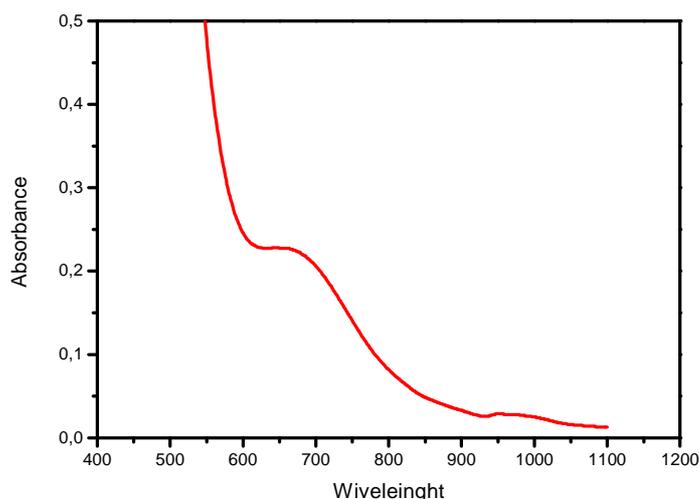


Fig.6. Visible spectrum of copper complex in 1-octanol

3.2.4. Infrared Spectra of HL and their metal complex

The characteristic vibrational frequencies have been identified by comparing the spectra of the complex with their free ligand. The important IR spectral data of the free ligand and their copper(II) complex are presented in Table 3.

Table 3. Characteristic IR bands (cm^{-1}) of salicylideneaniline and metal complex dissolved in 1-octanol.

Compound	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
HL	3435	1635	1480	-	-
Copper(II) complex	3498	1611	1395	730	550
(HL+ Cr(III))	3432	1633	1479	-	-

The vibrations of the phenolic-OH and imine (C=N) groups belong to salicylideneaniline compound have been observed at 3435 and 1635cm^{-1} , respectively [13, 14]. Bands in the $1480\text{--}1395\text{ cm}^{-1}$ range are assigned to $\nu(\text{C}=\text{C})$ vibrations of aromatic structure [15]. After the complexation reaction, the imine (C=N) band is shifted to lower frequencies (1611cm^{-1}) in the complex indicating that it has been affected upon coordination to the metal ions and reduced intensity of these bands. In addition, medium intense broad band's centered at $3380\text{--}3446\text{cm}^{-1}$ in the complex assigned to coordinated water [10]. Also, the bands in the

554–532 and 710–760 cm^{-1} range can be attributed to the M–O and M–N stretching modes respectively [8,16]. The plausible structure of extracted species shows in figure. 7

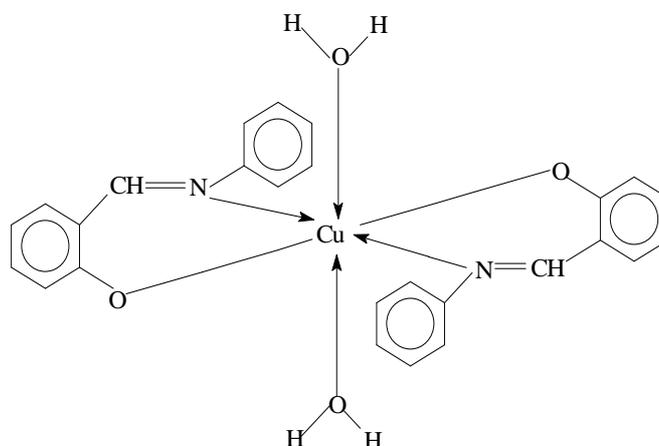


Fig.7. The plausible structure of the complex $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.2.5. Thermodynamic studies of copper(II) extraction with salicylideneaniline in 1-octanol

The free energy (ΔG°) was calculated for 1-octanol at constant temperature $T = 298.2 \text{ K}$. The ΔG° is expressed by the following equation [2, 17].

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{\text{ex}} \quad (8)$$

Where, R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$); T is the thermodynamic temperature and K_{ex} is the extraction constant. The ($\Delta G^\circ = 33.11 \text{ kJ/mol}$) value is positive. The positive value of (ΔG°) indicated that the copper(II) extraction with salicylideneaniline didn't occur spontaneously in 1-octanol. Similar results are obtained by many authors. Huff and Otu [18] studied the extraction of Ni^{2+} from the aqueous medium by the mono-2-ethylhexyl phosphoric acid (H2MEHP) dissolved in *o*-xylene. These authors showed that the extraction process of Ni^{2+} is not spontaneous ($\Delta G^\circ = 0.2 \text{ kJ/mol}$).

3.3. Analysis of the extraction equilibrium of chromium(III) with salicylideneaniline in 1-octanol

In the aim to compare the solvent extraction of divalent and trivalent metal ions, a series of chromium(III) extractions was performed using salicylideneaniline diluted in 1-octanol. Studies on the effect of initial metal concentration, pH of aqueous phase and extraction agent concentration on the extraction process were investigated by making a series of chromium(III)

extractions for different concentrations (0.005M to 2M) of salicylideneaniline. The initial concentration of chromium(III) in the aqueous phase were also varied from 0.96×10^{-3} M to 10^{-2} M. The pH of aqueous phase was also varied from 3 to 11 by adding the necessary amount of 0.1M NaOH. We are observed that chromium(III) was not extracted by salicylideneaniline under these conditions.

3.3.1. IR spectra analysis

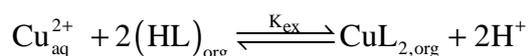
Characteristic IR bands of the loaded organic phase after several hours of phase contacting (HL + Cr(III)) were presented in Table 3. As seen in Table 3, the imine (C=N) band rest approximately at constant frequency indicating that it hasn't affected any coordination to the chromium ions. In addition, the bands of the M-N and M-O weren't appears in the IR spectrum of loaded organic phase.

The results obtained (Table 3) show that chromium(III) is not extracted by salicylideneaniline dissolved in 1-octanol. This study allows suggesting that the absence of extraction of chromium with salicylideneaniline diluted in 1-octanol; would be due to hydrolysis of the metal in the aqueous phase at pH values below those required for extraction. In addition, it was attributed to an encumbered steric effect which makes it difficult to attach two or more ligands to the same ion. Also these results may depend on atom chromium size. The radius atom of copper and chromium are 1.45 Å and 1.66 Å respectively. Chromium(III) having big atom size (radius) would encumber the coordination sites in the ligand and would, perhaps, prevent the complexation of metal ion. On the other hand, salicylideneaniline in 1-octanol extracted capably copper(II) which have small atom size (radius). In this case copper(II) can be coordinated with two or more ligands to obtain a stable structure of extracted species. Clearly, atom metals size is a factor which must be considerate when choosing extractants for solvent extraction studies. A similar result was obtained by Preston [19]] on the solvent extraction of chromium(III) with carboxylic acids in xylene. This author reported that chromium(III) was not extracted by either Versatic[®]10 or naphthenic acid.

4. CONCLUSION

The experimental data obtained in this work show that the salicylideneaniline can be successfully used to remove the heavy metal ions such as copper (II) from aqueous solutions

(as shown in Table 1). An increase in the pH of aqueous phase and salicylideneaniline concentration has a favorable effect on the extraction process of copper (II). Also it was found that the better extraction of copper was achieved from nitrate medium. The proposed procedure has some advantages: simple and rapid; the higher capacity to extract copper ion; the shorter time for the extraction process. Salicylideneaniline extracts copper(II) as a monomeric extracted species from nitrate medium according to the following stoichiometric relations.



In the other hand salicylideneaniline in organic phase unable to extracted chromium(III) from nitrate medium in the pH range of 3 - 11. The absence of extraction with salicylideneaniline would be due to hydrolysis of the metal in the aqueous phase at pH values below those required for extraction.

5. REFERENCES

- [1] Parhi P K, Padhan E, Palai A K, Sarangi K, Nathsarma K C, Park K H. Separation of Co (II) and Ni (II) from the mixed sulphate/chloride solution using NaPC-88A. *Desalination*, 2011, 267, 201-208
- [2] Guerdouh A, Barkat D. *Thermodyn Catal.* 2015, 6: 148. doi:10.4172/2157-7544.1000148
- [3] Abd El-Halim H F, Mohamed Omar M, Genidy Mohamed G, Sayed M A E E. Spectroscopic and biological activity studies on tridentate Schiff base ligands and their transition metal complexes. *European Journal of Chemistry*, 2011, 2 178-188
- [4] Dubey R K, Dubeya U K, Mishrab. C M. Synthesis and physicochemical characterization of some Schiff base complexes of chromium(III). *Indian Journal of Chemistry*, 2008, 47A, 1208-1212
- [5] Cegłowski, M., Schroeder, G. Preparation of porous resin with Schiff base chelating groups for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 263, 402-411.

- [6] Barkat D, Tayeb A, Benabdellah T, Derriche Z. Extraction par solvant du zinc en milieu sulfate par le melange: 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one/methylisobutylcetone. *J.Soc. Alg .Chem*, 2001, 11, 149-158
- [7] Al Zoubi W, Kandil F, Chebani M K. *Arabian Journal of Chemistry*, 2011 doi:10.1016/j.arabjc.2011.06.023
- [8] S. Almi, R. Benakcha, Barkat D. extraction behavior of copper(II) with salicylideneaniline and salicylidene toluidine isomers in chloroform from sulfate medium. *synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2015, 46, 274-279
- [9] Hurwitz M D. US Patent 2,582,128. *Chem. Abstr*, 1952, 46, 8146
- [10] Gokce C, Gup R. Synthesis, characterization and DNA interaction of new copper(II) complexes of Schiff base-aryolhydrazones bearing naphthalene ring. *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology*, 2013, 122, 15-23
- [11] Barkat D, Kameche M, Tayeb A, Benabdellah T, Derriche Z. Ionic strength effect on the liquid–liquid extraction of zinc(II) and cadmium(II) from sulphate medium by 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one in chloroform. *Phys. Chem. Liq.*, 2004, 42, 53-61
- [12] Kriza A, Spinu C. Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes of bidentate Schiff bases. *Acta Chim. Slov*, 2000, 47, 179-185
- [13] Al-Ne'aimi M M, Al-Khuder M M. Synthesis, characterization and extraction studies of some metal (II) complexes containing (hydrazoneoxime and bis-acylhydrazone) moieties. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2013, 105, 365-373
- [14] Al Zoubi W, Kandil F, Chebani M K. The synthesis of (N₂O₂S₂)-Schiff base ligands and investigation of their ion extraction capability from aqueous media. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2011, 79, 1909-1914
- [15] Kedy S, Almhna N, Kandil F. Synthesis and characterization of new macrocyclic schiff bases by the reaction of: 1,7-Bis (6-methoxy-2-formylphenyl)-1,7-dioxahseptane and their use in solvent extraction of metals. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015, 8, 93-99
- [16] Kocyigit O, Kursunlu A N, Guler E. Complexation properties and synthesis of a novel Schiff base with triphenylene nucleus. *Journal of hazardous materials*, 2010, 183, 334-340
- [17] GR C. Choppin GR Complexation of metal ions, in: Rydberg J, Cox M, Musikas, Choppin GR (Eds.) *Solvent Extraction Principles and Practice*, Marcel Dekker Inc., USA. 2004.

[18] Huff M M, Otu E O. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2004, 22(4), 695-712

[19] Preston J S. Solvent extraction of metals by carboxylic acids. Hydrometallurgy, 1985, 14, 171- 188

How to cite this article:

Guerdouh A and Barkat D. Recovery of copper(II) and chromium(III) from nitrate medium with salicylideneaniline dissolved in 1-octanol. *J. Fundam. Appl. Sci.*, 2016, 8(2), 387-400.



Solvent Effects on the Extraction of Copper(II) with Lauric Acid

Guerdouh A* and Barkat D

Laboratory of chemical molecular and environment, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Biskra University, 07000 Biskra, Algeria

Abstract

The solvent extraction of copper(II) from nitrate medium with lauric acid (HL) at 25°C is studied as a function of various parameters: pH, concentration of lauric acid and the nature of solvent. The solvent effects on the extraction of copper(II) using polar and nonpolar solvents are treated. Extracted species differs from solvent to solvent: $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$ for cyclohexane, dichloromethane, toluene or chloroform and CuL_2 for 1-octanol and methyl isobutyl ketone. The extraction constants, percentage extraction (%E) and free energy (ΔG°) are also calculated for different solvents.

Keywords: Solvent extraction; Copper(II); Lauric acid; Solvent effects; Free energy

Introduction

Solvent extraction system is one of the effective techniques used for separation of metal cations from aqueous solutions [1-8]. It is a suitable method for preventing and protecting environment from pollution. The extraction of copper(II) using carboxylic acids has been a subject of much work research [9-13]. Lauric acid was employed as an extractant for the separation of numerous cations, the composition of extracted species and their extraction constants were reported [14-16]. Ghanadzadeh et al. [17] established that lauric acid extracts capably copper(II) from aqueous solutions and it was shown that in the organic phase dimeric complexes of the $(\text{CuR}_2\text{HR})_2$ formula are formed. The solvents have a great importance on the extraction efficiency and distribution ratio due to their polarity [18]. As a consequence, studies of the effect of solvents on the extraction of metal ions have been reported by many researchers [19-23]. Yamada et al. [24] studied the extraction of gallium (III) with decanoic acid in different solvents. They established that the extracted decanoates were more extensively polymerized in the less polar solvent than the more polar solvent. However, Ghebhoub et al. [25] investigated the effect of diluents on the extraction of copper(II) with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. They found that in the extracted species were CuL_2 and $(\text{CuL}_2\cdot 2\text{HL})$ in polar and nonpolar diluents respectively. The present paper describes the results obtained from the solvent extraction of copper(II) from nitrate medium by lauric acid in several organic solvents. The scope of the work is to determine the stoichiometries coefficients of the extracted species and their equilibrium constants. In addition, the solvent effects on this extraction system are examined and the interaction with several solvents is interpreted.

Materials and Methods

Reagents and solutions

Lauric acid (Biochem), Copper nitrate (Biochem) and sodium nitrate (Biochem) were used without further purification. Chloroform, toluene, dichloromethane, cyclohexane, 1-octanol and methyl isobutyl ketone (MIBK), were employed as the organic solvents after washing several times with distilled water. The ionic strength of the aqueous medium was assumed to be unity ($[\text{NaNO}_3]=1\text{M}$). Aqueous phase: $[\text{Cu}^{2+}]=1.57 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{NaNO}_3]=1\text{M}$. Organic phase: $[\text{HL}]=0.01, 0.02$ and 0.04M .

Extraction and analytical procedures

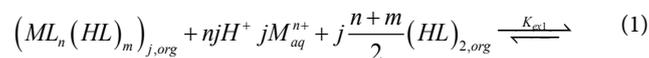
Experiments were carried out by shaking equal volumes (25 ml) of both phases in thermostatted vessels. The time required to reach

the equilibrium state was 30 min. The pH of the aqueous phase was adjusted by adding the necessary amount of 0.1M NaOH. Then, after the two phases were separated completely by gravity, concentrations of the metal remaining in the aqueous phase were determined photometrically at 820 nm using a Philips UV-VIS SP6-36. The metal ion concentrations in the organic phase were calculated from the difference between the metal ion concentrations in the aqueous phase before and after extraction. All the experiments were carried out at constant temperature $T=25^\circ\text{C}$.

Results and Discussion

General treatment of extraction equilibrium of Copper (II) with lauric acid

It is well known that carboxylic acids are present as dimeric species in nonpolar solvents such as toluene, hexane or benzene [14,26] and as monomeric species in polar solvents such as: 1-octanol, and 4-methyl-2-pentanone. [26,27]. The extraction process may be described by the following equilibrium in nonpolar solvents:



Where, equilibrium constant K_{ex1} is defined as Equation (2) and it can be rewritten as (Equation 3) by using the distribution ratio, D of copper (II).

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

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

Where the distribution coefficient, D, is defined as the ratio between the concentration of metal in organic and aqueous phase.

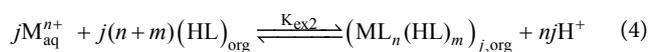
*Corresponding author: Guerdouh A, Laboratory of chemical molecular and environment, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Biskra University, 07000 Biskra, Algeria, Tel: 213 33 74 45 28; E-mail: pamelguerdouh@yahoo.fr

Received July 07, 2015; Accepted July 30, 2015; Published August 12, 2015

Citation: Guerdouh A, Barkat D (2015) Solvent Effects on the Extraction of Copper(II) with Lauric Acid. J Thermodyn Catal 6: 148. doi:10.4172/2157-7544.1000148

Copyright: © 2015 Guerdouh A, et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

However, in polar solvents equations (1), (2) and (3) have:



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

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

Where, the species in the aqueous and organic phases are designated by the subscripts aq and org respectively. Other parameters are defined as:

$M = Cu^{2+}$, n =cationic charge, m =number of monomeric acids contained in the complex, j =degree of polymerization, $(HL)_2$; (HL) =extractant in dimeric and monomeric form respectively, α_{Cu} =the side reaction coefficient allowing for metal complexation in the aqueous phase.

The equilibrium slope method has been used to analyze the experimental data for each extraction system. The stoichiometries of the extracted species were determined on the basis of some equations derived from Equations. (3) and (6). With a predetermined lauric acid concentration in the organic phase, the relationship $\log D + \log[M^{n+}]_{aq} = f(\log[M^{n+}]_{aq} + npH)$ should yield a straight line of slope j . On the other hand, if only $(ML_n(HL)_m)_j$ is the extractable species in the extraction system and when j and α are equal to unity, the plot of $\log D$ versus pH at constant concentration of the extractant should yield a straight line with a slope of n . In addition, the plot of $\log D$ versus $\log[(HL)_2]$ and $\log[HL]$ at constant pH should give a straight line of slope $j(n+m)/2$ and $j(n+m)$ respectively, from which the value of m may be calculated. Therefore, the extraction constants can be also determined by intercept with the axis. The percentage extractions (%E) of Copper (II) can be calculated by:

$$\%E = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (7)$$

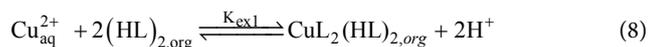
Analysis of the extraction equilibrium in nonpolar solvents

In order to investigate stoichiometries of the extracted species in organic phase and to find out which chemical equation applies to the extraction process, a series of Copper(II) extractions were carried out with lauric acid.

First, the degree of polymerization of the extracted copper laurates is given by the slope of the plot $(\log D + \log[Cu^{2+}]_{aq})$ versus $(\log[Cu^{2+}]_{aq} + 2pH)$ at a constant $[(HR)_2]$. The results obtained for chloroform, toluene, dichloromethane and cyclohexane are illustrated in Figure 1. It is evident from Figure 1, linear relations are observed with the slope of one ($j=1$) which indicates that in organic phase monomeric species with lauric acid occur. Second, according to equation (3) the relationships $\log D$ versus pH are determined at a constant $[(HR)_2]$ in chloroform, toluene, dichloromethane and cyclohexane. The results are shown in Figures 2a-d linear relations are observed with the slope of two ($n=2$), confirming that the monomeric extracted species in organic phase is $CuL_2(HL)_m$ ($j = \alpha_{Cu} = 1$).

Finally, a study on the effect of lauric acid concentration on Copper(II) extraction enables us to determine the number of lauric acid molecules involved in the extracted species. This effect was investigated by making a series of copper(II) extractions at various $[(HR)_2]$ dissolved in chloroform, toluene, dichloromethane and cyclohexane. Concentration of dimer was calculated as $[(HL)_2] = [HL]/2$.

According to equation (3) Plots of $\log D$ versus $\log[(HL)_2]_{org}$ at constant pH were linear with the slope about of 2, as shown in Figure 3, that is, $(2+m)/2=2$ or $m=2$. Consequently, the composition of the extracted species is $CuL_2(HL)_2$. A same complex was obtained by Baba et al. [10] in the solvent extraction of copper(II) with 2-butylthiododecanoic acid and 2-bromododecanoic acid in hexane. Therefore, equations (1) and (3) could be rewritten as:



$$\log D = 2 \log [(HL)_2]_{org} + 2 \text{pH} + \log K_{ex1} \quad (9)$$

Percentage extraction (%E) and the distribution coefficient (D) were calculated to determine the extracting capability of lauric acid diluted in cyclohexane, dichloromethane, toluene and chloroform (Tables 1- 4). The distribution coefficient (D) and extraction percentage (%E) increased with increasing pH. The visible spectra of the loaded organic phase were performed in dichloromethane, toluene chloroform, and cyclohexane (Figure 4). Copper laurates shows an absorbance in the 660-678 nm region which indicated to octahedral geometry coordination of the extracted species [12]. In this study, it was found that two molecules of dimeric lauric acid coordinating with the central copper ion, water molecules would complete the coordination sphere so that the Copper ion could obtain a stable structure. On the basis of this interpretation, the plausible structure of the monomeric copper laurates $CuL_2(HL)_2$ in nonpolar solvents may be written as shown in Figure 5. This structure is similar with that obtained by Adjel [28] on the extraction of copper (II) by capric acid in chloroform.

Analysis of the extraction equilibrium in polar solvents

The degree of polymerization of the extracted copper laurates is given by the slope of the plot $(\log D + \log[Cu^{2+}]_{aq})$ versus $(\log[Cu^{2+}]_{aq} + 2pH)$ at a constant $[HR]$. The results obtained for 1-octanol and MIBK are illustrated in Figure 6. It is evident from Figure 6, linear relations are observed with the slope of one ($j = 1$) which indicates that in organic phase monomeric species with lauric acid occur.

According to equation (6), the plots of $\log D$ versus pH were determined at a constant $[HR]$ in 1-octanol and MIBK, The results are shown in Figure 7a and Figure 7b, linear relations are observed with the slope of 2 ($n=2$), confirming that the monomeric extracted species in organic phase is $CuL_2(HL)_m$ ($j = \alpha_{Cu} = 1$). In the other hand, the

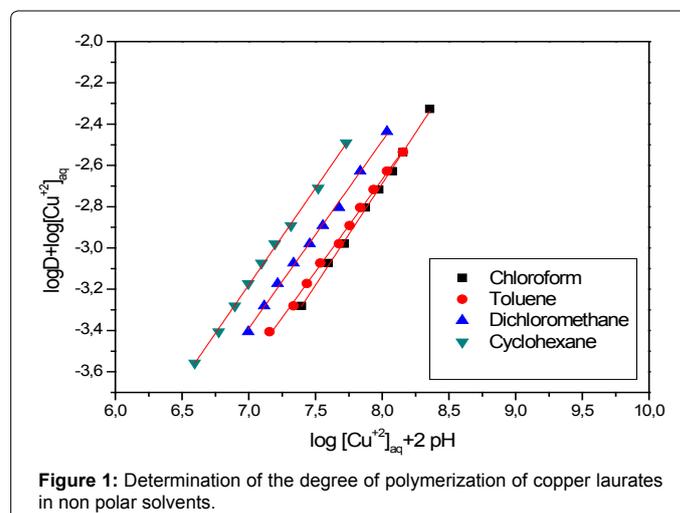
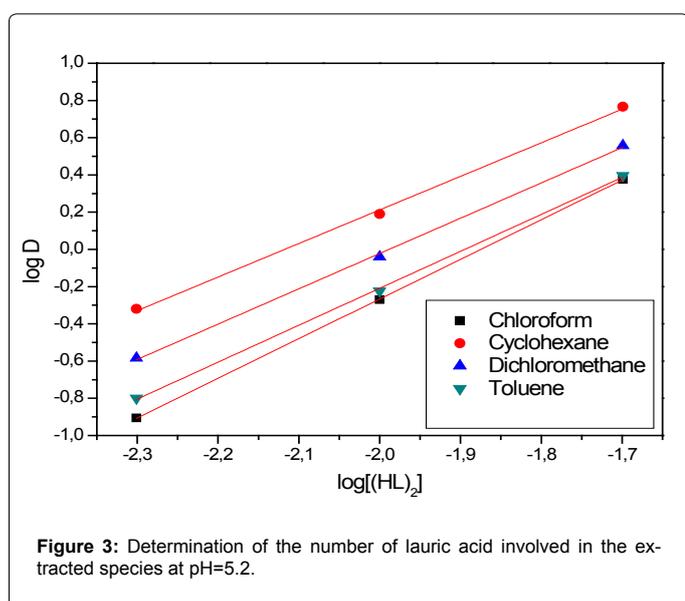
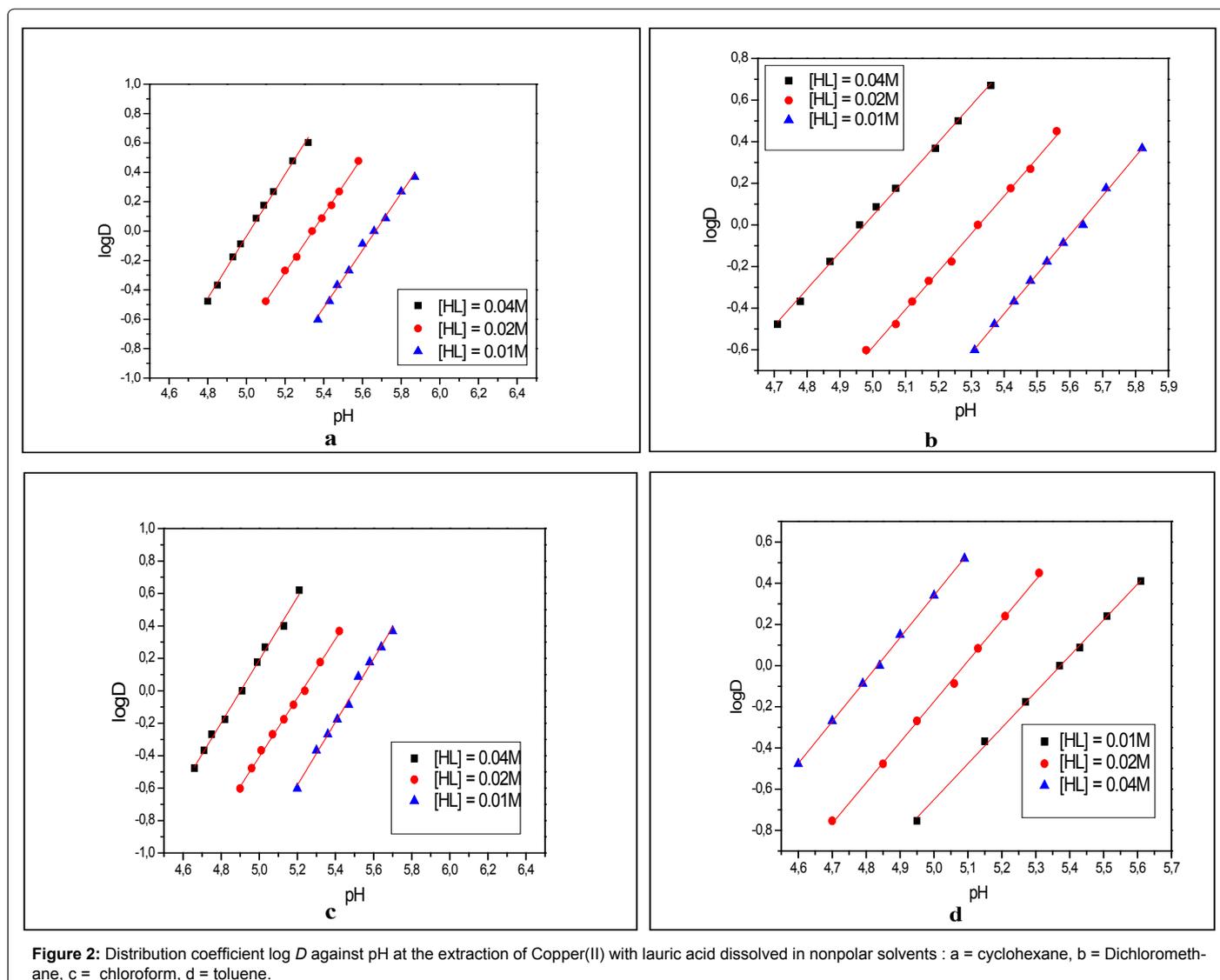
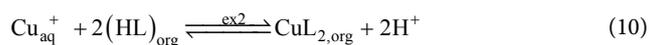


Figure 1: Determination of the degree of polymerization of copper laurates in non polar solvents.



effect of lauric acid concentration on Copper (II) extraction enables us to determine the number of lauric acid molecules involved in the extracted species. This effect was investigated by making a series of Copper (II) extractions at various [HR] dissolved in 1-octanol and MIBK.

According to equation (6), Plots of $\log D$ versus $\log[HL]_{org}$ at constant pH were linear with a slope of 2, as shown in Figure 8, that is, $2 + m = 2$ or $m = 0$. Consequently, the composition of the extracted species is CuL_2 . This result is in accordance with that reported by Yamada et al. [27]. Therefore, equations (4) and (6) could be rewritten as:



$$\log D = 2\log[HL]_{org} + 2\text{pH} + \log K_{ex2} \quad (11)$$

Percentage extraction (%E) and the distribution coefficient (D) were calculated to determine the extracting capability of lauric acid diluted in 1-octanol and MIBK (Tables 5 and 6). The distribution coefficient (D) and extraction percentage (%E) increased with increasing pH.

The visible spectra of copper laurates in MIBK and 1-octanol showed an absorbance at 668 and 700 nm respectively (Figure 9). This

pH	[Cu] _{aq} × 10 ⁻³ (mol/l)	[Cu] _{org} × 10 ⁻³ (mol/l)	D	%E
4.53	1.25	0.31	0.24	19.75
4.60	1.18	0.38	0.32	24.77
4.70	1.02	0.54	0.53	34.80
4.79	0.86	0.70	0.81	44.83
4.84	0.78	0.78	0.99	49.84
4.93	0.62	0.94	1.49	59.87
5.04	0.47	1.09	2.32	69.90
5.15	0.31	1.25	3.98	79.93
5.27	0.15	1.41	8.96	89.96

Table 1: The distribution coefficient (D) and extraction percentage (%E) for extraction of copper (II) with lauric acid (0.04M) diluted in cyclohexane. [Cu]_{aq,initial} = 1.57 × 10⁻³ M.

pH	[Cu] _{aq} × 10 ⁻³ (mol/l)	[Cu] _{org} × 10 ⁻³ (mol/l)	D	%E
4.66	1.18	0.38	0.32	24.77
4.71	1.10	0.46	0.42	29.78
4.75	1.02	0.54	0.53	34.80
4.82	0.94	0.62	0.66	39.81
4.86	0.86	0.70	0.81	44.83
4.91	0.78	0.78	0.99	49.84
4.94	0.70	0.86	1.21	54.86
4.99	0.62	0.94	1.49	59.87
5.03	0.55	1.01	1.84	64.89
5.13	0.39	1.17	2.98	74.92
5.24	0.23	1.33	5.64	84.95

Table 2: The distribution coefficient (D) and extraction percentage (%E) for extraction of copper (II) with lauric acid (0.04M) diluted in dichloromethane. [Cu]_{aq,initial} = 1.57 × 10⁻³ M.

pH	[Cu] _{aq} × 10 ⁻³ (mol/l)	[Cu] _{org} × 10 ⁻³ (mol/l)	D	%E
4.71	1.18	0.38	0.32	24.77
4.78	1.10	0.46	0.42	29.78
4.87	0.94	0.62	0.66	39.81
4.92	0.86	0.70	0.81	44.83
4.96	0.78	0.78	0.99	49.84
5.01	0.70	0.86	1.21	54.86
5.07	0.62	0.94	1.49	59.87
5.14	0.55	1.01	1.84	64.89
5.19	0.47	1.09	2.32	69.90
5.29	0.31	1.25	3.98	79.93
5.44	0.15	1.41	8.96	89.96

Table 3: The distribution coefficient (D) and extraction percentage (%E) for extraction of copper (II) with lauric acid (0.04M) diluted in toluene. [Cu]_{aq,initial} = 1.57 × 10⁻³ M.

result indicated to octahedral geometry coordination of the extracted species [27]. In this study, it was found that two molecules of monomeric lauric acid coordinating with the central Copper ion, water and/or solvent molecules coordinate to copper atoms in place of lauric acid molecules. On the basis of this interpretation, the plausible structure of the monomeric copper laurates CuL₂ in polar solvents may be written as shown in Figure 10. A similar structure was obtained by Yamada et al. [27] on the extraction of Copper (II) with decanoic acid into 1-octanol.

Analysis of the extraction equilibrium in nonpolar and polar solvents

In order to compare the extraction properties of several solvents, a

series of Copper (II) extractions were performed using lauric acid 0.02 M dissolved in toluene, dichloromethane, chloroform, cyclohexane, MIBK and 1-octanol. The results obtained are presented in Figure 11 as plots of log D against pH. The relationships have a linear nature of

pH	[Cu] _{aq} × 10 ⁻³ (mol/l)	[Cu] _{org} × 10 ⁻³ (mol/l)	D	%E
4.8	1.18	0.38	0.32	24.77
4.85	1.10	0.46	0.42	29.78
4.93	0.94	0.62	0.66	39.81
4.97	0.86	0.70	0.81	44.83
5.05	0.70	0.86	1.21	54.86
5.09	0.62	0.94	1.49	59.87
5.14	0.55	1.01	1.84	64.89
5.24	0.39	1.17	2.98	74.92
5.32	0.31	1.25	3.98	79.93

Table 4: The distribution coefficient (D) and extraction percentage (%E) for extraction of copper (II) with lauric acid (0.04M) diluted in chloroform. [Cu]_{aq,initial} = 1.57 × 10⁻³ M.

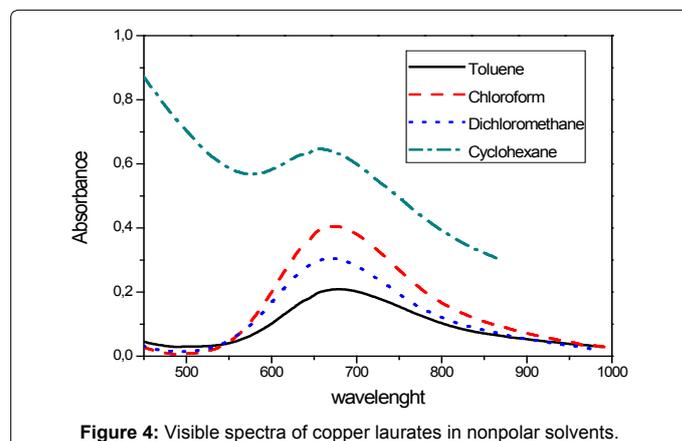


Figure 4: Visible spectra of copper laurates in nonpolar solvents.

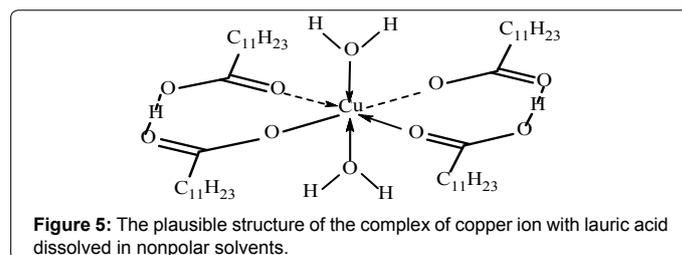


Figure 5: The plausible structure of the complex of copper ion with lauric acid dissolved in nonpolar solvents.

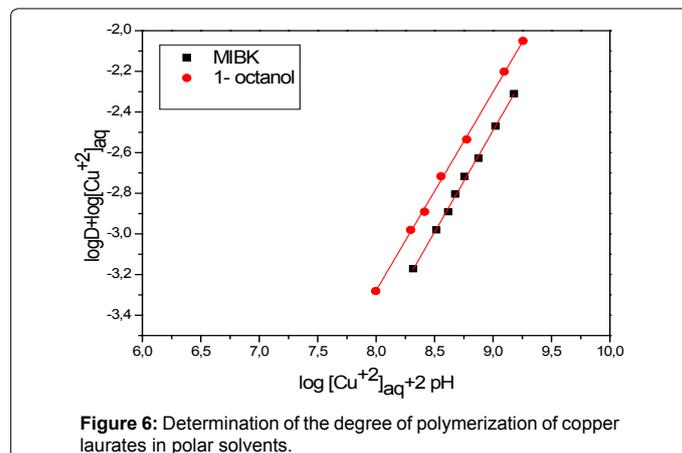


Figure 6: Determination of the degree of polymerization of copper laurates in polar solvents.

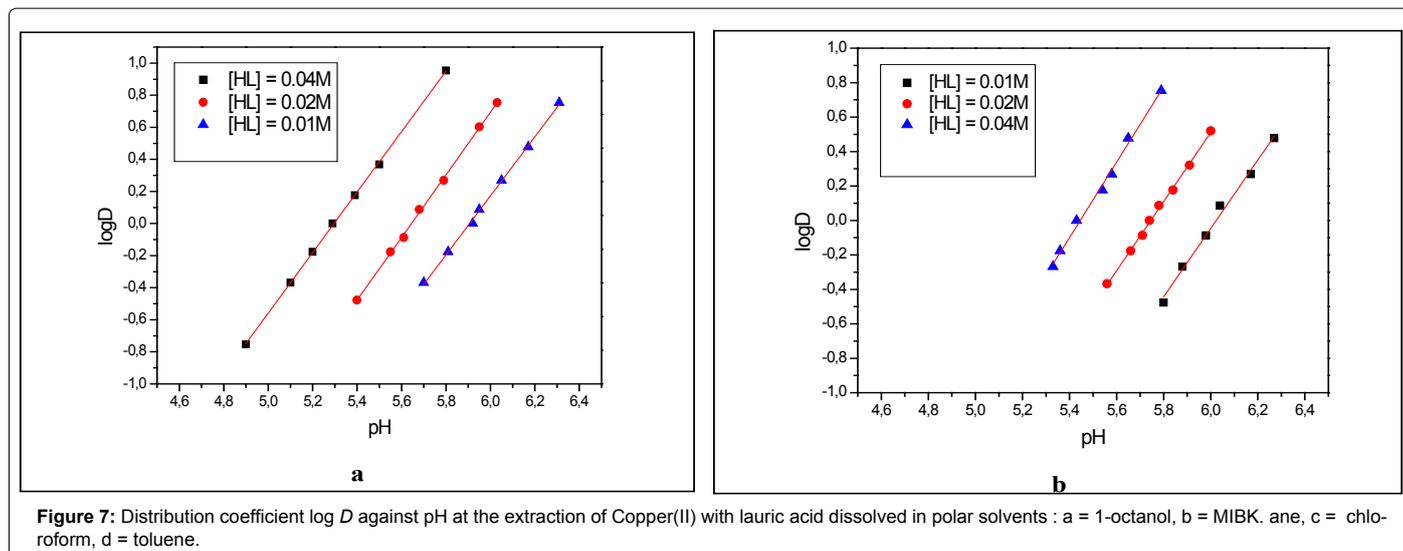


Figure 7: Distribution coefficient $\log D$ against pH at the extraction of Copper(II) with lauric acid dissolved in polar solvents : a = 1-octanol, b = MIBK. ane, c = chloroform, d = toluene.

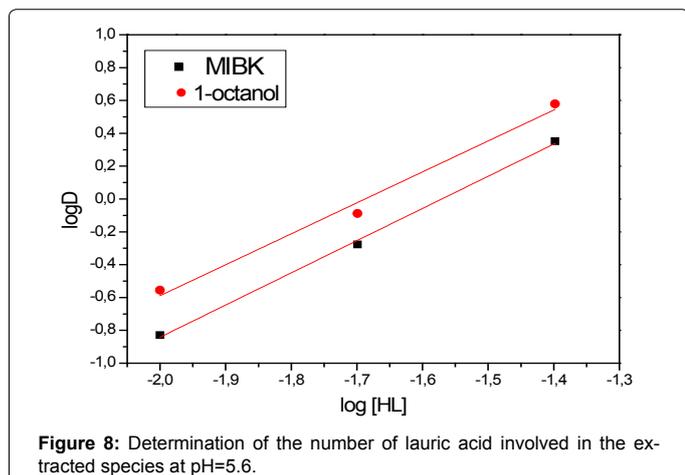


Figure 8: Determination of the number of lauric acid involved in the extracted species at $\text{pH}=5.6$.

pH	$[\text{Cu}]_{\text{aq}} \times 10^{-3}$ (mol/l)	$[\text{Cu}]_{\text{org}} \times 10^{-3}$ (mol/l)	D	%E
4.9	1.33	0.23	0.17	14.73
5.1	1.10	0.46	0.42	29.78
5.2	0.94	0.62	0.66	39.81
5.29	0.78	0.78	0.99	49.84
5.39	0.62	0.94	1.49	59.87
5.5	0.47	1.09	2.32	69.90
5.6	0.31	1.25	3.98	79.93
5.7	0.23	1.33	5.64	84.95

Table 5: The distribution coefficient (D) and extraction percentage (%E) for extraction of copper (II) with lauric acid (0.04M) diluted in 1-octanol. $[\text{Cu}]_{\text{aq,initial}} = 1.57 \times 10^{-3} \text{M}$.

slopes about to 2. From these results, it was observed that nonpolar solvents showed better performance in Copper (II) extraction than polar solvents. This result is in accordance with that obtained in literature [24]. Also, it is clear that the cyclohexane was as the preferred solvent for copper (II) extraction, may be explained by the total absence of interactions between lauric acid and the solvent. Oukebdane et al. [29] tested the extraction of copper (II) by a mixture of lauric acid and TOPO in different solvents (chloroform, nitromethane and cyclohexane). They observed that cyclohexane as the favored solvent.

On the other hand, the extraction of Copper (II) in dichloromethane is better than in chloroform and toluene, these results can depend on dielectric constants of the solvents. Dichloromethane having high dielectric constants is favored for the extraction of all the metal ions. In addition, the better solvation of the complexes by dichloromethane may be a valuable reason for better extraction [30,31]. The Copper (II) extraction in chloroform is weakest from the stronger interactions between extractant and chloroform in the organic phase, these interactions decreased the activity of lauric acid. However, in polar solvents, 1-octanol and MIBK, it was observed that the distribution coefficient decreased as the polarity of solvents increased. It can be explained that the polar solvents are capable to forming hydrogen bonds with electron donor atoms of lauric acid lead to a reduction in the active concentration of the lauric acid, consequently, poorer extraction of Copper results.

In MIBK, which is a more polar solvent, the extraction proceed rapidly and a lower amount of Copper (II) was extracted than that in 1-octanol, would probably explained by the stronger chemical interaction between MIBK and lauric acid in addition to the solubility of MIBK in aqueous phase. This result is in accordance with that observed by Ghebghoub et al. [25]. While a poor extraction was achieved when using MIBK as solvent on the extraction of Copper (II) by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. Table 7 gives the stoichiometries of the extracted copper species with lauric acid in different solvents and their extraction constants. The $\log K_{\text{ex}}$ values are higher in nonpolar solvents than in polar solvents. This result can be explained by the extensive solvation of lauric acid in polar solvents [32].

Thermodynamic studies of copper (II) extraction with lauric acid in different solvent

In order to investigate the solvent effects on the thermodynamic parameter of Copper (II) extraction, the free energy (ΔG°) was calculated for different solvents: chloroform, dichloromethane, cyclohexane, toluene, 1-octanol and methyl isobutyl ketone (MIBK) at constant temperature $T = 298.2 \text{ K}$. The ΔG° is expressed by the following equation [17,33].

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{\text{ex}} \quad (12)$$

Where R is the universal gas constant (8.314 J/mol K), T is the thermodynamic temperature and K_{ex} is the extraction constant. The

pH	[Cu] _{aq} × 10 ⁻³ (mol/l)	[Cu] _{org} × 10 ⁻³ (mol/l)	D	%E
5.33	1.023	0.54	0.53	34.80
5.36	0.94	0.62	0.66	39.81
5.43	0.78	0.78	0.99	49.84
5.54	0.62	0.94	1.49	59.87
5.58	0.55	1.01	1.84	64.89
5.65	0.39	1.17	2.98	74.92
5.79	0.23	1.33	5.64	84.95

Table 6: The distribution coefficient (D) and extraction percentage (%E) for extraction of copper (II) with lauric acid (0.04M) diluted in MIBK. [Cu]_{aq,initial} = 1.57 × 10⁻³ M.

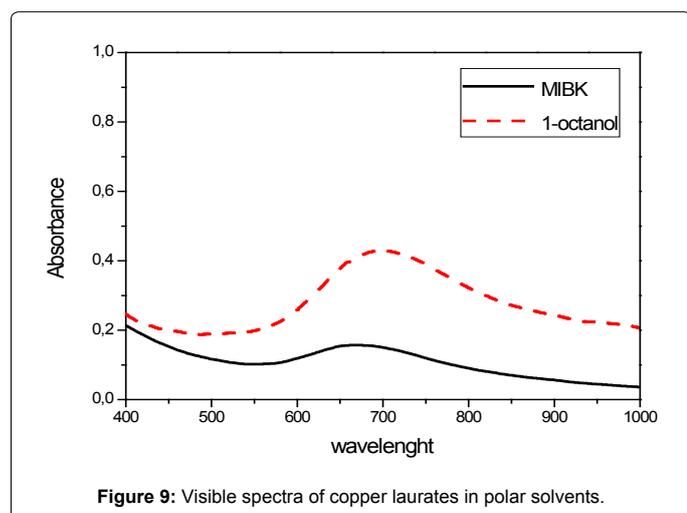


Figure 9: Visible spectra of copper laurates in polar solvents.

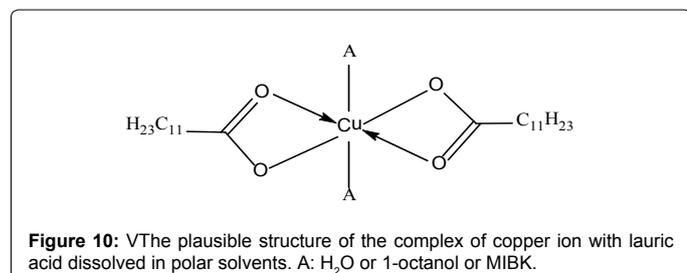


Figure 10: The plausible structure of the complex of copper ion with lauric acid dissolved in polar solvents. A: H₂O or 1-octanol or MIBK.

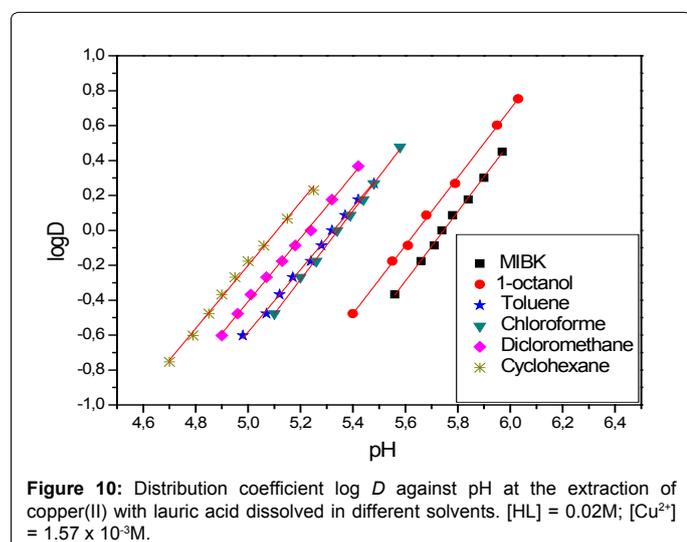


Figure 10: Distribution coefficient log *D* against pH at the extraction of copper(II) with lauric acid dissolved in different solvents. [HL] = 0.02M; [Cu²⁺] = 1.57 × 10⁻³ M.

Solvent	logK _{ex}	ΔG° (kJ/mol)	Extracted species
Cyclohexane	-10.71	61.15	CuL ₂ (HL) ₂
Dichloromethane	-11.08	63.26	CuL ₂ (HL) ₂
Toluene	-11.31	64.57	CuL ₂ (HL) ₂
Chloroform	-11.39	65.03	CuL ₂ (HL) ₂
1-octanol	-11.89	67.88	CuL ₂
MIBK	-12.14	69.31	CuL ₂

Table 7: The extraction constant and free energy (ΔG°) for extraction of copper (II) with lauric acid diluted in several solvents at T= 298.2 K.

results obtained are shown in Table 7. It is evident from Table 7, the free energy (ΔG°) increases with the polarity of solvents. In addition, the (ΔG°) value is positive. The positive value of (ΔG°) indicated that the Copper (II) extraction with lauric acid didn't occurred spontaneously in all solvents examined.

Conclusion

The results obtained in this work have established the feasibility of using lauric acid to remove the heavy metal ions like Copper (II) from aqueous solutions. Lauric acid extracts Copper (II) as a monomeric Copper laurates from nitrate medium according to the following stoichiometric relations.



The choice of solvent, polar or nonpolar, has a greater effect on the extraction efficiency. The nonpolar solvents showed better performance than the polar solvents on the Copper extraction by lauric acid. The extraction capacity of lauric acid in different solvents decreases in the order: cyclohexane > dichloromethane > toluene ≥ chloroform > 1-octanol > MIBK. The positive value of the free energy (ΔG°) indicated that the copper(II) extraction with lauric acid didn't occurred spontaneously.

References

- Aidi A, Barkat D (2010) Solvent extraction of copper (II) from sulfate medium with N-(2-hydroxybenzylidene) aniline. J Coord Chem 63: 4136-4144.
- Barkat D, Derriche Z (2001) Synergistic solvent extraction of zinc (II) and cadmium (II) from sulfate medium by a mixture of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one and methyl-isobutyl ketone. Turk J Chem 25: 381-389.
- Barkat D, Kameche M (2007) Liquid-liquid extraction of copper (II) with Schiff's bases derived from salicylaldehyde. Phys Chem Liq 45: 289 - 293.
- Barkat D, Kameche M, Tayeb A, Benabdellah T, Derriche Z, et al. (2004) Ionic strength effect on the liquid-liquid extraction of zinc(II) and cadmium(II) from sulphate medium by 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one in chloroform. Phys Chem Liq 42: 53-61.
- Barkat D, Omari M (2005) Extraction of copper (II) with salicylideneaniline from sulphate and perchlorate media. Asian J Chem 17: 202-208.
- Zhang X, Li X, Cao H, Zhang Y (2010) Separation of copper, iron (III), zinc and nickel from nitrate solution by solvent extraction using LK-C2. Separation and Purification Technology 70: 306-313.
- Nakasuka N, Mitsuoka Y, Tanaka M (1974) Extraction of zinc and cadmium with capric acid. J Inorg Nucl Chem 36: 431-438.
- Parhi PK, Padhan E, Palai AK, Sarangi K, Nathsarma KC, et al. (2011) Separation of Co (II) and Ni (II) from the mixed sulphate/chloride solution using NaPC-88A. Desalination 267: 201-208.
- Adjel F, Barkat D (2011) Synergistic extraction of copper (II) from sulfate medium with capric acid and tri-n-octylphosphine oxide in chloroform. J Coord Chem 64: 574-582.
- Baba Y, Inoue K (1988) Solvent extraction equilibria of copper (II) by carboxylic acids with high acid dissociation constants. Hydrometallurgy 21: 203-212.

11. Preston JS (1985) Solvent extraction of metals by carboxylic acids. Hydrometallurgy 14: 171-188.
12. Bartecki A, Apostoluk W (1978) Extraction of copper(II) from ammonium chloride solutions with capric acid. J Inorg Nucl Chem 40: 109-116.
13. Tanaka M, Niinomi T (1965) Extraction of copper (II) with capric acid dissolved in benzene. J Inorg Nucl Chem 27: 431-437.
14. Elizalde MP, Castresana JM, Alonso MC (1985) Extraction of Ni(II) by n-dodecanoic acid dissolved in toluene. Polyhedron 4: 2097-2101.
15. Apostoluk W, Bartecki A (1985) Extraction of Chromium(III) from sodium chloride solutions by means of carboxylic acids. Hydrometallurgy 15: 191-202.
16. Elizalde MP, Castresana JM, Elorriaga AI (1987) Extraction of Fe(III) by n-dodecanoic acid dissolved in toluene. Polyhedron 6: 2155-2160.
17. Ghanadzadeh H, Abbasnejad S (2011) Separation of copper (II) with solvent extraction using lauric acid diluted in benzene. J Thermodyn Catal 2
18. Cui Y, Yang J, Yang G, Xia G, Nie Y, et al. (2012) Effect of diluents on extraction behaviour of rare earth elements with N,N,N',N'-tetrabutyl-3-oxy-glutaramide from hydrochloric acid. Hydrometallurgy 121-124: 16-21.
19. Rezaei K, Nedjate H (2003) Diluent effect on the distribution ratio and separation factor of Ni(II) in the liquid-liquid extraction from aqueous acidic solutions using dibutylidithiophosphoric acid. Hydrometallurgy 68: 11-21.
20. Van de Voorde I, Pinoy L, Courtijn E, Verpoort F (2005) Influence of acetate ions and the role of the diluents on the extraction of copper (II), nickel (II), cobalt (II), magnesium (II) and iron (II, III) with different types of extractants. Hydrometallurgy 78
21. Yamada H, Tanaka M (1976) Solvent effects on extraction of copper with capric acid. J Inorg Nucl Chem 38: 1501-1504.
22. Chowdhury M, Sanyal S K (1994) Diluent effect on extraction of tellurium (IV) and b selenium (IV) by tri-n butyl phosphate. Hydrometallurgy 34: 319-330.
23. El-Nadi Y A (2010) Effect of diluents on the extraction of praseodymium and samarium by Cyanex 923 from acidic nitrate medium. J Rare Earths 28: 215-220.
24. Yamada H, Imai S, Takeuchi E (1983) Solvent effects on the extraction of Gallium (III) with decanoic acid. Bull Chem Soc Jpn 56: 1401-1406.
25. Ghebghoub F, Barkat D (2009) The effect of diluents on extraction of copper(II) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid. J Coord Chem 62: 1449-1456.
26. Schweitzer G K, Morris D K (1969) The partition and dimerization of octanoic acid in several organic-aqueous systems. Anal Chim Acta 45: 65-70.
27. Yamada H, Suzuki S, Tanaka M (1981) Extraction of Cu(II) with decanoic acid into 1-octanol. J Inorg Nucl Chem. 43: 1873-1879.
28. Adjel F (2014) Mixtures of various synergists to capric acid in the extraction of transition metals.
29. Oukebdane K, Didi MA, Azzouz A, Villemin D (2004) Solvent extraction of copper (II) by synergistic mixtures of trioctylphosphine oxide and lauric acid. Scientific Study and Research (1-2): 59-64.
30. Al Zoubi W, Kandil F, Chebani M K (2012) Synthesis of macrocyclic schiff bases based on Pyridine-2,6-Dicarbohydrazide and their use in Metal Cations Extraction. Organic Chem Current Res 1
31. Strasser BO, Popov AI (1985) Influence of solvent properties on the kinetics of complexation of the sodium ion with 18-crown-6. J Am Chem Soc 107: 7921-7924.
32. Yamada H, Kato C (1993) Solvent and steric effects on the extraction of copper (II) with pivalic acid. Talanta 40: 1049-1057.
33. Choppin GR (2004) Complexation of metal ions, in: Rydberg J, Cox M, Musikas, Choppin GR (Eds.) Solvent Extraction Principles and Practice, Marcel Dekker Inc., USA.

Citation: Guerdouh A, Barkat D (2015) Solvent Effects on the Extraction of Copper(II) with Lauric Acid. J Thermodyn Catal 6: 148. doi:10.4172/2157-7544.1000148

Submit your next manuscript and get advantages of OMICS Group submissions

Unique features:

- User friendly/feasible website-translation of your paper to 50 world's leading languages
- Audio Version of published paper
- Digital articles to share and explore

Special features:

- 400 Open Access Journals
- 30,000 editorial team
- 21 days rapid review process
- Quality and quick editorial, review and publication processing
- Indexing at PubMed (partial), Scopus, EBSCO, Index Copernicus and Google Scholar etc
- Sharing Option: Social Networking Enabled
- Authors, Reviewers and Editors rewarded with online Scientific Credits
- Better discount for your subsequent articles

Submit your manuscript at: <http://www.editorialmanager.com/biochem>