



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

Présenté a

L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCCEN

Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)

FACULTE DES SCIENCES

-Département de Chimie-

Pour l'obtention du diplôme de

Master en chimie

Option : Sciences Séparatives et Environnement

Présenté par

M^{elle} HAKIM Hayet

***Extraction liquide-liquide de Pb(II) et de Cu(II) par
amine quaternaire***

***Soutenu, le 18/06/2014
Devant le jury composé de:***

| | | |
|-----------------------------------|------------------|--|
| Mr. DIDI Mohamed Amine | Président | Professeur à l'U.ABB de Tlemcen |
| Mr. ABDERRAHIM Omar | Examineur | MCA à l'U.ABB de Tlemcen |
| Mr. MAKHOUKHI Benamar | Examineur | MCA à l'U.ABB de Tlemcen |
| Mr.FERRAH Nacer | Examineur | MCB à C.U.de Naàma |
| Mr. BELKHOUCHE Nasr-Eddine | Encadreur | MCA à l'U.ABB de Tlemcen |

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) à l'Université de Tlemcen.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur BELKHOUCHE Nasr-Eddine, maître de conférence « A », à l'Université de Tlemcen pour avoir dirigé ce mémoire, pour la confiance qu'il m'a apportée tout au long de ce travail, pour son soutien et son aide dans les difficultés de ce mémoire, et aussi surtout pour ses qualités humaines.

Que Monsieur DIDI Mohamed Amine, Professeur à l'Université de Tlemcen, trouve mes meilleurs remerciements d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.

Mes sincères remerciements vont à Messieurs ABDERRAHIM Omar, et MAKHOUKHI Benamar, maîtres de conférences « A », à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Que Monsieur FERRAH Nacer maître de conférences B, trouve mes remerciements d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie également tous les collègues et amis du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) pour leur sympathie.

Mes remerciements s'adressent également à M^{elle} .BANOUA Wafaà pour son aide technique et son témoignage de sympathie durant toute la période de réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail:

A ceux qui ont tout sacrifié pour moi depuis mon enfance et qui ont tout fait pour ma formation, chers parents vous avez toute la gratitude.

Mes chères sœurs :(Djamila ,Malika et Fadia)

A mon frère :Youcef

A mon fiancé :Youcef

A toute ma famille.

A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de "master"

Liste des abréviations

ELL : Extraction liquide-liquide

C : Concentration de la solution à analyser

$\Delta\mu_i$: L'énergie de transfert du soluté i d'une phase à l'autre.

a_i : Activité de l'espèce i.

C_i : Concentration de l'espèce i.

C_{Maq} , C_{Morg} : la concentration globale de l'élément métallique " M " respectivement dans la phase aqueuse et organique.

m_i , m_f : Les masses initiale et finale du métal.

" E " : Le coefficient de distribution

" R " : Le rendement d'une extraction

(V_{aq}) : un volume de solution aqueuse.

(V_{org}) : un volume de solution organique.

(Ex) : extractant

E_{Ex1} , E_{Ex2} : Les coefficients de distribution d'un métal

(S.C.) : coefficient de synergie .

ϵ : coefficient d'extinction molaire, $l.mol^{-1}.cm^{-1}$

I_0 : Intensité du faisceau incident

I : Intensité du faisceau émergeant de la solution

L : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve), cm

A_f : Absorbance d'ion métallique dans la phase d'alimentation

M^{+m} : L'ion métallique à extraire,

\overline{EX} : L'extractant en phase organique,

$\overline{EX_n}$, $\overline{EX_m}$: Complexant métal extractant,

$[Pb]^{2+}$: Concentración de plomb dans la phase aqueuse.

$[Cu]^{2+}$: Concentración de Cadmium dans la phase aqueuse.

REMERCIEMENTS

DEDICACES

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I: Extraction liquide-liquide

| | |
|--|---|
| I. Introduction générale..... | 2 |
| II. Principes..... | 2 |
| III. Définitions..... | 3 |
| III.1. Solvant..... | 3 |
| III.2. Extractant..... | 3 |
| III.3. Diluant..... | 4 |
| IV. Paramètres d'extraction..... | 4 |
| IV.1. Coefficient de partition..... | 4 |
| IV.2. Coefficient de distribution..... | 5 |
| IV.3. Rendement..... | 6 |
| V. Mécanismes de l'extraction liquide-liquide..... | 6 |
| V.1. Extraction par échange d'anions..... | 6 |
| V.2. Extraction par échange de cations..... | 7 |
| V. 3. Extraction par solvation..... | 7 |
| V.4. Extraction par chélation..... | 8 |
| V.5. Extraction par substitution..... | 8 |
| VI. Phénomène de synergie..... | 8 |
| VI. 1. Définition..... | 8 |
| VI.2. Système synergique..... | 9 |
| VII. Mise en évidence des équilibres d'extraction..... | 9 |

Chapitre II : Les métaux

| | |
|---|----|
| I. Introduction | 10 |
| II. Utilisations et comportements de certains métaux..... | 10 |
| II.1. Histoire de l'utilisation du plomb..... | 10 |
| II.2. Plomb..... | 11 |
| a) Les oxydes..... | 12 |
| b) Stabilité et corrosion du plomb..... | 12 |
| c) Spéciation en phase aqueuse..... | 13 |
| II.2.1. Applications..... | 13 |
| II.2.2. Sources de rejets dans l'environnement..... | 14 |
| II.2.3. Evaluation de risques toxicologiques..... | 14 |
| - Toxicité aiguë due au Pb | 14 |
| -Toxicité chronique au Pb..... | 14 |
| III. Cuivre..... | 14 |
| III.1. Caractéristiques physico-chimiques..... | 15 |
| III.2. Chimie du cuivre..... | 16 |
| III.2.1 Alliages de cuivre..... | 17 |
| III.2.2. Toxicité..... | 18 |

Chapitre III : chimie des extractants

| | |
|---|----|
| I. Introduction..... | 19 |
| II. Amines quaternaires..... | 19 |
| II.1. Propriétés des amines quaternaires..... | 19 |
| II.2. Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase..... | 19 |
| III. Généralité sur l'extractant..... | 20 |
| III.1. Extractant Aliquat 336..... | 20 |
| III.1.1. Structure et propriétés physico-chimiques..... | 20 |
| a) Introduction | 21 |
| b) Propriétés physico chimiques | 21 |
| III.1.2. Applications de l'Aliquat336..... | 22 |

Chapitre IV : Techniques d'analyse

| | | |
|---|----|------|
| 1. Introduction..... | 23 | |
| 3. Dosage par spectrophotométrieUV/Visible..... | 23 | |
| 3.1.Théorieset Applications..... | 23 | 3.2. |
| Linéarité de Beer-Lambert | 24 | |
| a) Spectrophotomètres UV-Visible à double faisceau..... | 26 | |
| II. Dosage spectrophotométriques UV-Visible par complexométrie..... | 26 | |
| II.1. Introduction..... | 26 | |
| II.2. Propriétés de l'Arsenazo (III)..... | 27 | |
| II.2.1.Réaction d'arsenazo (III)..... | 27 | |

Partie Expérimentale

| | | |
|--|----|--|
| I-Réactifs..... | 29 | |
| II- Appareils et instruments analytiques..... | 29 | |
| III. Protocole et dosage..... | 29 | |
| III.1. Préparation des solutions..... | 29 | |
| III.2. Dosage des ions de Pb^{2+} et de Cu^{2+} par UV-Visible au moyen d'Arsenazo(III)... | 30 | |
| IV- Procédure d'extraction..... | 30 | |
| IV.1. Montage utilisé..... | 30 | |
| IV.2 Procédure d'extraction..... | 31 | |
| IV.3. Réponse analytique..... | 32 | |
| V. Etude paramétrique de l'extraction des métaux de $Pb(II)$ et $Cu(II)$, chacun pris séparément..... | 32 | |
| V.1. Cinétique d'extraction d'ion métallique | 32 | |
| V.2. Effet de l'ajout du sel..... | 32 | |
| V.3. Effet de l'ajout d'acide | 32 | |
| V.4. Effet de rapport molaire Q..... | 32 | |
| V.5. Effet de la concentration de la phase d'alimentation..... | 33 | |
| VI. Etude de la séparation sélective du $Pb(II)$ et du $Cu(II)$ | 33 | |

Résultat et discussion

| | |
|---|----|
| I- Etude de la prédominance des espèces métalliques (Pb^{2+}) | 34 |
| II-Etude de la prédominance des espèces métalliques (Cu^{2+}) | 37 |
| III-Optimisation de dosage du Pb(II) et parcomplexométrie-visible..... | 39 |
| IV-Courbes d'étalonnages de dosage du Pb(II) et du Cu(II) par UV-Visible..... | 40 |
| V. Etude paramétrique pour chaque métal pris séparément | 40 |
| V.1. Cinétique d'extraction des ions Pb(II) et Cu(II) | 40 |
| 3. Effet de l'ajoute de sel de sodium..... | 41 |
| 4. Effet de l'ajout de l'acide chlorhydrique..... | 42 |
| 5. Effet du rapport molaire Q..... | 43 |
| 6. Effet de la concentration de plomb(II) et cuivre(II)..... | 44 |
| VI. Récapitulatif des résultats d'extraction des ions métalliques..... | 45 |
| VII. Séparation des ions de Pb(II) et Cu(II)..... | 46 |
| Conclusion générale | 47 |
| Références bibliographiques | |



Introduction générale

Durant ces dernières années, l'épuisement des gisements de minerais en métaux, trouvant plusieurs applications, n'a pas cessé de s'accroître, et ce afin de répondre aux besoins industriels et au développement de mode de vie. Devant ces soucis, plusieurs efforts sont engagés par les communautés industrielle et scientifique en vue de trouver d'autres chemins d'approvisionnement en métaux. Actuellement, l'industrie de recyclage de métaux occupe une part importante dans la production mondiale. Dans le cas du plomb, la récupération est basée notamment sur les batteries des véhicules et quelques déchets de l'industrie métallurgique. En d'hydrométallurgie, l'extraction de métaux constitue un défi et un enjeu économique important. Alors que, sur le plan écologique la dispersion des métaux tels le cuivre et plomb, considérés comme métaux lourds, n'est pas tolérable vue la législation en vigueur qui devient de plus amples étroite.

Les métaux de cuivre et plomb sont présents dans différentes commodités de vie. Pour cela, l'optimisation des anciens procédés ou la recherche de nouveaux procédés d'extraction et/ou de récupération, constitue un volet important qui peut répondre au compris d'ordres économique et environnementale.

Les techniques conventionnelles d'extraction d'ions métalliques à partir de matrices environnementales incluent les procédés suivants: La précipitation, l'échange ionique, l'adsorption et la récupération électrochimique. Ces derniers, qui sont actuellement les plus employés, peuvent être inefficaces a cause des contraintes d'ordres législatives, techniques et économiques.

En effet, la technologie d'extraction par solvant se présente comme un moyen efficace pour résoudre ce souci. La technique d'Extraction Liquide-Liquide classique est largement utilisée à l'échelle industrielle, dans l'extraction et la récupération de métaux.

L'intérêt de cette présente étude est optimiser les paramètres expérimentaux d'extraction des ions de Pb(II) et Cu(II) par l'extractant Aliquat336, à partir de leurs solutions synthétiques. Une étude de séparation de ces métaux à partir de leur mélange synthétique, est envisagée. Pour cela, notre étude comportera quatre parties : théorique, expérimentale, résultats et discussions, et conclusion.

Chapitre I: Extraction liquide-liquide

I. Introduction générale

La promotion à l'échelle industrielle de la technique d'extraction liquide-liquide, utilisée pour l'essentiel dans des buts analytiques est pour une large part la conséquence du traitement des matières premières nucléaires et des industries liées au cycle du combustible [1,2,3]. La flexibilité et les possibilités de la technique ont permis de l'étendre à l'extraction quantitative des métaux lourds. [1, 4,5].

II. Principes

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique de séparation. Elle est basée sur le principe de partage d'un (ou plusieurs) soluté métallique entre une phase aqueuse (solution d'alimentation) et une phase organique, généralement constituée par un extractant ou un solvant dissout dans un diluant [3]. Autrement dit, l'extraction des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métalliques (solutés), en jouant sur leur distribution inégale entre deux phases non miscibles.

Pour réaliser l'extraction liquide-liquide, deux opérations distinctes doivent être effectuées :

1. Le mélange intime des deux phases par brassage (agitation).
2. La séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation (temps d'agitation) est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles.

A l'équilibre, la phase aqueuse prend le nom de "raffinat" tandis que la phase organique est appelée "extrait". L'efficacité d'extraction peut être améliorée par de bons choix du solvant organique, du contre- ion et du pH [6]. Beaucoup d'efforts ont été aussi consacrés à la production des ligands appropriés pour la complexation des ions métalliques.

Parmi les emplois de l'extraction liquide-liquide on peut citer comme exemples :

- La séparation à forte différence de solubilité (traitements des combustibles nucléaires irradiés).

- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines ; séparation des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques...etc.

- La séparation d'azéotropes.

- La purification de solutions diluées, opérations plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques de cuivre, d'uranium, de vanadium...etc.).

- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- La substitution à la cristallisation fractionnée.
- La séparation d'éléments de propriétés chimiques voisines (séparation uranium/vanadium, hafnium/zirconium).

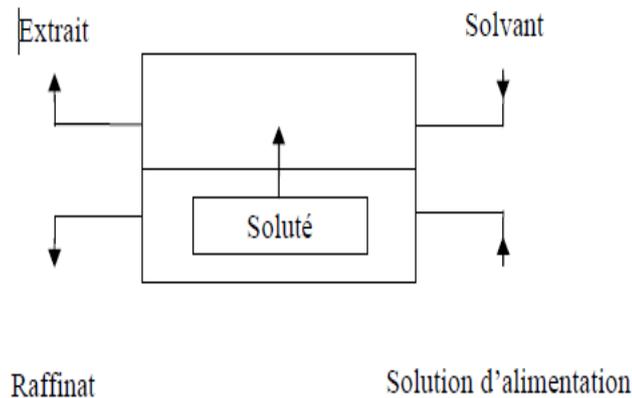


Figure 1: Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

III. Définitions

Il est indispensable de définir certaines dénominations des composants de la phase organique ainsi que les grandeurs usuelles rencontrées.

III.1. Solvant

C'est un composé organique liquide capable de donner des combinaisons avec le soluté (métal) soluble dans la phase organique. Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse [7].

III.2. Extractant

Tout comme le solvant, c'est un composé qui a le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique. Ses propriétés physiques, cependant, ne l'autorisent pas à former avec la phase aqueuse une seconde phase continue non miscible. Les critères qui vérifient les caractéristiques d'un bon extractant sont [7] :

- Relativement pas cher,
- Faible solubilité dans la phase aqueuse,
- Ne pas formé d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse,
- Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu,

- Dispose d'une grande capacité de chargement du métal,
- Facile à purifier après l'extraction,
- Ayant une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

Beaucoup d'efforts ont été consacrés à la synthèse de ligands appropriés pour la complexation du cuivre et du nickel aussi bien que pour les diluants utilisés dans le processus d'extraction [1].

III.3. Diluant

Il s'agit d'un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire, et qui a le grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. Par conséquent, c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extraction des ions métalliques que par ses propriétés physiques conformément à la règle de **Taube [8]**. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimiques de la phase organique (viscosité, densité) [7].

Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane...etc.), aromatiques (benzène, toluène...etc.) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures du carbone, chlorobenzène, nitrobenzène...etc.). Bien évidemment, des critères d'ordres économiques (disponibilité et coût) et technique (bonne solubilité, faible volatilité, faible tension superficielle) entrent en jeu dans le choix du diluant.

IV. Paramètres d'extraction

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

IV.1. Coefficient de partition

Le coefficient de partition " P " est donné par l'équation 1.

$$P = \frac{a_{i_{aq}}}{a_{i_{org}}} = e^{(\Delta\mu_i / RT)}$$

(1)

où $\Delta\mu_i$: Représente l'énergie de transfert du soluté i d'une phase à l'autre.

a_i : Activité de l'espèce i .

La relation entre l'activité et la concentration est donnée par l'équation 2.

$$a_i = \gamma \cdot C_i$$

(2)

avec :

γ : Coefficient d'activité.

C_i : Concentration de l'espèce i .

$$\text{D'où } P = \frac{a_{i_{aq}}}{a_{i_{org}}} = \frac{(\gamma \cdot C_i)_{aq}}{(\gamma \cdot C_i)_{org}}$$

(3)

En solution très diluée, le coefficient d'activité (γ_i) est proche de l'unité. Donc, le coefficient de partition peut être confondu avec le rapport des concentrations suivant l'équation 4.

$$P = \frac{C_{i_{aq}}}{C_{i_{org}}}$$

(4)

IV.2. Coefficient de distribution

La mise en contact par brassage d'une phase organique (extractant + diluant) et d'une phase aqueuse contenant un soluté, permet à ce dernier de se distribuer entre les deux phases jusqu'à ce que les potentiels chimiques s'égalisent entre eux [3,7].

Cette distribution est mesurée par un coefficient de distribution (E) qui est donné par l'équation 5.

$$E = \frac{C_{M_{aq}}}{C_{M_{org}}} = \frac{m_i - m_f}{m_f} \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right)$$

(5)

avec :

$$C_M = \sum n_j C_j \tag{6}$$

où :

$C_{M_{aq}}$, $C_{M_{org}}$: la concentration globale de l'élément métallique " M " respectivement dans la phase aqueuse et organique.

j : représente une des formes chimiques de M, C_j sa concentration, n_j le coefficient stœchiométrique, m_i et m_f étant les masses initiale et finale du métal.

Le coefficient de distribution “ E ” dépend de plusieurs facteurs: la température, le rapport des volumes V_{aq}/V_{org} , la concentration de l’extractant, le pH, la concentration initiale du métal dans la phase aqueuse et la forme de complexation du métal dans les deux phases.

IV.3. Rendement

Le rendement d’une extraction ” R ” 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. Il est donné par l’équation 7.

$$R(\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \cdot 100 \quad (7)$$

Soit :

$$R = \frac{C_{M_{org}} \cdot V_{org}}{C_{M_{aq}} \cdot V_{aq} + C_{M_{org}} \cdot V_{org}} \cdot 100 \quad (8)$$

La relation entre E et R, est donnée par l’équation 9.

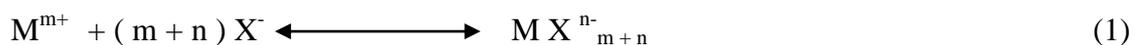
$$E = \frac{R}{100 - R} \quad (9)$$

V. Mécanismes de l’extraction liquide-liquide

Suivant la nature chimique de l’extractant et la composition de la phase aqueuse, les phénomènes d’extraction peuvent être classés en quatre catégories essentielles :

V.1. Extraction par échange d’anions

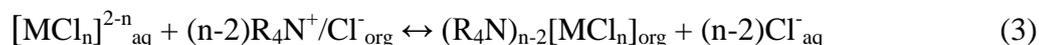
L’extraction d’un métal par un sel d’ammonium nécessite : d’une part, que le métal soit susceptible de former des espèces anioniques avec l’anion minéral X^- (réaction 1) :



Et, d’autre part, que l’extractant soit susceptible d’échanger des anions selon la réaction 2.



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les sels d'ammonium quaternaires (ex : chlorure de méthyltrioctylammonium ; Aliquat 336) et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [3,7]. On donne le mécanisme d'extraction d'ions métalliques (M^{2+}) par l'extractant Aliquat 336 (réaction...), objet de notre étude.

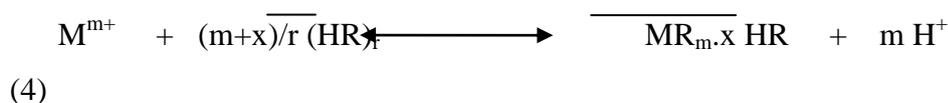


Afin de contrôler le mécanisme d'extraction d'ion métallique par l'Aliquat 336, le suivi de l'évolution du rendement d'extraction en fonction du rapport molaire extractant/métal (Q) sera plus commode.

$$Q = \frac{n \text{ extractant}}{n \text{ métal}} \quad (10)$$

V.2. Extraction par échange de cations

L'extractant est un acide organique HR, doté d'une acidité suffisante. Il peut ainsi échanger les cations métalliques avec ses propres protons selon la réaction 4[3,6,7].



avec :

$$\text{Log } E = \text{Log } K + m \text{ Log } [HR] + m \text{ pH} \quad (11)$$

D'après l'équation 11, le métal sera d'autant mieux extrait que le pH sera élevé et la concentration en extractant sera grande.

Les extractants les plus couramment utilisés sont les acides organophosphoriques (ex : acide di(2-éthylhexyl)phosphorique ; D2EHPA), carboxyliques et sulfoniques [1].

V. 3. Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant, s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphore (ex : oxyde de tri-octylphosphine : TOPO ou tri-nbutylphosphate : TBP), susceptible d'engager un doublet électronique libre dans une liaison de coordination avec certains atomes métalliques selon la réaction 5 [3,7].

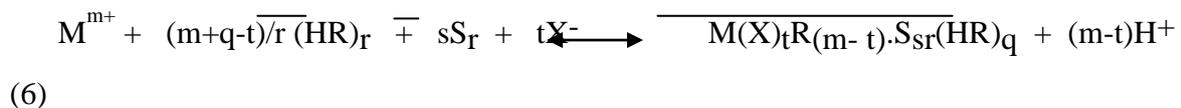
Un tel composé possède en général des propriétés extractives vis à vis des sels métalliques neutres et est utilisé pur ou dilué dans un solvant organique inerte.



L'extraction sera d'autant plus forte que la concentration en extractant (Ex) sera élevée. De même en chargeant la phase aqueuse en ion X^- sous forme d'acide ou de sel non extractible, on favorise la dés-extraction. Ce phénomène est appelé re-largage [6,9].

V.4. Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant (D2EHPA/TOPO ou D2EHPA/TBP). Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. Un tel composé a l'avantage de pouvoir saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal (réaction 6) [3,7]. Si le nombre de coordination du métal à extraire est le double de sa charge, ce dernier forme avec l'extractant un complexe très stable anhydre et organo-soluble, donc très extractible.



V.5. Extraction par substitution

Elle consiste à substituer un métal N se trouvant dans la phase organique par un autre métal M présent initialement en phase aqueuse [7].

VI. Phénomène de synergie

L'utilisation de mélange d'extractants dans l'extraction liquide-liquide des ions métalliques avait reçu un développement significatif. Une augmentation de l'efficacité d'extraction a été observée, due à l'effet synergique [10]. Celui-ci, étudié dans les systèmes de mélanges d'extractants, suggère la formation d'un complexe mixte contenant les deux extractants [11].

VI. 1. Définition

Soient E_{EX1} et E_{EX2} les coefficients de distribution d'un métal donné dans certaines conditions par les extractants EX_1 et EX_2 , il arrive que le coefficient de distribution obtenu par

le mélange des extractants E_{X_1} et E_{X_2} dans les mêmes conditions, $E(E_{X_1} + E_{X_2})$ soit supérieur à la somme $E_{E_{X_1}} + E_{E_{X_2}}$: C'est ce qu'on appelle phénomène de synergie [12].

Ce phénomène de synergie est lié à l'apparition d'un complexe, comprenant l'espèce métallique et des molécules des deux extractants [11].

Si $E(E_{X_1} + E_{X_2})$ est inférieur à $E_{E_{X_1}} + E_{E_{X_2}}$, on parlera dans ce cas de synergie négative ou phénomène antagoniste.

En outre, l'effet synergique peut être quantifié aussi par le coefficient de synergie (S.C.) défini par l'équation 12 [13].

$$S.C. = \log \frac{E_{E_{X_1} \cdot E_{X_2}}}{E_{E_{X_1}} + E_{E_{X_2}}} \quad (12)$$

VI.2. Système synergique

Selon la classification de **Healy** [14], basée sur la nature des deux extractants, on distingue six types de systèmes synergiques :

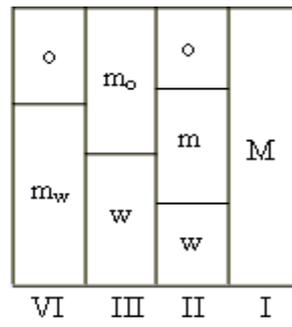
1. Extractant échangeur de cations / Extractant neutre.
2. Extractant échangeur de cations / Extractant échangeur d'anion.
3. Extractant échangeur d'anions / Extractant solvatant.
4. Deux extractants échangeurs de cations.
5. Deux extractants échangeurs d'anions.
6. Deux extractants solvatants.

VII. Mise en évidence des équilibres d'extraction

La mise en œuvre pratique de l'extraction liquide-liquide peut être réalisée de plusieurs façons différentes;

- Simple équilibre,
- extractions multiples (discontinu ou continu),
- * Extraction par chromatographie, où la phase liquide mobile est une phase aqueuse et est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique absorbée par un support hydrophobe et poreux.

Dans l'extraction liquide-liquide plusieurs formes d'équilibres après extraction sont possibles. Il en existe quatre, qui ont été classées par **Winsor** [15]



o: phase organique

w: phase aqueuse

m : microemulsion

M : métal

Schéma 1. Classification de Winsor

Chapitre II: Les métaux

I. Introduction

Un métal est une matière conductrice d'électricité et de chaleur, en général malléable et ductile et réfléchit la lumière (éclat métallique). Les atomes d'un métal sont liés entre eux par des liaisons métalliques. L'atome d'un métal peut perdre des électrons pour former des cations et former des liaisons ioniques dans le cas des métaux alcalins. Les métaux sont un des trois groupes d'élément tableau périodique, distingués par leurs propriétés d'ionisation et de liaison chimique ; les deux autres sont les métalloïdes et les non-métaux. On distingue les métaux alcalins et alcalino-terreux, les métaux de transition (éléments dont la couche d est partiellement remplie), les lanthanides ou terres rare (dont la couche 4f est partiellement remplie) et les actinides (la couche 5f partiellement remplie).

On appelle métaux lourds en général les éléments métalliques naturels caractérisés par une masse volumique importante (supérieure à 5 grammes par centimètre cube).

Les métaux lourds sont présents dans le sol et dans l'eau et chaque emplacement présente ses propres problèmes pour toute tentative de récupération [16]. Dans le sol, les métaux à cause de leurs charges positives, sont étroitement liés aux structures anioniques des zéolites du sol. Dans l'eau, les métaux sont présents, à l'état libre, lorsque le milieu est acide ou basique. Dans la majorité des cas, les métaux sont présents sous forme de mélanges ce qui complique leurs récupérations dans un état pur et nécessitent le développement de procédés d'extraction sélectifs et non polluants.

II. Utilisations et comportements de certains métaux

II.1. Histoire de l'utilisation du plomb

Le plomb était déjà connu dans l'Antiquité, désigné comme matériau d'écriture. En Egypte, des composés de plomb aux alentours de 3000 ans (av. J.-C.) étaient déjà utilisés lors de l'émaillage du travail de poterie. Des composés de plomb étaient également employés dans l'élaboration des cosmétiques, comme les minéraux de galène (PbS) et de cérusite (PbCO₃), ainsi que la laurionite (PbOHCl) et la phosgénite (Pb₂Cl₂CO₃) préparées à partir d'oxyde de plomb rouge, de minéraux de plomb broyés et d'eau de mer riche en acide carbonique. La laurionite et la phosgénite ont été découvertes dans des poteries présentes dans les tombeaux de rois Egyptiens.

La métallurgie du plomb a commencé approximativement 3000 ans (av. J.-C) [17]. Les Romains utilisaient le métal pour les conduites d'eau, pour des poids-étalons, pour des tablettes d'écriture et pour des pièces de monnaie. L'oxyde de plomb était fréquemment

employé comme pigment. La large utilisation du plomb était due à l'abondance des gisements de plomb mais aussi à sa facilité de raffinage et à la malléabilité des produits finis.

Depuis 1970, le développement de nouvelles technologies ainsi que la prise en compte des problèmes environnementaux et de santé publique, ont conduit à la diminution ou à l'arrêt de l'utilisation du plomb dans certaines applications (canalisations d'eau, soudure, pigments dans les peintures, additifs dans l'essence, gaines des câbles et les pesticides). Par exemple, l'utilisation du plomb dans les peintures d'habitation n'a été progressivement éliminée aux Etats-Unis que vers la fin des années 1960, mais l'usage du plomb dans les autres peintures n'est toujours pas interdit. Toujours aux Etats-Unis, le plomb dans l'essence a été interdit en 1991 et à la même époque la commercialisation de l'essence sans plomb a débuté en France. (

Le plomb est un métal lourd qu'on le trouve principalement dans des minerais comme la galène (une espèce minérale composée de sulfure de plomb PbS avec des traces : (Ag, Bi, Se, Te, Cu, Zn, Cd, Fe, As, Sb et Mo) et le sulfure de plomb (PbS) [18]. La galène est de loin la première source de production de plomb, elle est souvent associée à d'autres minéraux, en particulier à ceux contenant du zinc et du cadmium.

Le minerai broyé est enrichi par flottation. Le plomb métallique est obtenu après fusion et purification. Le plomb peut aussi être obtenu par raffinage de résidus contenant du plomb. En particulier les batteries mises au rebut sont converties en plomb ou en alliages de plomb par des procédés pyrométallurgiques adaptés.

II.2. Plomb

C'est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Il vient du latin plumbum signifiant liquide argenté. C'est un métal bleuté brillant, très mou, très malléable et ductile [16]. Quelques propriétés physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : Quelques propriétés physico-chimiques de plomb

| | |
|--------------------------------|--|
| Métal | Pb |
| Etat ordinaire | Solide |
| Numéro atomique | 82 |
| Masse atomique | 207.2 g .mol ⁻¹ |
| Electronégativité de Pauling | 2.33 |
| Etats d'oxydation | 4 ; 2 |
| Masse volumique | 11.35 g.cm ⁻³ (20°C) |
| Température de fusion | 327.46°C |
| Température d'ébullition | 1749°C |
| Rayon atomique | 1.8 Å |
| Rayon atomique (Van der waals) | 202 |
| Rayon covalent | 1.46 Å |
| Isotopes stables | 4 |
| Configuration électronique | [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² |

a) Les oxydes

Parmi les oxydes, on trouve l'oxyde de plomb PbO. Il peut être obtenu lors des étapes de grillage du minerai de plomb. Dans certains cas, son oxydation aboutit à la formation de l'oxyde plombo-plombique Pb₃O₄ (encore appelé minium). Il se dissout sous forme Pb²⁺ dans les solutions acides, neutres et faiblement alcalines. Dans les solutions fortement alcalines, sa dissolution aboutit à l'espèce HPbO₂⁻. Son minimum de solubilité se situe à pH 9,34. Dans certaines conditions de pH et de concentrations en carbonates, sulfates et chlorures, on trouve aussi des minéraux plus complexes du type Pb₃(OH)₂(CO₃)₂, Pb₅(PO₄)₃Cl et PbSO₂(CO₃)₂(OH)₂ susceptibles de contrôler les concentrations de plomb en solution.

b) Stabilité et corrosion du plomb

La corrosion chimique du plomb est très lente. Lorsqu'une particule de plomb est mise en contact avec l'atmosphère, cette corrosion est limitée par la formation d'une couche d'oxyde (PbO) qui se forme rapidement à la surface.

c) Spéciation en phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut être présent soit sous forme d'ions libres (Pb^{2+}) soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles reste généralement très basse (de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-8} M). Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse est fortement contrôlée par les deux paramètres qui sont le pH et le potentiel redox ainsi que par le type et la concentration d'agents complexant présents dans la solution.

Le plomb a tendance à former des espèces aqueuses hydroxylées telles que PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ et $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ [19]. La formation de complexes du type $\text{Pb}_3(\text{OH})_3^{3+}$, $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ et $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$, reste quant à elle peu probable pour les concentrations en plomb habituellement rencontrées dans les milieux naturels et en contexte pollué [20]. Outre ces espèces hydroxylées, le plomb peut aussi former des complexes aqueux avec des ligands de type carbonates, chlorures, sulfates, nitrates et fluorures. A noter cependant que les espèces PbNO_3^+ , PbCl^+ , PbCl_2 , PbCl_3^- constituent des complexes peu stables en solution.

Alors quant à les complexes organiques. Le plomb peut aussi être rencontré sous forme d'espèces organiques. Dans certains sols, il peut par exemple former des espèces méthylées dont l'origine microbiologique est souvent évoquée [20]. Ces espèces peuvent également se rencontrer dans les eaux comme l'ont montré **Pontgratz et Heumann** qui ont identifié, dans des eaux océaniques, des triméthyl de plomb très vraisemblablement d'une origine bactérienne. Bien que ces espèces soient moins importantes que celles du mercure en terme, de contamination de la chaîne alimentaire, elles n'en sont pas moins responsables d'une augmentation très significative de la toxicité du plomb par rapport aux espèces inorganiques.

II.2.1. Applications

Vue ses caractéristiques particulières : masse spécifique élevée, bas point de fusion, pouvoir d'arrêter les rayonnements, résistance à la corrosion, capacité de former des alliages et des composés chimiques, facilité de recyclage, le plomb est utilisé dans une vaste gamme d'application, notamment dans la fabrication des batteries électriques, des radiateurs d'automobiles, des alliages, enrobage de câbles, dans la soudure, dans la céramique, tuyaux,

Réservoirs ...etc. De même, il est utilisé dans le développement des technologies modernes telles que la protection contre l'exposition aux rayonnements dans le domaine de l'imagerie médicale, les techniques de radiothérapie, la technologie nucléaire utilisée à des fins médicales et militaires,...etc.

II.2.2. Sources de rejets dans l'environnement

Le plomb pénètre dans l'environnement à partir des sources naturelles des rejets ou des sources anthropiques.

* Les sources naturelles peuvent être :

- le processus de désagrégation des roches sédimentaires à base de Pb ;
- les poussières de silicates, les aérosols chlorés volcaniques, les aérosols de sels marins, les fumées météoriques et le plomb provenant de la désintégration du radon sont à l'origine de la formation de la particule de Pb aéroportée.

* Les sources anthropiques sont liées aux émissions du Pb inorganique dans l'atmosphère suite à la combustion du plomb tétraéthyle utilisé comme additif dans les carburants et aux émissions provenant des industries chimiques, des activités minières, des huiles de vidange, d'imprimeries,...etc.

II.2.3. Evaluation de risques toxicologiques

- **Toxicité aiguë due au Pb** : elle se produit par inhalation ou par absorption du Pb dans des situations accidentelles et provoque ce qui suit : troubles digestifs, lésions tubulaires, atteintes hépatiques, atteintes cardio-vasculaires et lésions au niveau du système nerveux central se manifestant cliniquement par une encéphalopathie convulsive et un coma pouvant conduire à la mort.

-**Toxicité chronique au Pb** : Elle engendre une diminution de la fertilité, la mortalité chez les fœtus et avortements spontanés, des atteintes neurologiques, des atteintes cardiovasculaires et peut présente des pouvoirs mutagènes et cancérogènes.

III. Cuivre

Il est naturellement présent dans la croûte terrestre, en quantités variables sous forme de traces mélangées à d'autres minerais en majeure partie sous forme de pyrite de cuivre ou chalcopirite (S_2FeCu), de cuprite (Cu_2O), et de malachite ($Cu_2(OH)_2CO_3$). Il constitue environ 7×10^{-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.

C'est un métal rouge orangé, brillant, noble, peu oxydable et susceptible d'un très beau poli. Le cuivre est un élément métallique de symbole Cu ; il appartient au groupe (I_B) de la

classification périodique des éléments. Il cristallise dans un système cubique à faces centrées et fait partie des éléments du bloc “d” appelés couramment les éléments de transition. C’est, après l’argent, le meilleur conducteur de la chaleur et d’électricité car sa résistivité électrique est très faible [21].

Il possède 34 isotopes et est constitué de 2 isotopes stables : ^{63}Cu (69,17%), ^{65}Cu (30,83 %). Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 2 [22,23].

Le cuivre possède 3 états d’oxydations 0, +1 et +2, et leur stabilité relative est très sensible à l’environnement [22-23]. Il peut donc donner les ions colorés paramagnétiques tels les complexes cuivriques (hydrates, amines), lorsque ces derniers ont un électron célibataire et ont une structure dsp^2 . L’ion Cu^+ est incolore et diamagnétique, il ne donne pas d’hydrates et ses complexes sont peu stables (CuCl). Tandis que l’ion Cu^{2+} en solution aqueuse a une couleur bleu à bleu-vert, il peut exister sous forme de cations hexagonaux ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) [22,23].

Le cuivre est, comme le fer, un élément indispensable à de nombreux processus vitaux. Il est le coenzyme de nombreuses métalloprotéines comme l’acide ascorbique oxydase et la tyrosinase, mais son rôle principal est la stimulation de la synthèse de l’hémoglobine. L’organisme d’un nourrisson possède trois fois plus de cuivre qu’un adulte, d’où son importance pour le métabolisme [21].

Le cuivre sous ses formes métalliques, cuivreux et cuivrique trouve plusieurs applications dans différents domaines tels que : Le transport de l’électricité sous toutes ses formes, les canalisations d’eau et de gaz ainsi que pour un grand nombre de pièces industrielles devant résister à la corrosion. Le chlorure cuivreux (CuCl) est utilisé dans la fabrication des lasers par une décharge de 20000 V dans un tube sous vide où il est introduit préalablement à la température de 200°C.

III.1. Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques de l’atome de cuivre sont résumées dans le tableau

2. Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre ou rouge lorsqu’une plaque de ce métal est bien décapée.

Tableau 2 : Quelques propriétés physico-chimiques du cuivre atomique

| | |
|--|---|
| Métal | Cu |
| Etat ordinaire | Solide |
| Nombre atomique | 29 |
| Configuration électronique | [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ |
| Masse atomique (g/mol) | 63.546 |
| Température de fusion (°C) | 1083 |
| Température d'ébullition à 1atm (°C) | 2595 |
| Electronégativité | 1.9 |
| Potentiel normal M ⁿ⁺ /M (v) | 0.522/0.345 |
| Rayon atomique (°A) | 1.57 |
| Rayon ionique (°A) | 0.96/0.72 |
| Masse volumique à 20°C (g.cm ⁻³) | 8.96 |
| Energie de 1 ^{ere} ionisation | 178 |
| Energie de 2 ^{eme} ionisation | 646 |
| Energie de fusion | 13.05KJ/mol |
| Energie de vaporisation | 300.3KJ/mol |
| Volume molaire | 7.11.10 ⁻⁶ m ³ /mol |
| Pression de vapeur | 0.0505.Pa(1084. |
| Vitesse de son | 4°C) 3570 m/s(20°C) |

III.2. Chimie du cuivre

Le cuivre est situé au-dessus de l'hydrogène dans la série électromotrice. Il cède ses électrons plus difficilement que le fer, le zinc, l'étain et l'hydrogène, mais il est plus actif que l'argent, le mercure, ou l'or. C'est pourquoi une lame de fer plongée dans une solution de sulfate de cuivre se couvre aussitôt de cuivre (réaction 7), tandis qu'une lame d'argent ne subit aucun changement.



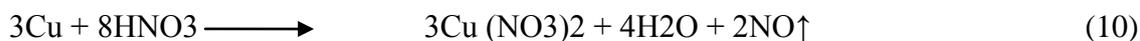
Le cuivre se recouvre d'une couche protectrice d'oxyde de cuivre (I) lorsqu'il est exposé à l'air. En présence d'air humide et de dioxyde de carbone, il se forme un dépôt verdâtre de carbonate et d'hydroxyde de cuivre par suite d'une réaction entre l'eau, le dioxyde de carbone et l'oxyde de cuivre, suivant la réaction 8.



A cause de la facilité avec laquelle le cuivre se recouvre d'une couche protectrice qui empêche la corrosion, on l'utilise pour couvrir les toitures, et dans la fabrication des tuyaux et des statues. Le cuivre se combine avec la plupart des éléments non métalliques, surtout à des températures élevées. A Chaud, il brûle dans une atmosphère de chlore pour former des vapeurs brunes de chlorure de cuivre(II) (réaction 9).



Le cuivre peut cependant réagir sur les acides qui sont des oxydants forts comme l'acide nitrique et l'acide sulfurique, suivant les réactions 9 et 10 [24].



III.2.1 Alliages de cuivre

Les alliages les plus connus du cuivre sont le bronze et le laiton. Ces mélanges sont plus durables que le cuivre pur. Le cuivre se lie facilement avec de nombreux métaux, et il existe une centaine d'alliages contenant le cuivre. Ces derniers présentent une résistance à la corrosion meilleure que le cuivre pur et sont très facile à mettre en forme. Ils sont en outre plus durs, mais en raison de leur résistance électrique supérieure, on ne les utilise pas pour des applications électriques. Les alliages de cuivre les plus importants sont les laitons, alliages

de cuivre et de zinc surtout employés pour fabriquer des ustensiles durables et esthétique, les bronze, alliages de cuivre et de l'étain utilisés en fonderie, et les cupronickels, contenant du cuivre et de nickel. Ces derniers sont résistants à la corrosion par l'eau de mer et sont surtout employé en génie maritime. On incorpore généralement d'autres métaux en très faible quantité dans les alliages de cuivre, afin d'obtenir certains propriétés spécifiques [25]. Les dérivés cuivreux sont facilement oxydés en dérivés cuivriques, souvent par simple exposition à l'air. L'oxyde cuivreux, de formule Cu_2O est utilisé pour colorer les verres en rouge rubis. L'oxyde cuivrique, de formule CuO_2 sert à colorer les verres en vert.

III.2.2. Toxicité

Le sulfate de cuivre étant un produit toxique, il doit être manipulé avec précaution. Il faut utiliser des gants, un masque et des lunettes de protection à chaque utilisation. C'est un produit nocif en cas d'ingestion. Irritant pour les yeux et la peau. Très toxique pour les organismes aquatiques.

Chapitre III: chimie des extractants

I. Introduction

Les amines sont des composés azotés qui dérivent formellement de l'ammoniaque NH_3 par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes carbonés. Le nombre n des atomes d'hydrogène liés à l'azote, définit la classe de l'amine. Leur découverte est due au chimiste allemand **Wurtz** en 1849.

II. Amines quaternaires

II.1. Propriétés des amines quaternaires

L'ion ammonium (de formule NH_4^+) est un ion polyatomique de charge électrique positive (c'est donc plus précisément un cation polyatomique). Il est obtenu par protonation de l'ammoniaque (NH_3) ; il est parfois présenté comme une molécule d'ammoniaque ionisée. Il est présent dans de nombreux produits nettoyants et désinfectants. Le cation ammonium quaternaire présente quatre groupes organiques liés à l'atome d'azote. Ils n'ont plus d'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote pouvant jouer le rôle de base, et sont donc chargés de manière permanente.

Ces cations, tels que le cation tétra-*n*-butylammonium, sont parfois utilisés pour remplacer les ions de sodium ou de potassium pour augmenter la solubilité d'un composé dans l'ensemble des solvants organiques. Pour cette raison, ils sont aussi utilisés comme catalyseurs de transfert de phase et extractant ou transporteur dans les expériences d'extraction et de purification .

II.2. Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase

Les ions ammonium quaternaires sont des *amphiphiles*. Ils comportent une partie apolaire et une partie ionique. Cette structure originale leur permet d'être solubles en milieu aqueux sous forme ionique (Q^+) et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liés (Q^+ , Y^-). Lorsqu'une réaction implique des espèces anioniques (X^-), l'une des difficultés est de disposer d'anions suffisamment réactifs dans la phase organique. Une solution à ce problème consiste à véhiculer les anions dans cette phase grâce à un contre-ion positif (M^+) qui partage son affinité entre la phase aqueuse et la phase organique. Ces ions transporteurs sont recyclés au fur et à mesure de la réaction, c'est pourquoi on parle de

catalyse par transfert de phase. Le schéma 4 ci-dessous résume les principaux équilibres dans le cas d'une réaction de substitution.

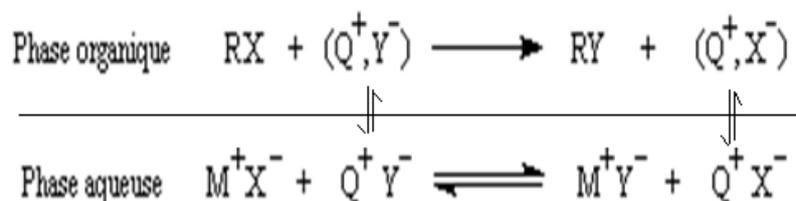


Schéma 2. Représentation d'une réaction par transfert de phase

III. Généralité sur l'extractant

Tout comme le solvant, c'est un composé qui a le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique.

Ses propriétés physiques, cependant, ne l'autorisent pas à former avec la phase aqueuse une seconde phase continue non miscible.

Les critères qui vérifient les caractéristiques d'un bon extractant sont :

- Relativement pas cher,
- Faible solubilité dans la phase aqueuse,
- Ne pas formé d'émulsions stables lors du mélange avec la phase aqueuse,
- Présente une grande stabilité surtout lors d'un recyclage en continu,
 - Dispose d'une grande capacité de chargement du métal,
 - Facile à purifier après l'extraction,
 - Ayant une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

III.1. Extractant Aliquat 336

III.1.1. Structure et propriétés physico-chimiques

a) Introduction

L'Aliquat336 est un produit commercial (catalyseur de Starks). Il est un mélange de C₈ (octyle) et C₁₀ (décyl), des chaînes en C₈ prédominante. Il s'agit d'un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et de réactif d'extraction de métaux [27].

L'Aliquat336 est une amine quaternaire insoluble dans l'eau, on l'obtient de la méthylation mixte de l'octylamine/tridécyle, qui est capable de former des sels solubles dans l'huile d'espèces anionique à pH neutre ou légèrement alcalin.

L'Aliquat 336 a été utilisé dans la récupération et la purification des métaux suivants: Cadmium, Cobalt, Fer, Molybdène, terres rares, Tungstène, l'uranium, vanadium et zinc. Aussi dans le traitement de déchets. Il a été aussi utilisé dans la purification de divers acides. L'Aliquat 336 extrait en premier les espèces cibles des solutions aqueuses, et doit ensuite être régénéré pour sa réutilisation [28,29].

b) Propriétés physico chimiques

Le chlorure de méthyl trioctyl ammonium est un liquide visqueux incolore. L'Aliquat336 est composé d'un gros cation organique associé à un ion chlorure comme montré par la figure 4. Le tableau 10 résume quelques propriétés physico-chimiques de l'Aliquat336.

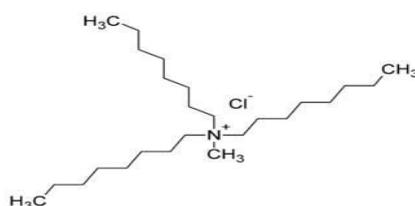


Figure 4. Structure du l'Aliquat336

Vu que la structure ammonium quaternaire possède une charge positive permanente, il peut former des sels avec des anions sur une gamme très large de pH. Pour cette raison l'Aliquat336 trouve des applications environnementales.

Tableau10. Propriétés physico-chimique de l'Aliquat336

| | |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| Formule chimique | C ₂₅ H ₅₄ NCl |
| Masse moléculaire | 404.16g/mol |
| Température d'ébullition | 225°C |
| Température de fusion | -20°C |
| Densité | 0,884 g/cm ³ |
| Viscosité | 1500 mPa.s |
| Point d'éclair | 132°C |
| Tension de surface | 28 |

III.1.2. Applications de l'Aliquat336

Utiliser en tant que liquide ionique (sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et souvent même inférieurs à la température ambiante.

-Activateur d'adhésion et assistant de la cuisson de surface.-Agent anti-statique: pour la fabrication des textiles et la menuiserie.

-Décoloration et désodorisation : pour les bouillons de fermentation.

- Il peut être utilisé comme tensioactif pour diminuer la tension superficielle ou d'agent d'émulsion dans certains procédés de séparation [30].



Chapitre IV: Technique d'analyse

1. Introduction

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques classiques (volumétriques et gravimétriques) et/ou par des méthodes instrumentales (méthodes spectroscopiques,etc.).

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible [31].

Les plus utilisées actuellement sont: spectrophométrie d'absorption UV/Visible, spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP), spectrométrie de masse (SM), spectrophotométries d'absorption atomique à flamme (SAA) et électrothermique (SAAE), ... [32].

3. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

3.1. Théories et applications

La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV (185-400nm), visible (400-800nm) et très proche IR (800-1100nm) (Voir figure2). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm.

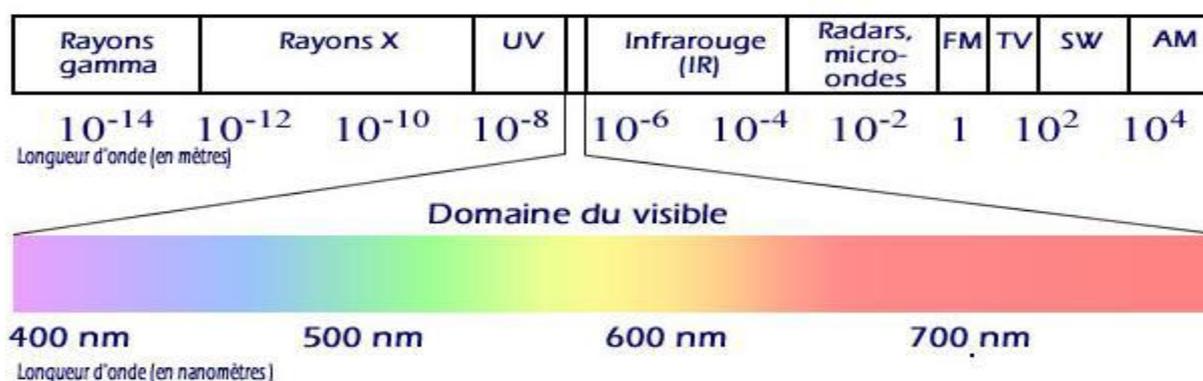


Figure 2: Le spectre électromagnétique

3.2. Linéarité de Beer-Lambert

De nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d'absorption ont commencé à se développer depuis une dizaine d'année, et subissent aujourd'hui un regain d'intérêt grâce aux riches possibilités qu'elles offrent. Elles sont basées sur une loi toute simple appelée loi de Beer-Lambert qui lie linéairement le taux d'absorption à la concentration de l'espèce absorbante. Cependant, cette linéarité est conditionnée en pratique par la résolution du spectromètre ainsi que par le produit de la concentration par la longueur d'absorption. L'écart par rapport à certaines valeurs de ces deux paramètres conduit à la déviation de la loi d'absorption par rapport à sa linéarité [33].

Si un faisceau de photon d'intensité initiale I_0 traverse une cuve de longueur L (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration C (mol.L^{-1}), l'intensité I une fois la cuve traversée aura comme relation [33]:

$$I = I_0 e^{(-\epsilon LC)} \quad (13)$$

ϵ est appelé le coefficient molaire d'absorption molaire ou le coefficient d'extraction molaire ($\text{cm}^1 \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$).

L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmittance (T), souvent exprimée en pourcentage est définie comme suite:

$$T = I/I_0 \quad (14)$$

C'est la grandeur que l'on retrouve en ordonnée des spectres IR.

On rencontre aussi l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV-visible, définie par:

$$A = \ln(I_0/I) = -\ln T \quad (15)$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme:

$$A = \epsilon .L.C \quad (16)$$

Où A est l'extinction, l'absorbance ou densité optique. C'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données, dépend de la nature du corps absorbant, de la longueur d'onde, de la température et indépendant du solvant. C est la concentration de l'analyte exprimée en mol.L⁻¹.

- Si ϵ et L sont donnés, l'absorbance est en principe proportionnelle à la concentration. Deux facteurs peuvent modifier cette proportionnalité: la concentration et la sensibilité du détecteur,
- Si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voire soluté-soluté,
- La loi n'est vérifiée que dans un domaine limité de l'absorbance, entre 0 et 1,
- utilisée pour de nombreux dosages d'espèces chimiques colorés. Pour des composés incolores, il est parfois possible de préparer des complexes colorés.

A une longueur d'onde donnée, et en faisant la mesure avec des cuves de même épaisseur (L), on aura une proportionnalité entre l'absorbance mesurée et la concentration du corps absorbant.

La loi de Beer- Lambert n'est vérifiée rigoureusement que sous les conditions suivantes:

- La lumière utilisée doit être monochromatique,
- La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),
- Solutions sans troubles et non fluorescentes,
- La dilution ne déplace pas l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe et sa réaction est réversible),

- L'analyse est déterminée par comparaison à une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement.

On choisira toujours la longueur d'onde qui correspond à une absorption maximale. Tous les corps en solution absorbent la lumière, aussi bien que le verre des cuves. Il est donc nécessaire de déterminer cette absorption parasite par un essai à blanc dans lequel on mesure l'absorption d'une solution contenant tous les constituants sauf le corps à analyser. Les conditions d'analyse doivent être les mêmes (température, pH, manipulateur,.....).

a). Spectrophotomètres UV-Visible à double faisceau

Les spectrophotomètres à double faisceau (Figure. 03), avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases, sont les plus répandus [34]. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement.

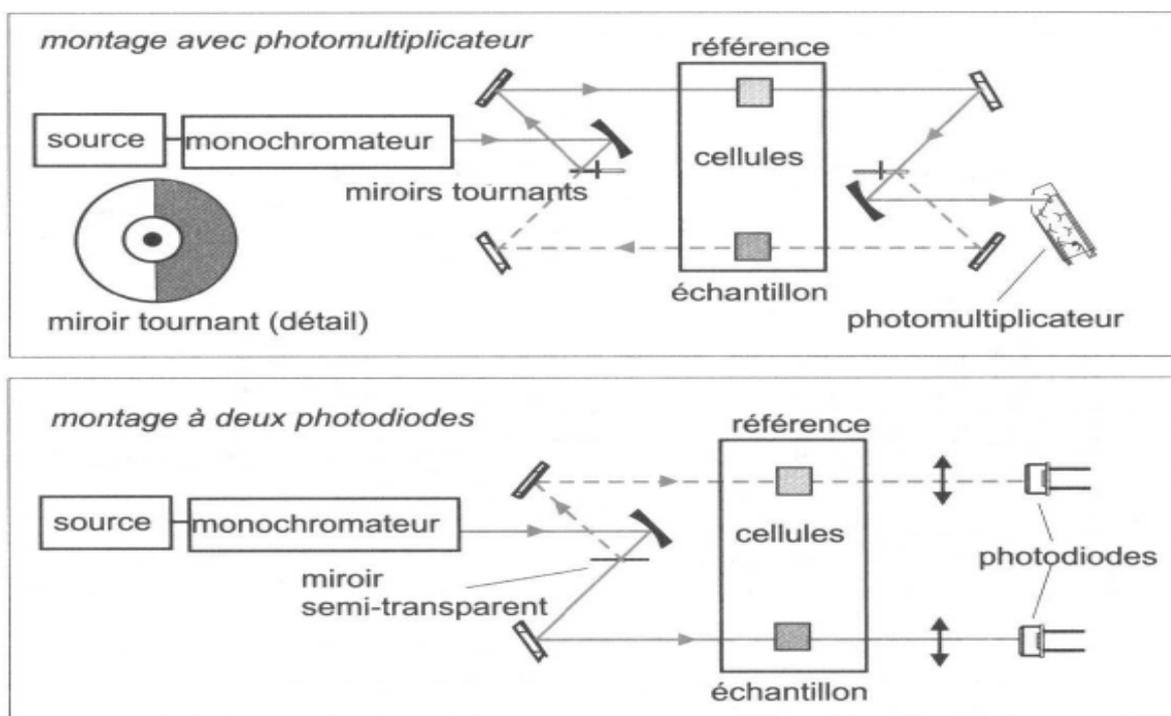


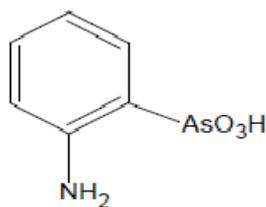
Figure 03: Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau

II. Dosage spectrophotométriques UV-Visible par compléxométrie

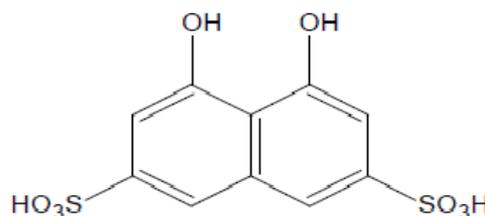
II.1. Introduction

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arséneux- AsO_3H_2 . Alors, l'Arsenazo a été synthétisé, pour la première fois en 1941 [35]. Plusieurs analogues de l'Arsenazo ont été synthétisés tels que : l'Arsenazo (II) qui est une double molécule d'arsenazo [36], l'Arsenazo (III) qui est un complexe

bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3 o-aminophenylarsonique [37]. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par spectrophotométrie UV-Visible.



Acide 3 o-aminophenylarsonique



Acide Chromotrope

II.2. Propriétés de l'Arsenazo (III)

L'Arsenazo III est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique (voir fig.3.). Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et de réduction forts (Na, S, O, Ti (III)) attaquent le réactif ; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exempt d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur des solutions aqueuses d'Arsenazo III dépend du pH de milieu. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique 4 à 10N et qui est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A $\text{pH} = 5$ et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.



Figure3. Structure développée du complexant PAR

II.2.1. Réactions de l'Arsenazo III

La réaction de l'Arsenazo III avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau 3). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1 µg/ml de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5 µg/ml ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum.

Tableau3:Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III [38]

| Elément | Condition de détermination | Couleur de complexe | Eléments empêchant la détermination |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| Réactif a blanc | HCl 4-10N | Rosâtre-cramoisie | Zr ¹ |
| Th | HCl 0,01-10N | Vert | Th ¹ |
| U(IV) | HCl 0,05-10N | Vert | Th |
| Zr | HCl 0,2-10N | Vert | Tr. Terres rares |
| UO ₂ ²⁺ | pH=1-4 | Vert | Th, Zr, U, Ca, Cu, |
| Sc | pH=1-4 | Violet | Th, Zr, U, Ca, Cu, |
| Y ,La et lanthanides | pH=3-4 | Vert | Plusieurs éléments |
| Bi | pH=1,5-4,5 | Violet-bleu | Plusieurs éléments |
| Pb | pH=4-5 | Bleu | Plusieurs éléments |
| Fe(III) | pH=1,5-3 | Lilas-bleu | Plusieurs éléments |
| Cu | pH=4-5 | Bleu | Plusieurs éléments |
| Ba | pH=4,5-5 | Violet-bleu | Plusieurs éléments |

Chapitre V: Partie expérimentale

I-Réactifs

Le long de notre travail plusieurs réactifs et solvants chimiques sont utilisés. L'extractant ; Aliquat336 a été fourni par Fluka. Les produits suivants : nitrate de cuivre(II), nitrate de plomb(II) ont été fournis par Aldrich. L'Arsenazo a été fournis par fluka alors que le chlorure de sodium et l'acide chlorhydrique ont été fournis par Merck.

II- Appareils et instruments analytiques

L'agitation a été assurée par un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type HAIER. Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre utilisant une électrode combinée type Consort C831. Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type KERN ABS. Un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type Lambda 80 SPECORD®210plus, d'adsorption atomique à flamme a été utilisé pour le dosage des métaux.

III. Protocole et dosage

III.1. Préparation des solutions

a) Cas du plomb(II)

On commence par la préparation des solutions nécessaires au dosage des ions de Pb^{2+} par d'arsenazo(III). Pour cela, on introduit dans une fiole jaugée de 100 ml, 0,079 g d'arsenazo(III) et on complète par de l'eau distillée afin d'obtenir une concentration de 10^{-3} mol. L^{-1} . Ensuite on prépare une solution aqueuse de plomb(II) à 10^{-2} mol. L^{-1} . Pour cela, une quantité 0,1655 g de nitrate de plomb a été prise dans la préparation de 100 millilitres de solution métallique. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

b) Cas du cuivre(II)

La solution d'Arsenazo préparée antérieurement a été utilisée pour le dosage des ions cuivriques. Ensuite on prépare une solution aqueuse de cuivre(II) à 10^{-2} mol. L^{-1} . Pour cela, une quantité 0,0938g de nitrate de cuivre a été prise dans la préparation de 100 millilitres de solution métallique. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

III.2. Dosage des ions de Pb^{2+} et de Cu^{2+} par UV-Visible au moyen d'Arsenazo(III)

Le dosage des ions de $Pb(II)$ et de $Cu(II)$ est effectué au moyen de l'indicateur Arsenazo(III). Alors que la quantification des ions métalliques est obtenue par la technique de spectrophotométrie d'absorption Visible. Les absorbances des complexe Arsenazo(III)- métal ont été suivie à des longueurs d'onde correspondantes. Des prélèvements de 100 μL de la solution métallique sont amenés au dosage spectrophotométrique tout en lui ajoutant 2 ml d'eau distillée et 100 μL de la solution d'arsenazo (III).

Remarques:

- Avant le commencement du dosage, la ligne de base de l'appareil est corrigée en utilisant l'eau distillée ainsi que la solution d'Arsenazo(III) pour les cuvettes de référence et de travail, cas les deux cas.

- Dosage des ions métalliques a été réalisé pour les solutions d'alimentation.

IV- Procédure d'extraction

IV.1. Montage utilisé

Les expériences d'extraction liquide-liquide des cations métalliques ont été réalisées en système batch. Le mélange intime de la phase en métal à extraire et la phase organique extractante contenant le transporteur, a été réalisé dans des béchers fermés, sous agitation mécanique (voir le schéma ci-dessous).

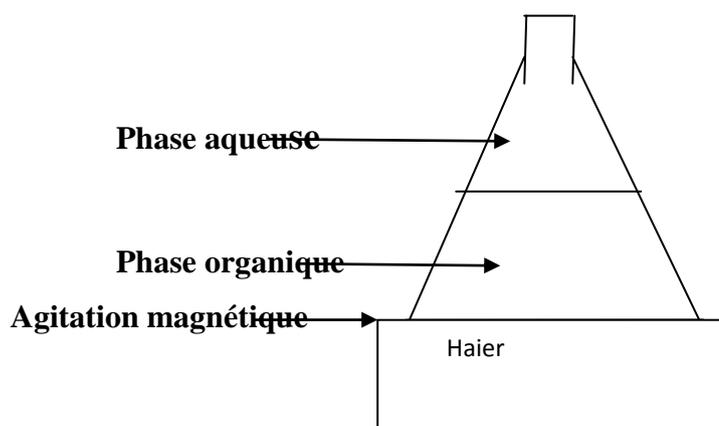


Figure 4. montage d'extraction liquide-liquide

IV.2 Réalisations des extractions

Un volume de dix millilitres de la solution métallique est mis en contact avec le même volume de la solution extractante (Extractant : Aliquat 336) pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Et ce, sous des conditions fixes de : pH initial, température de travail et la vitesse d'agitation. A la fin de la réaction d'extraction, les deux phases sont séparées par simple décantation et la teneur en métal dans la phase aqueuse est analysée par spectrophotométrie UV-Visible. Le procédé d'extraction est schématisé dans la figure 08.

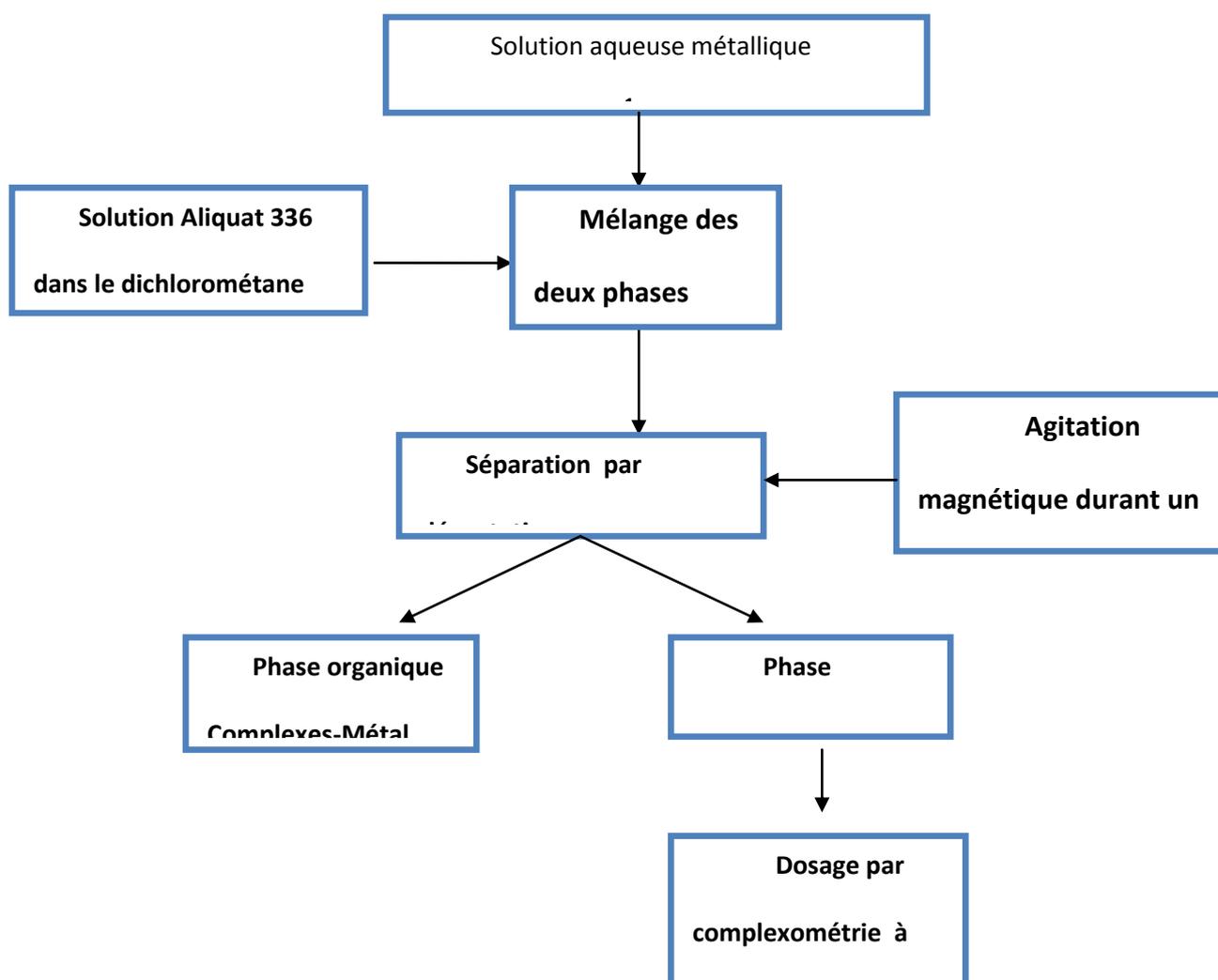


Figure 5: Procédé d'extraction liquide – liquide des métaux

IV.3. Réponse analytique.

Le rendement d'extraction d'ion métallique (Eq.17.) est pris comme réponse analytique afin d'évaluer notre étude.

$$\text{Rendement} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (17)$$

V. Etude paramétrique de l'extraction des métaux de Pb(II) et Cu(II), chacun pris séparément

V.1. Cinétique d'extraction d'ion métallique

L'influence du temps d'équilibre sur l'extraction d'ions métalliques est étudié sous les conditions suivantes : [Aliquat336]= $1,2 \cdot 10^{-3}$. Les concentrations initiales en Cu(II) et Pb(II) sont prises égales à $2 \cdot 10^{-3}$ M. Des prélèvements de la solution d'alimentation sont effectués à différents temps.

V.2. Effet de l'ajout du sel

L'influence de l'ajout du sel de chlorure de sodium sur l'extraction des ions métalliques par l'Aliquat 336, a été étudiée. Pour cela, différentes quantités du sel de sodium ont été ajoutées à la phase d'alimentation (phase métallique). Alors, les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus.

V.3. Effet de l'ajout d'acide

L'effet d'ajout d'acide chlorhydrique sur l'extraction des ions métalliques par l'Aliquat 336, a été étudié. Pour cela, différents volumes d'acide chlorhydrique à 5,8M ont été ajoutés à la phase d'alimentation (phase métallique). Alors, les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus.

V.4. Effet de rapport molaire Q

Les expériences de l'effet du rapport molaire « Q » sur l'extraction des ions métalliques ont été réalisées en variant la quantité de l'extractant (Aliquat336) dans la phase organique. Alors le nombre de moles du métal, dans la phase d'alimentation, était fixe. Le temps d'équilibre était de 40 min. Les autres conditions d'extraction ont été maintenues.

V.5. Effet de la concentration de la phase d'alimentation

L'étude consiste à faire varier la concentration de la solution métallique tout en maintenant les autres conditions optimisées précédemment.

VI. Etude de la séparation sélective du Pb(II) et du Cu(II)

L'étude de l'extraction sélective du Pb(II) et du Cu(II), est réalisée à partir des mélanges synthétiques de leurs sels correspondants. Dans cette étape on a préparé des mélanges à des proportions différentes en plomb(II) et cuivre(II). Les expériences d'extraction ont été effectuées dans les conditions d'extraction optimisées précédemment, pour chaque métal pris séparément. Dans cette étude absorption atomique a été utilisée.

Chapitre VI: Résultats et Discussions

I- Etude de la prédominance des espèces métalliques (Pb^{2+})

Le plomb se présente sous sa forme libre (Pb^{2+}) dans les milieux aqueux légèrement acides, voire neutre ($\text{pH}=7,6$). Il peut aller même jusqu'au pH égal 7,45, tout dépend de la concentration de l'ion métallique et la nature du contre ion dont le plomb est associé [38]. Au-de là de ce pH , il se forme le complexe d'hydroxyde de plomb hydrosoluble. A pH supérieur à 10, le plomb (II) se précipite. On présente les intervalles de prédominance des espèces de plomb en fonction du pH (voir schéma 3).

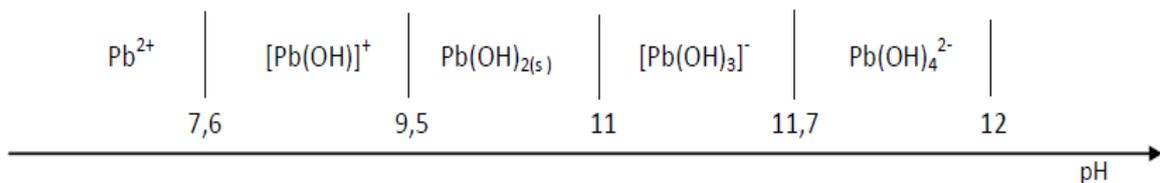


Schéma 3. Formes d'espèces de plomb (II) en fonction du pH

Les résultats de l'étude de la prédominance des espèces du plomb (II), présentavec les nitrates comme contre-ions, en fonction du pH sont comparés avec ceux établis par des logiciels semi-empiriques ChEAQs Pro.3 (Chemical Equilibria in Aquatic Systems, 2013) et MEDUSA_32.2009. Les résultats de simulation de la prédominance des espèces du Pb(II) en utilisant ChEAQ Sont donnés dans les figures 6a, 7a et 8a .Ceux en utilisant MEDUSA sont donnés dans les figures 6b, 7b et 8b. L'étude est faite à différentes concentrations en ions de Pb(II) .

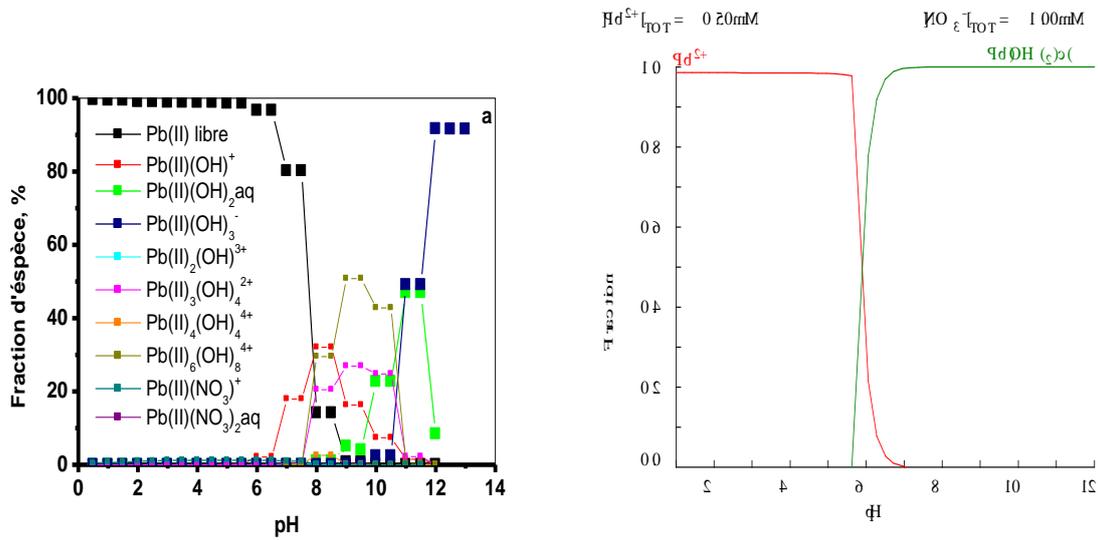


Figure 6. Fraction d'espèces du Pb(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA. [Pb(II)] = $0,5 \cdot 10^{-3}$ M

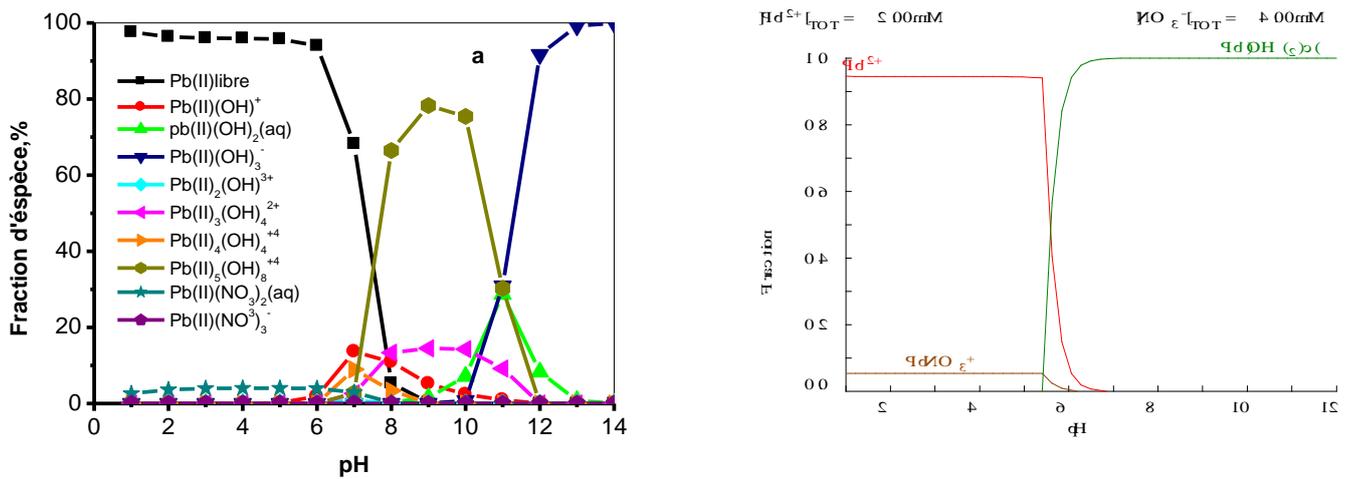


Figure 7. Fraction d'espèces du Pb(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA.

[Pb(II)] = $2 \cdot 10^{-3}$ M

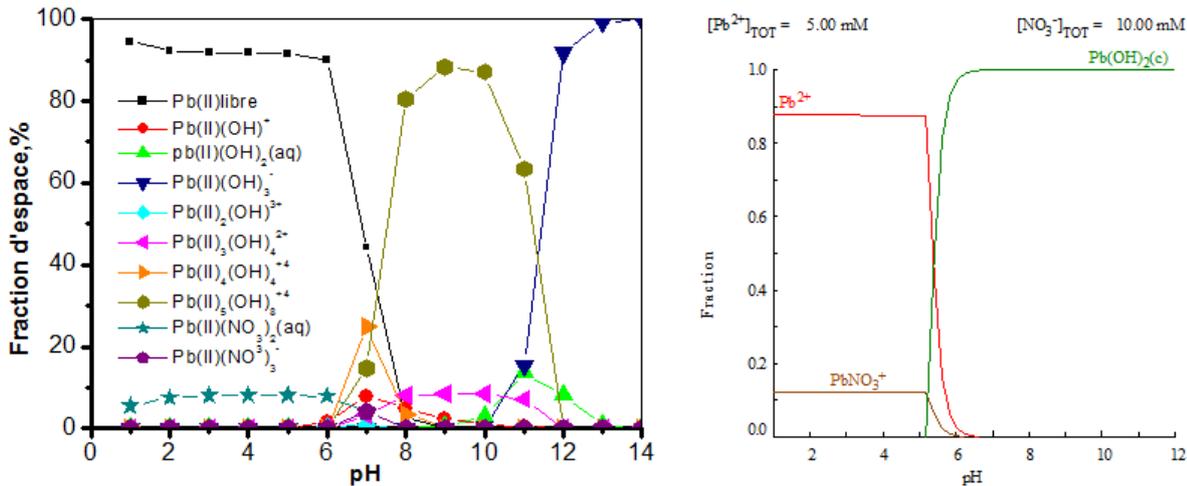


Figure 8. Fraction d'espèces du Pb(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA.

$$[\text{Pb(II)}]=5.10^{-3}\text{M}$$

D'après le logiciel ChEAQS l'espèce majoritaire est le Pb(II). Il est présent à 99,54% à partir d'une solution de nitrate de plomb(II) de concentration égale à $0,5.10^{-3}\text{M}$, à pH=5,5. Dans les mêmes conditions du pH, la fraction du Pb(II) diminue à 94,67% en augmentant la concentration à 5.10^{-3}M .

On conclue alors, que la fraction du Pb(II) libre est inversement proportionnelle à la concentration initiale de nitrate de plomb et ce dans les mêmes conditions du pH. Autrement, la fraction de Pb(II) libre disparaît complètement à un pH basique (pH=10), donnant lieu à des phénomènes de précipitation. Le logiciel ChEAQS relève la présence de d'autres espèces du Pb(II). Le complexe $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$ apparaît à des pH compris entre 7,5 et 11. Il devient majoritaire en augmentant la concentration initiale du nitrate de plomb(II). Le logiciel ChEAQS n'indique pas la présence du complexe $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ par contre il montre l'apparition de d'autres complexes nitrés et d'hydroxylés.

Le même phénomène est observé avec le logiciel MEDUSA d'où l'espèce majoritaire est le Pb(II). Il est présent à 99% jusqu'à pH égal à 5,5. La fraction du Pb(II) libre diminue (88%), au même pH, qu'on augmente la concentration du Pb(II) à 5.10^{-3}M . Le complexe $\text{Pb}(\text{NO}_3)^+$ apparaît lorsqu'on augmente la concentration de 0.5 à 2.10^{-3}M en nitrate de plomb. Il est présent à 12 % à des pH compris entre 0 et 6, à la concentration de 5.10^{-3}M . Ceci a influencé la quantité du Pb(II) libre. On constate au-delà du pH=6, les ions Pb(II) précipitent sous forme de $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

En général, les résultats des deux simulateurs sont en accord avec la théorie où le Pb(II) libre est à 100 % jusqu'à pH= 6,6 et le complexe Pb(OH)₂ commence à se déposer au même pH (voir schéma 6) [39].

II-Etude de la prédominance des espèces métalliques (Cu²⁺)

La même étude de simulation est faite pour le cuivre (II) à partir de sel du nitrate cuivrique. L'étude de la prédominance des espèces du Cu(II) est faite en variant la concentration du cuivre(II). Les résultats de logiciel ChEAQS sont donnés dans les figures 9a, 10a et 11a. Alors ceux de logiciel MEDUSA sont donnés dans les figures 9b, 10b et 11b.

La recherche bibliographique sur la prédominance du Cu(II) en fonction du pH (Schéma 8) a montré la présence totale du Cu(II) libre jusqu'à pH égal à 6. Au-delà de ce dernier le cuivre se précipite sous forme de Cu(OH)₂ [40].

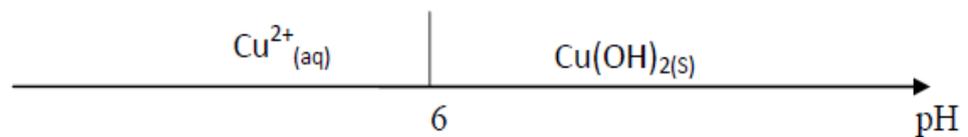


Schéma 4. Formes d'espèces de cuivre en fonction du pH

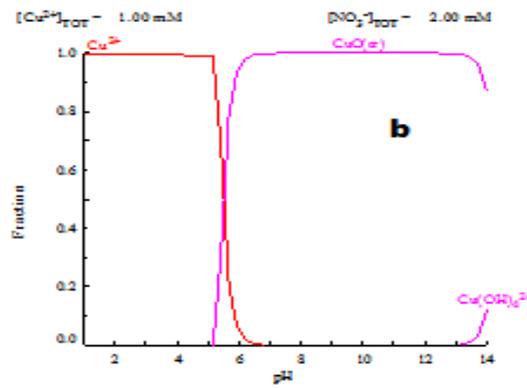
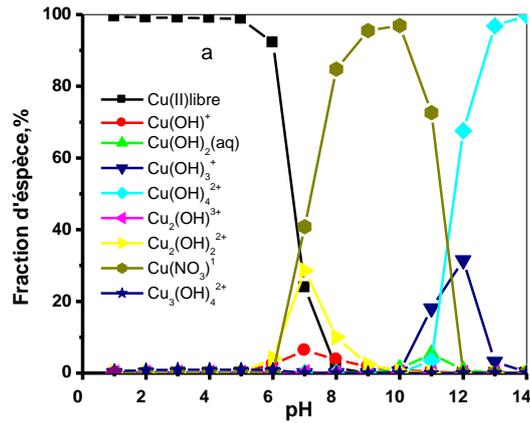


Figure 10. Fraction d'espèces du Cu(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA $[\text{Cu(II)}]=10^{-3}\text{M}$

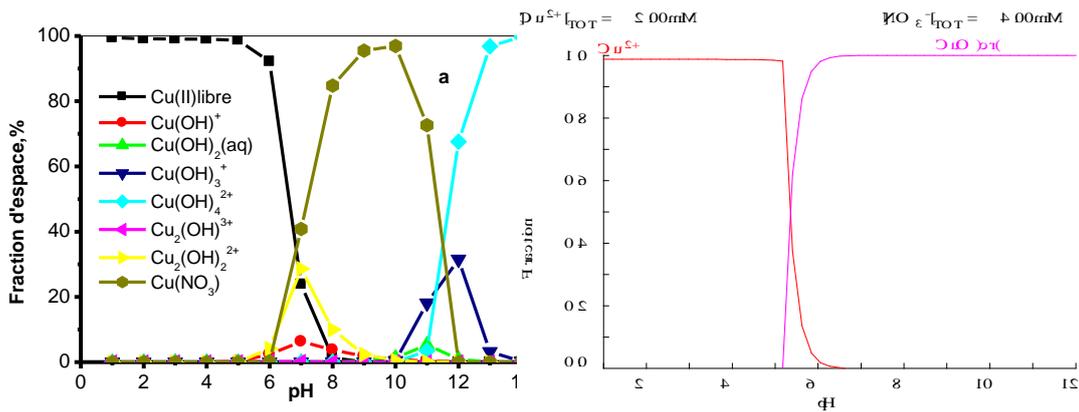


Figure 9. Fraction d'espèces du Cu(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA $[\text{Cu(II)}]=2.10^{-3}\text{M}$

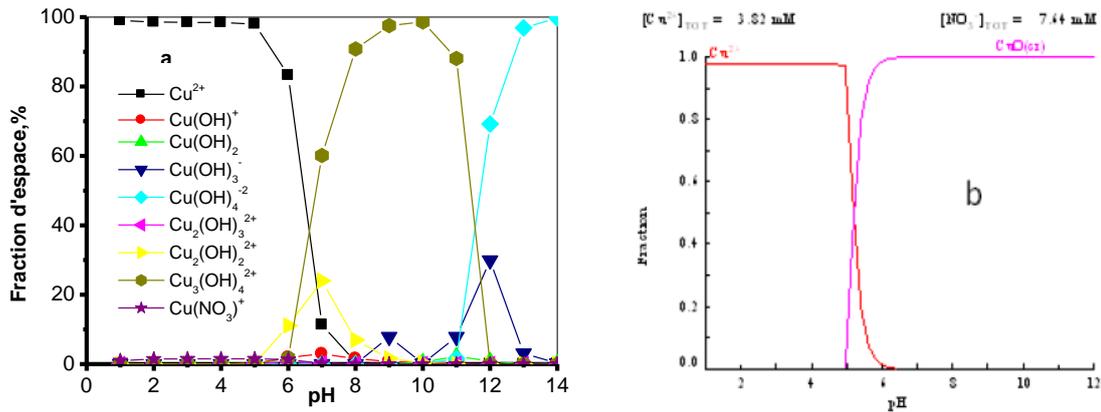


Figure 11. Fraction d'espèces du Cu(II) en fonction du pH, donnée par ChEAQS et MEDUSA. $[Cu(II)] = 3,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

Suivant le logiciel ChEAQS le Cu(II) libre est présent majoritairement dans des pH entre 0 et 6. Il est de 99,03% dans d'une solution du nitrate de cuivre (II) de concentration égale à 10^{-3} M (pH=4,5). Cette fraction change peu lorsqu'on augmente la concentration du nitrate de Cu(II) à $3,82 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Le logiciel ChEAQS relève la présence de d'autres espèces du Cu(II). Le complexe $Cu_2(OH)_2^{2+}$ apparaît à des pH compris entre 5 et 10. Il est de 98,05% à pH=8 et en présence $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en nitrate de cuivre(II). Puis il diminue à 25,36% lorsqu'on augmente la concentration à $3,82 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (pH=7). Le complexe nitré $Cu(NO_3)^+$ est présent majoritairement entre les pH 6 et 12 (98,46%, à pH=10). Donc les contre-ions nitrate emportent sur les ions hydroxyles. Ce phénomène n'a pas été observé dans le cas de la prédominance du plomb (II). L'étude avec le logiciel ChEAQS a dévoilé plus de complexes qui ont tendance à se former par rapport à la littérature.

Avec le logiciel MEDUSA, les résultats montrent aussi que l'espèce de Cu(II) libre est majoritaire dans des pH compris entre 0 et 5,5. Il est présent à 99% dans une solution de 10^{-3} M en nitrate de cuivre. Cette fraction diminue légèrement (98%) qu'on augmente la concentration à $3,82 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Donc, ce résultat est semblable à celui obtenu par ChEAQS pour le Cu(II). Aussi, MEDUSA prévoit le dépôt d'oxyde de cuivre(II) à des pH supérieurs à 5.

Les résultats des deux simulateurs sont en accords avec la théorie où le Cu(II) libre est à 100% jusqu'à pH= 6 (voir schéma 6) [41].

III-Optimisation de dosage du Pb(II) et par complexométrie-visible

L'Arsenazo III est un complexant très connu. Il est généralement utilisé dans le dosage spectrophotométrique de plusieurs ions métalliques [43]. L'Arsenazo(III) forme des complexes stables avec les ions de Pb(II) (stœchiométrie 1/2) et de Cu(II) (stœchiométrie 1/2), à pH neutre. Ces complexes absorbent à des longueurs d'onde caractéristique de 660 nm et 610 nm respectivement pour le plomb (voir figure 12 a) et le cuivre (voir figure 12 b).

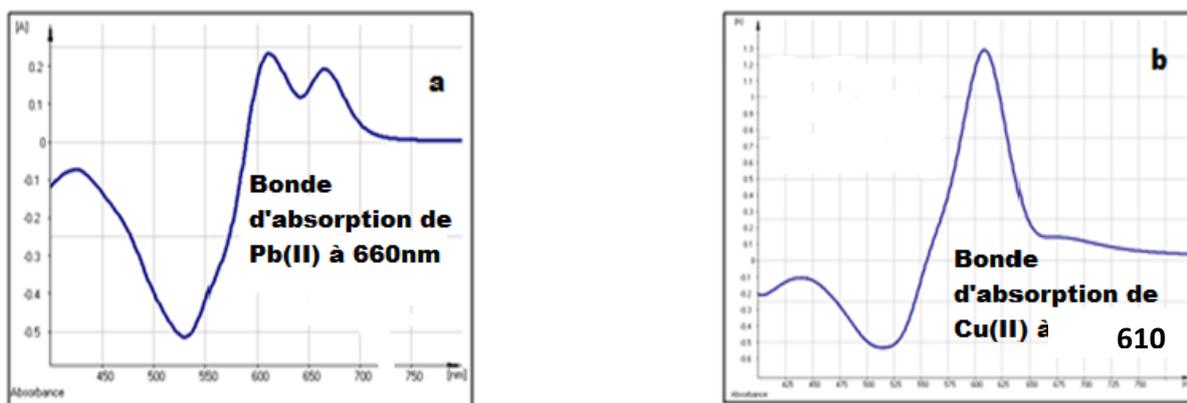


Figure 12. Bande d'absorption visible des ions de Pb^{2+} et de Cu^{2+}

IV-Courbes d'étalonnages de dosage du Pb(II) et du Cu(II) par Visible

Différentes concentrations en plomb(II) et en cuivre(II) ont été utilisées pour tracer les courbes d'étalonnages correspondantes (figure 13a et 13b). La quantification des deux métaux est faite par la technique de spectrophotométrie d'absorption Visible, et ce au moyen d'un dosage par complexométrie en utilisant l'Arsenazo (III). La loi de Beer-Lambert est vérifiée dans l'intervalle des concentrations étudiées.

L'expérience montre que les absorbances du Cu(II) et du Pb(II) ne sont pas de même ordre de grandeur (voir figure 13). Les valeurs des absorbances du Cu(II) sont nettement meilleures par rapport à celles du Pb(II). Ceci est dû à l'adsorption du complexe métallique mis en dosage par le visible.

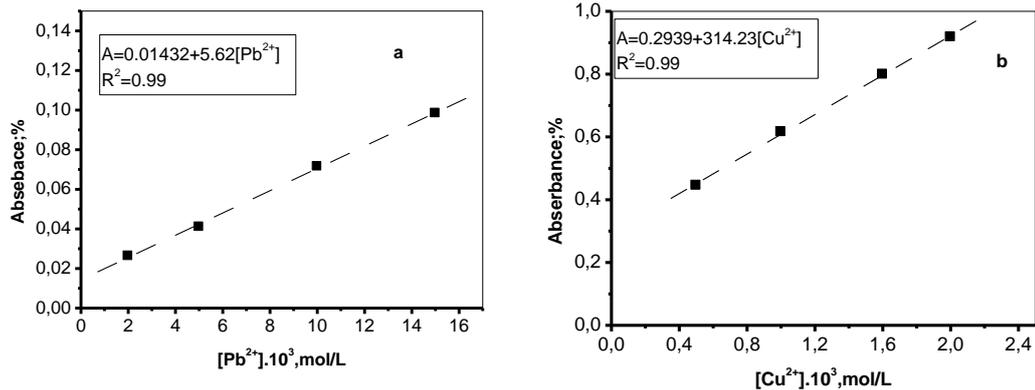


Figure 13. Courbes d'étalonnages de Pb^{2+} et de Cu^{2+}

V. Etude paramétrique d'extraction de chaque métal pris séparément

V.1. Cinétique d'extraction des ions Pb(II) et Cu(II)

Les résultats des expériences de l'effet du temps de contact sur l'extraction du Pb(II) et du Cu(II), par l'Aliquat336, chacun pris séparément, sont donnés dans la figure 14. Les expériences d'extractions ont été effectuées avec un rapport molaire (Ligand/métal) égal à 0,4 pour les ions de Pb(II) et de Cu(II).

On remarque que les rendements d'extraction des ions métalliques par l'Aliquat336 augmentent avec le temps de contact. Ils atteignent 17,1% à 15 min et 37,5% à 5 min respectivement pour les ions du Pb(II) et du Cu(II). Donc, quarante minutes d'extraction vont être considérées par la suite de notre travail pour pallier les problèmes des concentrations.

D'après la figure 14, on remarque qu'on obtiendra plus que la moitié du rendement d'extraction du Cu(II) seulement au bout de 40 secondes. Alors que, le calcul de $t_{1/2}$ (temps de demi-réaction) donnera à peu près la moitié du rendement d'extraction, dans le cas d'extraction du Pb(II). En comparant entre les deux métaux, l'extraction du Cu(II) est plus rapide que celle du Pb(II). Ceci est peut-être dû à la constante de vitesse de l'ion cuivrique qui est plus importante, vu que l'ion cuivrique est moins volumineux de celui du plomb.

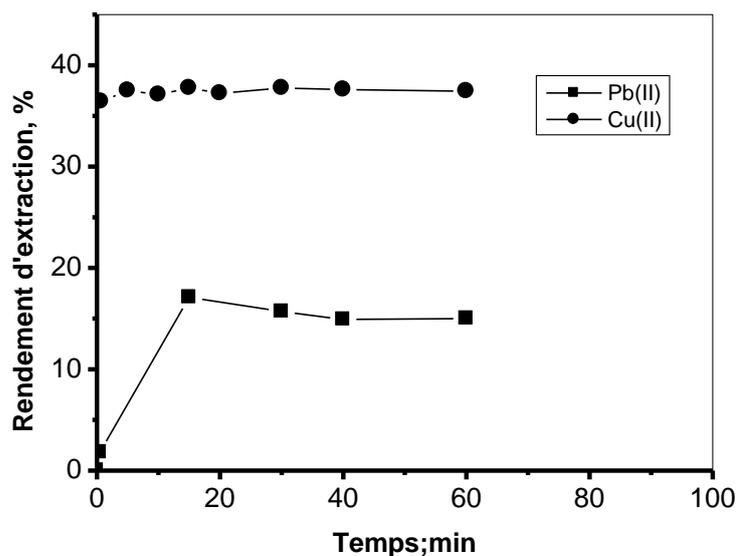


Figure 14 : Evolution du rendement d'extraction de Pb^{2+} et Cu^{2+} en fonction du temps.

V.2. Effet du sel

L'effet de l'ajout du sel à la phase métallique est étudié en fonction de différentes quantités en chlorure de sodium. De la figure 15, on remarque que le rendement d'extraction du $Pb(II)$ par l'amine quaternaire (Aliquat336) augmente en augmentant la quantité du sel de sodium à la phase d'alimentation. Il atteint 39,81% pour une quantité de 0,024g de sel (0,04M), ajouté à la solution aqueuse métallique. Et ce, contrairement à l'extraction des ions cuivriques où le rendement d'extraction diminue avec l'ajout du sel de sodium. Ici, on peut apporter l'hypothèse que la quantité en ions chlorures augmente ce qui avantage la dés-extraction des ions de $Cu(II)$, suivant le mécanisme donné par l'équation 1.



Alors dans le cas d'extraction des ions de Pb par l'Aliquat336, le phénomène rencontré est peut être expliqué par le fait de l'augmentation de la force ionique dans la solution aqueuse du plomb (voir le mécanisme donné par l'équation 2).



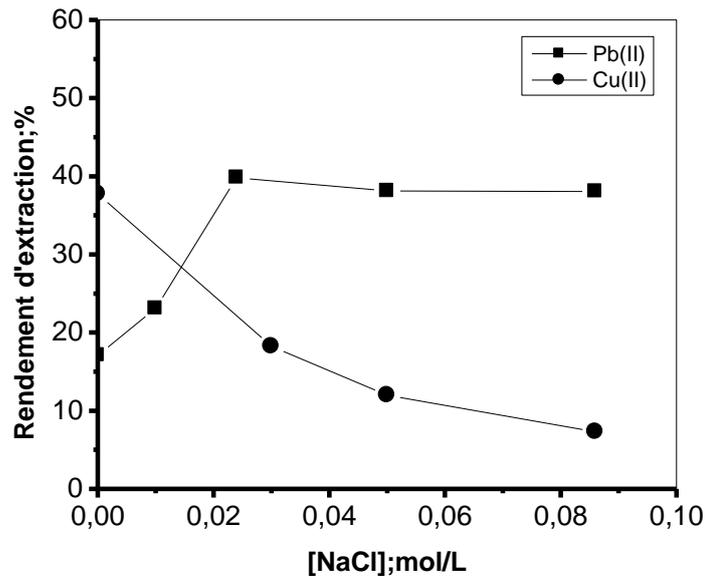


Figure 15: Evolution du rendement d'extraction des ions métalliques en fonction du sel ajouté.

V.3.Effet de l'acidité

L'effet de l'ajout d'acide à la phase métallique est étudié en fonction de différentes quantités en acide chlorhydrique, à 5,8M. Notons que, l'extraction des ions du Pb(II) a été faite en présence de 0,04 M de chlorure de sodium. D'après la figure 16, les rendements d'extraction des ions de Pb(II) et Cu(II) diminuent en augmentant l'acidité de leurs phases d'alimentation. Ceci est en désaccord avec l'étude de simulation avec les deux logiciels où ils prévoient que les quantités des ions métalliques libres augmentent en diminuant le pH. Ceci donnera plus de possibilité à former des complexes métalliques hydrosolubles, susceptibles d'être extraits par l'Aliquat336. Mais ce résultat est peut être attribué aux propriétés physico-chimiques de l'Aliquat336. Car la théorie montre que l'Aliquat336 peut être affecté par les ions hydroniums en perturbant la paire d'ion de l'amine quaternaire.

Donc les rendements d'extraction seront ceux obtenus des résultats précédents. Alors, les ions de Pb(II) et Cu(II) sont extraits respectivement à 39,81 et 37,76%.

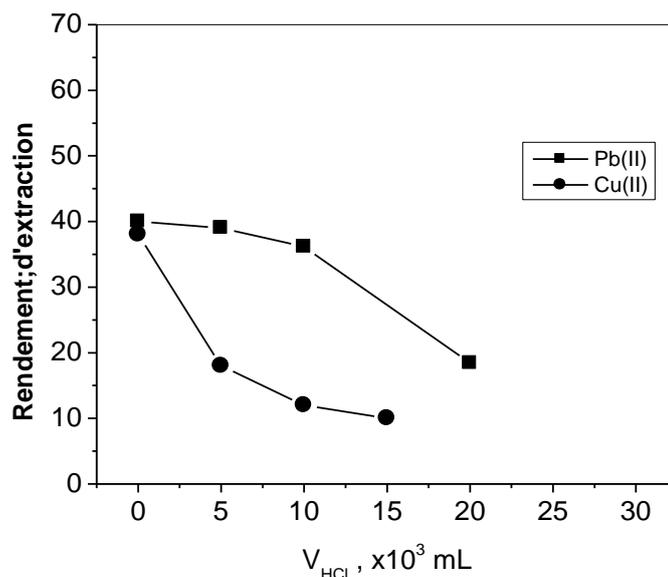


Figure 16: Evolution du rendement d'extraction des ions métalliques en fonction de l'acidité de la phase aqueuse.

V.4. Effet du rapport molaire Q

On rappelle que dans cette étude la quantité du métal mis en jeu dans l'extraction est fixe. Tandis que la quantité de l'Aliquat336 varie. En effet, le choix d'un transporteur est un critère déterminant dans l'extraction liquide-liquide. Le transporteur ou l'extractant doit former un complexe avec le métal soluble dans la phase organique et insoluble dans la phase externe (alimentation) [42].

Les résultats sont donnés dans la figure 17. Celle-ci montre que les rendements d'extraction du Pb(II) et du Cu(II) augmentent avec la concentration en Aliquat336. En effet, 63,7% des ions du Pb(II) sont extraits à $Q=1$ d'où la concentration de l'Aliquat336 est égale à $8.10^{-2}M$. De la même figure, on observe qu'on peut extraire les ions cuivrique à 73,59% à un rapport molaire égal à 2 ($[Aliquat336]=1,6.10^{-2}M$). Au-delà des quantités requises en Aliquat336, les rendements d'extraction des ions métalliques deviennent constants.

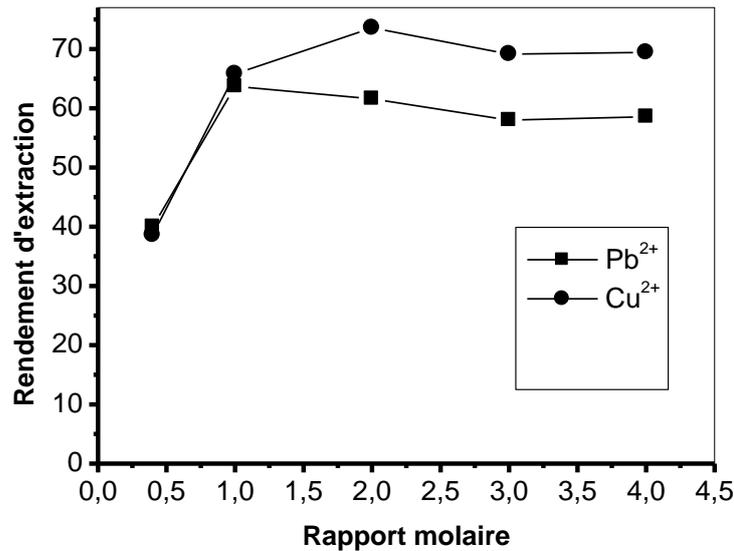


Figure 17: Evolution du rendement d'extraction de métal en fonction du rapport molaire (Ligand/métal)

V.5.Effet de la concentration de plomb(II) et cuivre(II)

La variation de la concentration des ions métalliques influe sur la force motrice de transport, et par conséquent sur le rendement d'extraction [43]. Les expériences d'extraction ont été faites à partir des rapports molaires de 1 et 2 respectivement pour le Pb(II) et le Cu(II). L'influence de la concentration initiale de la phase d'alimentation sur l'extraction du Pb(II) et du Cu(II) par l'Aliquat336, est donnée par la figure 15. Celle-ci montre que les rendements d'extraction des ions métalliques diminuent en augmentant la concentration initiale du métal, dans la phase d'alimentation. Ceci est dû à la saturation de l'interface d'extraction. Donc les rendements d'extraction maximums des ions de Cu(II) et Pb(II) sont respectivement égaux à 73,59 et 63,7%, obtenus à une concentration initiale de $2 \cdot 10^{-3}$ M pour chacun des deux métaux.

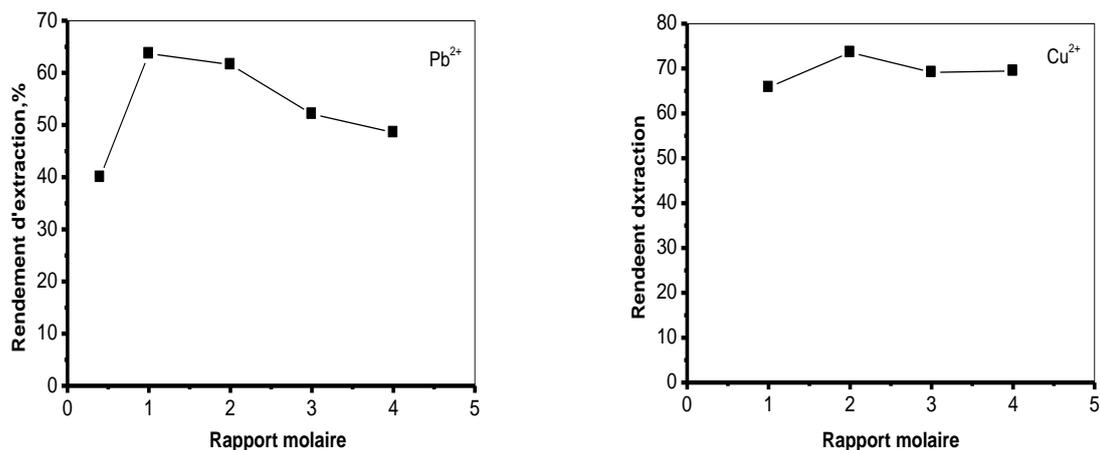


Figure 18: Evolution du rendement d'extraction du Pb(II) et du Cu(II) en fonction de leurs concentrations initiales.

VI. Récapitulatif des résultats d'extraction des ions métalliques

Les résultats des expériences effectués sur l'extraction des ions métalliques de Pb(II) et Cu(II), chacun pris séparément, par l'Aliquat336 sont récapitulés dans le tableau 5.

Tableau 5. Conditions d'extraction des ions métalliques de Pb(II) et Cu(II).

| Paramètre | Pb(II) | Cu(II) |
|--|--------|--------|
| Temps d'extraction, min | 40 | 40 |
| Ajout du sel à la phase aqueuse (NaCl), g | 0,024 | 0 |
| Ajout d'acide chlorhydrique à la phase aqueuse | 0 | 0 |
| Rapport molaire | 1 | 2 |
| Concentration en Aliquat336, $\times 10^{+2}$ M | 0,8 | 1,6 |
| Concentration initiale d'ion métallique, $\times 10^3$ M | 2 | 2 |
| Rendement d'extraction, % | 63,7 | 73,59 |

VII. Séparation des ions de Pb(II) et Cu(II)

Des expériences de séparation du Pb(II) et du Cu(II) par l'Aliquat336 à partir de leur mélange synthétique, sont faites sur la base des conditions optimales décrites précédemment et données dans le tableau 5. Le dosage des ions métalliques a été réalisé par la technique de spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme. On signale que seul le métal du cuivre qui a été dosé faute d'absence de la lampe du plomb. Les résultats de cette étude sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 6. Séparation des ions de Pb(II) et Cu(II) à différentes concentration en aliquat336

| Paramètres | Mélange synthétique des deux métaux | R (%) |
|--------------|-------------------------------------|-------|
| Q=2 | Pb (828,8 ppm) + Cu (254,16 ppm) | 71,9 |
| [NaCl]=0,04M | Pb (828,8ppm) +Cu (381,24 ppm) | 28,7 |
| | Pb (1243,2 ppm) + Cu (254,16 ppm) | 16,57 |

D'après le tableau 6, on observe que le cuivre est bien extrait (71,9), de son mélange équimolaire avec le plomb.

Conclusion

Notre étude s'est articulée autour de l'optimisation des conditions opératoires de l'extraction des ions de Pb(II) et Cu(II) par l'extractant Aliquat336, et ce en utilisant la technique d'extraction liquide-liquide (ELL). Ce travail nous a permis de relever les conclusions suivantes :

- La prédominance des espèces de Pb(II) et de Cu(II) a été faite par deux simulateurs Cheaqs et Medusa. Ces derniers ont montré que l'espèce prédominante est l'ion métallique sous sa forme libre dans leur pH initial. En effet, la fraction du Pb(II) libre est inversement proportionnelle à la concentration initiale de nitrate de plomb et ce dans les mêmes conditions du pH. D'autres complexes métalliques hydrosolubles sont obtenus à différents pH de la concentration initiale solution métallique, en comparant avec la littérature. Aussi la variation de la concentration du contre-ion nitrate a mis en évidence la formation de complexes métalliques nitrés.

- L'Arsenazo(III) a formé des complexes stables avec les ions de Pb(II) (stœchiométrie 1/2) et de Cu(II) (stœchiométrie 1/2), à pH neutre. Ces complexes ont absorbé à des longueurs d'onde caractéristique de 660 nm et 610 nm respectivement pour le plomb et le cuivre. Les absorbances n'étaient pas du même ordre de grandeur. Les valeurs des absorbances du complexe Arsenzo-Cu(II) sont nettement meilleures par rapport à celles du Pb(II).

- L'extraction des deux métaux, chacun pris séparément, a eu lieu en fixant à la fois un paramètre et en changeant les autres. Alors les paramètres expérimentaux optimisés sont les suivants : Temps d'extraction, effet d'ajout du sel de sodium à la phase aqueuse, effet de l'acidité de la phase aqueuse, rapport molaire ligand/métal, et influence de la concentration initiale de la phase d'alimentation. Sous ces conditions les ions de Pb(II) et Cu(II) sont extraits respectivement à 63,7% et à 73,59%.

- L'étude de la séparation du Cu(II), à partir de leur mélange synthétique avec le plomb, a montré que le cuivre est bien extrait (71,9%).

- [1] D. S. Flett. *Journal of organometallic chemistry.*, 690 (2005) 2426-2438.
- [2] J. E. Silva, A.P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha et F. Castro. *Journal of Hazardous Materials.*, 120 (2005) 113-118
- [3] J. Haddaoui. Thèse de Doctorat, Propriétés complexantes, extractantes et de transport de calix[4]arènes couronnées diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins, Université L. P., Strasbourg, France., (2004).
- [4] D. V. Koladkar, P. M. Dhadke. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, 19 (6) (2001) 059-1071.
- [5] D. M. Roundhill. *Journal of Chemical Education.*, 81 (2) (2004) 275-282.
- [6] N. Belkhouche, M. A. Didi et D. Villemin. *Solvent Extraction and Ion exchange* 23 (5) (2005) 677-693.
- [7] J. Chakraborty, C. Bhattacharya, S. Datta. *IE(I)-Journal.*, 85 (2004) 1-6.
- [8] M. Taube. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 12 (1959) 174.
- [9] J. L Cortina et Col. *Reactive and Functional Polymers.*, 32 (1997) 221-229.
- [10] F. Luo, D. Li, P. Wei. *Hydrometallurgy.*, 73 (2004) 31- 40.
- [11] H. Singh, L. S. Mishra, R. Vijayalakshmi. *Hydrometallurgy.*, 73 (2004) 63-70.
- [12] A. Azzouz, M. A. Didi. *Physico-chimie des Agents Complexants Organophosphorés.*, Ed.Gama- IASI- Roumanie (1998).
- [13] F. Andrade et M. P. Elizalde. *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, 23 (2005) 85-99
- [14] T. V. Healy, G. Melin. *Handboch, Band 21 Teil D2. N° 21, Springer Verlag Berlin.*, (1975) 360.
- [15] P.A. Winsor. *Solvent properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworth, London., (1954).
- [16] Rapport relatif au Plomb et Cadmium. Octobre 2005.
- [17] Settle, D., Patersson, C.C., "lead in albacore: guide to lead pollution", *Americains science*, 207(1980) 1167-1176.
- [18] Rickard, DT., Nriagu, J.E., «aqueous environmental chemistry of lead », in the *biogeochemistry of lead in the environnement*, (1978)219-284.
- [19] Baes, C.F, Mesmer, R.E, "the hydrolyses of cations", (1976) Sons NEWYork
- [20] Rickard, DT., Nriagu, J.E., «aqueous environmental chemistry of lead », in the *biogeochemistry of lead in the environnement*, (1978)219-284.

- [22] Umarakhunov, M., K et col., Russian Journal of Physical Chemistry, 68(1), (1994)
- [21] Szymanowski, J., "Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy", CRC Press, Boca Raton (1993),p.159.
- [21] Kim, Y.S., In, G et Choi, J.M., Bull. Korean Chem. Soc. 24(10), (2003) p. 1495.
- [24] Mhanni, A., Thèse de Magister, Chimie des Matériaux, Valorisation des Minerais, USTHB, (1983).
- [25] Norman,H., James MD., Tober,MD., Charles J., Tracey,A., Culbertson,MD, Mark A. Gerhardt., Randy J., MD., William,L., Smead, MD., Columbus, "Ohio Arteriovenous fistulae complicating cardiac pacemaker lead extraction: Recognition, evaluation, and management".
- [27] Rajasimman, M., Sangeetha, R., Karthik, P., "Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane », Chemical Engineering Journal, Volume 150, Issues 2-3, (2009) Pages 275-279.
- [28] Nakashio, F., "Recent Advances in Separation of Metals by Liquid Surfactant Membranes", J. Chem. Eng. (1993). Jpn. 26: 123-133.
- [29] Volkel, W., Halwachs, W., and Schugerl, K. (1980). Copper Extraction by Means of a Liquid Surfactant Membrane Process. J. Membr. Sci. 6: 19-31.
- [30] Norman,H., James MD., Tober,MD., Charles J., Tracey,A., Culbertson,MD, Mark A. Gerhardt., Randy J., MD., William,L., Smead, MD., Columbus, "Ohio Arteriovenous fistulae complicating cardiac pacemaker lead extraction: Recognition, evaluation, and management".
- [31]: D. Baylocq-Ferrier, A.Baillet-Guffroy, F.Pellerin , Méthodes d'analyse quantitative – Complexométrie, Techniques de l'ingénieur, PE 320.
- [32]: T. Bernard, D. Gérard : Électrochimie, Présentation générale; technique d'ingénieur, J1600 (1999).
- [33]: H.TRAD, thèse de doctorat, Développement de la Technique de Spectroscopie d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé, Soutenue le 20 décembre 2004, à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans.

- [34]: O. Abderrahim, Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthyléniminemethylene phosphonique, Université de Tlemcen, 2006.
- [35]: Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché ; Dunod, Paris (2004).
- [36]: A. Kadous, thèse de doctorat, Extraction de l'ion uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée, Université de Tlemcen, 2011.
- [37]: A. Kadous, thèse de doctorat, Extraction de l'ion uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée, Université de Tlemcen, 2011.
- [38]: C.j. Miller, J.R. Del Mastro, the use of selective extraction chromatographic columns as an alternative to solvent extraction for the separation of uranium followed by the use of Arsenazo III as a colorimetric reagent for uranium determination, IDAHO National Engineering Laboratory, INEL 94/0040.
- [39] Said, B., Alessandra Criscuoli, Alberto, F., Agnieszka Leopold, Silvia Simone, Mohammed Benamor, Enrico Drioli, "Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant", *Desalination* 264 (2010) 193–200.
- [40] Chakraborty, M., Bhattacharya, C., Datta, S., "Emulsion liquid membranes: definitions and classification, theories, module design, applications new directions.
- [41] Melzner, D., Tilkowski, J., Mohrmann, A., Poppe, W., Halwachs, W., Schügerl, K., "Selective extraction of metals by the liquid membrane technique. *Hydrometallurgy*", Volume 13, Issue 2, (1984) P 105-123.
- [42] "Transport of cadmium ions from zinc plant leach solutions through emulsion liquid membrane-containing Aliquat 336 as carrier Recep Ali Kumbasar Department of Chemistry, Faculty of Science, Sakarya University, 54100 Adapazarı, Türkiye.
- [43] Valenzuela, F., Araneda, C., Vargas, F., Basualto, C., Sapag, J., "Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage". *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 87, Issue 1, (2009) P 102-108.

Résumé

Des expériences d'extraction des ions du Pb(II) et Cu(II) par un extractant ; type amine quaternaire (Aliquat336) ont été réalisées. Le procédé chimique utilisé est la technique d'extraction liquide-liquide classique (ELL). L'étude du procédé a dévoilé l'optimisation des paramètres expérimentaux d'extraction des ions métalliques, chacun pris séparément. La séparation de ces ions métalliques a été faite à partir de leur mélange synthétique. Les résultats ont montré que les ions de Pb(II) et Cu(II) sont extraits respectivement à 63,7% et à 73,59%. Alors que le cuivre(II) peut être séparé à 71,9%, de leur mélange équimolaire avec le plomb.

Mots clés : Extraction liquide-liquide ; Plomb ; Cuivre ; Aliquat 336.

Abstract

The extraction experiments of the Pb(II) and Cu(II) ions by quaternary amine extractant (Aliquat336) were realized out. The chemical process used was a classical liquid-liquid extraction (LLE). The study revealed the optimization of experimental parameters of the metal ions extraction, each taken separately. The separation of these metal ions was made from their synthetic mixture. The results showed that, Pb(II) and Cu(II) ions were extracted at 63,7% and 73,59%, respectively. While copper was separated at 71,9 % from their equimolar mixture with lead.

ملخص

العملية الكيميائية المستعملة لاستخراج ايونات الرصاص و النحاس بواسطة أمين رباعي (Aliquat336) هي تقنية استخراج سائل-سائل (ELL). أظهرت دراسة الأسلوب الأمثل للعمليات التجريبية لاستخراج ايونات المعادن، كل على حدة انه يمكن إزالة ايونات الرصاص والنحاس ب 63,7% و 73,59% على هذا الترتيب. اذ يمكن فصل النحاس ب 71,9% من خليط متساوي المولات مع الرصاص.

