

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE AHMED DRAIA ADRAR
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER EN CHIMIE DE L' ENVIRONNEMENT

Thème

Détermination des paramètres d'extraction liquide-liquide de
cuivre et nickel par diphényle-thiocarbazone

Soutenu le : 14-06-2015

Présenté par : GASMI Abdelkader

AMAMA Mebarek

Encadré par : Mr HABCHI Abdelmadjid

Président : Mr SLIMANI

Examineurs: Mr DAHOU Mohamed amine

Chapitre I:

Généralités sur les métaux:

Remerciements



Nous remercions tout d'abord, Allah qui nous a donné la force et le courage pour terminer nos études et élaborer ce modeste travail Et à travers ce modeste travail, nous tenons à remercier vivement notre promoteur Mr HABCHEI Abdelmadjid qui nous a honorés en acceptant de nous encadrer et pour ses précieux conseils et orientations, ainsi que la confiance qui a placé en nous tout au long de la préparation de ce projet.

Nos remerciements et gratitude s'adressent aussi aux messieurs le président et les membres de jury d'avoir accepté d'examiner notre travail.



Sommaire

| | |
|-----------------------------|---|
| Introduction Générale | 1 |
|-----------------------------|---|

Chapitre I: Généralités sur les métaux

| | |
|--|---|
| I.1- Introduction..... | 2 |
| I.2- I-2 Caractéristique et techniques liées au minerais | 3 |
| I.3- La récupération des métaux | 3 |
| I.4-Aspects théoriques sur le Nickel | 4 |
| I-5 Aspects théoriques sur le cuivre | 6 |

Chapitre II : Généralités sur l'extraction liquide-liquide:

| | |
|--|----|
| II-1 - Introduction | 11 |
| II-2 -Notions théoriques | 11 |
| II-3 - Principe | 14 |
| II-4- Définitions | 14 |
| II-5 - les paramètres d'extraction | 15 |
| II-6 - Les différents types d'extraction | 17 |
| II-7 - Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide..... | 18 |
| II-8: Extactants Utilisées | 22 |

Chapitre III: Méthodes d'analyses

| | |
|---|----|
| III -1- Généralités sur l'UV/Visible | 26 |
| III -2 - Le domaine spectral UV-VIS et l'origine des absorptions..... | 26 |
| III -3 - Transition électronique des composés organiques | 26 |
| III -4 - Le spectre UV-Visible | 27 |
| III -5 - Lois de l'absorption moléculaire | 28 |
| III-6-Dosage volumétrique | 29 |

Les Conditions Optimales

| | |
|---|----|
| IV-1 : Optimisation des conditions optimales | 32 |
| IV-2 : Etude technique expérimentale | 32 |
| IV-3 : Choix des conditions optimales de l'extraction | 32 |
| IV-4 Etude de l'extraction du cuivre et nickel..... | 33 |

| | |
|---------------------------|----|
| Conclusion Générale | 54 |
|---------------------------|----|

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : l'absorbance en fonction de longueur d'onde | 36 |
| Tableau 2 : l'absorbance en fonction de la concentration de Cu..... | 37 |
| Tableau 3 : l'absorbance en fonction de rapport volumique | 39 |
| Tableau 4 : l'absorbance en fonction de temps d'agitation..... | 40 |
| Tableau 5 : l'absorbance en fonction de temperature..... | 41 |
| Tableau 6 : l'absorbance en fonction de pH..... | 42 |
| Tableau 7 : Variation de l'absorbance selon les agents | 44 |
| Tableau 8 : l'absorbance en fonction de longueur d'onde..... | 45 |
| Tableau 9 : l'absorbance en fonction de la concentration de Ni..... | 46 |
| Tableau 10 : L'absorbance en fonction de rapport volumique | 47 |
| Tableau 11 : l'absorbance en fonction de temps d'agitation..... | 49 |
| Tableau 12 : l'absorbance en fonction de température | 50 |
| Tableau 13 : l'absorbance en fonction de pH..... | 51 |
| Tableau 14 : variation de l'absorbance selon les agents ajoutés..... | 52 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 01: Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide | 12 |
| Figure 02: Présentation d'une extraction liquide- liquide | 12 |
| Figure 03: Transition les plus souvent rencontrées dans le domaine UV/V | 27 |
| Figure 04: Schéma du principe du spectrophotomètre UV/Visible..... | 28 |
| Figure 05: Spectre d'absorption de H ₂ DZ..... | 33 |
| Figure 06: Spectres d'absorption de H ₂ DZ 10 ⁻³ M..... | 34 |
| Figure 07: Spectres d'absorption de H ₂ DZ 10 ⁻⁴ M..... | 34 |
| Figure 08: Spectres d'absorption de H ₂ DZ 10 ⁻⁵ M..... | 35 |
| Figure 09: Spectres d'absorption de H ₂ DZ 10 ⁻⁶ M..... | 35 |
| Figure 10: l'absorbance en fonction de longueur d'onde | 36 |
| Figure 11:l'absorbance en fonction de longueur d'onde | 36 |
| Figure 12: l'absorbance en fonction de la concentration de Cu..... | 38 |
| Figure 13: rapport volumique..... | 39 |
| Figure 14: rendement d'extraction en fonction de rapport volumique..... | 39 |
| Figure 15: l'absorbance en fonction de temps d'agitation..... | 40 |
| Figure 16: Le rendement en fonction de temps d'agitation..... | 40 |
| Figure 17: l'absorbance en fonction de temperature..... | 41 |
| Figure 18: rendement d'extraction en fonction de temperature..... | 42 |
| Figure 19: l'absorbance en fonction de pH..... | 43 |
| Figure 20: rendement d'extraction en fonction de pH..... | 43 |
| Figure 21: l'absorbance en fonction de longueur d'onde..... | 45 |
| Figure 22: l'absorbance en fonction de longueur d'onde | 46 |
| Figure 23: l'absorbance en fonction de la concentration de Ni..... | 47 |
| Figure 25: rendement d'extraction en fonction de rapport volumique..... | 48 |
| Figure 24: L'absorbance en fonction de rapport volumique | 48 |
| Figure 26: l'absorbance en fonction de temps d'agitation..... | 49 |
| Figure 27: rendement d'extraction en fonction de temps d'agitation..... | 50 |
| Figure 28: l'absorbance en fonction de température | 50 |
| Figure 29: rendement d'extraction en fonction de température..... | 51 |
| Figure 30: l'absorbance en fonction de pH..... | 52 |
| Figure 31: rendement d'extraction en fonction de pH..... | 52 |

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

C_{aq} : Concentration de la solution aqueuse après extraction.

C_i : Concentration de la solution aqueuse avant extraction.

C_{org} : Concentration de la phase organique.

éq : Equation.

H₂Dz : Diphinyl-thiocarbazone ou dithizone.

M : Métal.

R : Rendement ou efficacité d'extraction en (%).

T : Température en degré Celsius (°C).

t_{agi} : Temps d'agitation en minute (min.).

t_{dec} : Temps de décantation en minute (min.).

\bar{V} : Volume de la solution organique.

V : Volume de la solution aqueuse.

v : Coefficient d'extinction.

λ_{max} : Longueur d'onde maximale en (n.m).

Cu⁺⁺ : cuivre.

Na⁺ : sodium

K⁺ : potassium

Ni⁺⁺ : nickel.

N.B. : Les symboles surlignés désignent les espèces en phase organique.

Introduction Générale

Introduction Générale:

Les métaux lourds, ou éléments en traces (Cd, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...), sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement : l'air, l'eau, et les sols.

Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration...etc par le biais de nouveaux modes de dispersion (fumées d'incinérateur d'ordures ménagers ou de déchets industriels, voitures...), les rendant ainsi potentiellement dangereux.

De nombreux métaux, sont toxiques et se retrouvent dans les rejets industriels gazeux, liquide et solides, et sont dispersés dans l'environnement. Leur présence dans la nature (eau urbaine et eau de rejets industriels), dans les hydrocarbures et minerais, conduit à des problèmes technologiques souvent insurmontables jusqu'à nos jours, en particulier les procédés de transformation. Au vu de ces différents problèmes posés à notre environnement, l'utilisation du procédé d'extraction occupe une place de choix.

Dans Le cadre de la protection de l'environnement, la fin de 20^{ème} Siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industriels. L'influence grandissante de ces mouvements a poussé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement en mettant des lois et des décrets qui obligent les industries à traiter leurs déchets. Par ailleurs, le traitement des déchets peut être couplé parfois à un problème de récupération de certains composés tels que les métaux lourds, qui peuvent faire l'objet d'une revalorisation afin de les obtenir à des degrés de pureté élevée, vu que la richesse des sols tend à s'appauvrir.

Au cours des quarante dernières années, l'extraction liquide- liquide est parmi les procédés physico- chimiques de séparation du génie chimique, celui qui a connu le développement le plus spectaculaire. Son développement industriel a connu plusieurs phases d'expansion successives, assurant des séparations d'une qualité inconnue, pour l'industrie nucléaire ou pharmaceutique, au cours des années 1940-1950 puis participant à l'expansion de l'industrie pétrolière et pétrochimique des années 1955-1965. En fin, elle

Introduction Générale

connaît un nouvel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie, consécutif à la hausse des coûts des matières premières et du souci généralisé de protection de l'environnement.

Dans le traitement hydrométallurgie de minerais, l'extraction liquide- liquide est une technique très sélective qui permet en général, d'isoler un sel métallique de la plupart des impuretés contenues dans des solutions issues d'un lessivage, l'industrie nucléaire fait un usage très efficace de l'extraction liquide- liquide puisque, cette technique intervient dans la séparation uranium- plutonium, produits combustibles irradiés.

Dans ce présent travail que nous entamons au niveau du laboratoire de chimie analytique, de département de chimie de l'université d ADRAR nous avons étudié la détermination des conditions optimales de l'extraction du **Nickel** et **Cuivre** en utilisant comme Extractant la Diphényle- thiocarbazone (dithizone).ces conditions optimales dépendra sur les paramètres suivant :

Le rapport volumique (le volume de la phase aqueuse/le volume de la phase organique), le pH de la phase aqueuse sur l'extraction, la température de l'extraction sur la formation de complexe (Extractant- métal), le temps d'agitation et de décantation, la variation de la concentration de la phase aqueuse et organique. Les faits des agents (KNO_3 , l'acide phosphonique) ainsi que l'importance de la couleur du complexe.

Chapitre I:

Généralités sur les métaux:

Chapitre I: Généralités sur les métaux:**I-1 Introduction:**

On distingue habituellement deux catégories de minerais: les minerais métallifères et les minerais non métalliques. Dans le premier, la matière est un métal, dont on extrait chaque année dans le monde plus de 500 millions de tonnes; les quatre cinquièmes sont représentés par des minerais de fer, le reste groupant les non ferreux: cuivre, étain, bauxite (dont on tire l'aluminium), nickel, etc.... les minerais non métalliques englobent tous ceux qui n'entrent pas dans la métallurgie: sels de tous genres (sel gemme, potasse) phosphate, soufre, amiante, etc. ...[1]

I-2 Caractéristique et techniques liées au minerai:

Une des qualités premières d'un minerai et sa concentration en éléments métalliques recherche. Ce critère doit être pondéré selon la nature de l'élément; d'autres critères doivent être pris en considération, notamment les méthodes d'exploitation adéquates et des considérations économiques, politiques ou sociales. [1]

I-3 La récupération des métaux:

Il devient rentable de récupérer certains métaux dont les minerais sont en voie d'épuisement (par exemple Sn,) ou pour les quels des méthodes économiques de recyclage ont été mises au point. Cette orientation devient une nécessité pour le respect de l'environnement lorsque le métal considéré est toxique (mercure ou plomb).

Les métaux recyclés ont deux origines: ils proviennent des industries métallurgiques elles-mêmes (résidus de fabrication, chutes de coulées et d'usinage, poussières et fumées) ou sont récupérés après utilisation (éléments d'automobiles, d'appareils électroménagers; éléments industriels, de construction; ordures ménagères) ces dernières contiennent 10% de métaux (Fe, Cu, Pb, Zn ...).

Le premier groupe fait l'objet d'un recyclage court parfois dans l'usine de production, le second d'un recyclage long. Après récupération, triage, traitements éventuels (récupération de l'étain sur les tôles étamées), les métaux recyclés sont traités par les processus classiques d'élaboration. [1]

Il y'a bien longtemps déjà on divise les corps simples en métaux et non métaux. On appelle un métal un corps clair dont le forgeage est possible, tous les métaux à l'exception du mercure sont solides dans les conditions ordinaires, ils sont opaques et possèdent l'éclat métallique qui provient de leur faculté de réfléchir les rayons lumineux tombant sur leur surface.

Tous les métaux conduisent la chaleur et l'électricité la conductivité dépend de la température. Ils sont caractérisés par : une ductilité, une élasticité et une résistance mécanique.

Suivant les métaux, le comportement d'un champ magnétique varie, alors on distingue dans ce cas trois groupes de métaux

- 1) métaux ferromagnétiques (fer, cobalt, nickel)
- 2) métaux paramagnétiques (chrome... etc.)
- 3) métaux diamagnétique (Cu ...etc.)

A l'état libre 82 éléments sur 104 possèdent des propriétés physiques générales caractéristiques des métaux.

I-4 Aspects théoriques sur le Nickel

I-4-1 Généralité:

Le nickel est moins abondant la teneur est de l'ordre de 10^{-3} p100 correspondant au vingt-cinquième rang [2]. Le nickel est un catalyseur important et formé un grand nombre de complexes de coordination.

I-4-2 Propriétés physiques :

Métal dur, malléable et ductile, blanc, assez magnétique, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, surtout estimé pour ses alliages avec Cu, Fe, Cr . Utilisé en électroplastie pour la protection des métaux.

Tableau 1. Propriétés physiques du Nickel.

| | |
|--|-------|
| Symbole | Ni |
| Nombre atomique | 28 |
| Masse atomique g/mol | 58.71 |
| Densité | 8.9 |
| Température de fusion (°C) | 1450 |
| Température d'ébullition (°C) | 3000 |
| Rayons atomique (Å⁰) | 1,24 |
| Rayons ionique (Å⁰)Ni⁺² | 0,78 |

I-4-3 Préparation :

Grillage de minerais sulfurés et réduction de l'oxyde par le carbone, il est purifié par électrolyse.

Se trouve soit à l'état natif associé au fer, soit sous forme de sulfures, de silicates ou d'arséniures.

I-4-4 Propriétés chimiques :

- Le nickel combiné avec l'oxyde de carbone pour formé Ni(CO)₄ liquide incolore, diamagnétique, très toxique, soluble dans les solvants organiques, entièrement décomposé à 180⁰, ce qui permet de préparé du nickel de grande pureté. La plupart des sels de Ni peuvent s'unir à l'ammoniac pour formé des complexes amines.

- Ni₂O₃ est utilisé dans les accumulateurs.

- A l'état finement divisé peut absorber de grandes quantités d'hydrogène moléculaire qui est converti en hydrogène atomique, cette propriété en fait un excellent catalyseur d'hydrogénation.

- l'hydrogène diffuse facilement à travers une lame de Ni chauffée, propriété utilisée pour le réglage du débit gazeux dans les sources d'ions des accélérateurs de protons ou deutons.

- Le Ni n'est que lentement attaqué par les acides ; l'acide nitrique a une action passivant.

I-5 Aspects théoriques sur le cuivre

I-5-1 Généralité:

Le cuivre (densité = 8.96g/cm^3) appartient à la famille des métaux lourds qui sont naturellement présents dans la croûte terrestre. En quantités variables sous forme de traces mélangées à d'autres minerais (Cadmium associé au zinc ou au Plomb, Arsenic présent dans les sulfures métallique) ou sous forme de gisements (mines de Crome, de Nickel...) [3]

Il est le deuxième en importance parmi les métaux non ferreux à être consommé. Les déchets de fabrication, comme les produits de récupération en cuivre, fournissent un tiers de la quantité de cuivre consommée. Le recyclage est effectué soit au niveau de l'affinage soit par procédé hydrométallurgique.

I-5-2 Définition:

Le Cuivre est l'un des métaux le plus anciennement connu à l'état natif, mais en petites quantités. il constitue environ ($7 \times 10^{-3}\%$) de la lithosphère, en majeure partie sous forme de Pyrites de Cuivre ou Chalcopirite (S_2FeCu), de Cuprite (Cu_2O) et de Malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$). on l'extrait de différents minerais (Oxyde, Carbonate, Sulfate) dont le plus abondant est la Pyrite cuivreuse (S_2FeCu), qui subit un enrichissement par flottation en utilisant l'Amylaxanthate de potassium, faisant passer le Cuivre dans le minerai de (0.5% à 2%) jusqu'à (40%).

C'est un métal noble, possédant l'éclat métallique. Il est rouge réflexion, vert par transparence. Il est peu dur, malléable, peu oxydable, susceptible d'un beau poli, ductile, il peut être laminé en feuilles et étiré en fil très fins. [4]

Il cristallise dans un système cubique faces centrées (paramètres de maille 3.6\AA). C'est après l'argent le meilleur conducteur de la chaleur et d'électricité car sa résistivité électrique est très faible. [5.6]

Le Cuivre est le 29^{ème} élément de la classification périodique. Il fait partie des éléments du bloc "d" appelés couramment les éléments de transition.

Sa structure électronique à l'état fondamentale est: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$.

I-5-3. Propriétés physico-chimiques:

La structure du Cuivre avec son électron extérieur célibataire semble autoriser le rapprochement du Cuivre avec les éléments Alcalins. Le Cuivre naturel possède (11) isotopes et est constitué de (31%) de (^{63}Cu) et de (69%) (^{65}Cu) non radioactifs. Il possède (04) états d'oxydations (0, +1, +2, +3) et la stabilité relative de chacun est très sensible à l'environnement. [5.7]

Le Cuivre peut donc donner les ions colorés paramagnétiques tels les complexes cuivriques (Hydrate, Amines) lorsque ces derniers ont un électron célibataire et ont une structure dsp^2 . Les électrons "d" créent des liaisons métalliques fortes de caractère covalent prononcé même avec des éléments très électronégatifs; c'est pourquoi le Cuivre est bien un élément de transition. [8]

Les principales propriétés physico-chimiques du Cuivre regroupées dans le tableau (7) suivant:

Tableau (2): Propriétés physico-chimiques du Cuivre

| | |
|---|--------------------|
| Nombre atomique | 29 |
| Masse atomique | 63.546 |
| Densité (g/cm ³) pour un cristal | 8.96 |
| Isotopes stables | 63 et 65 |
| Point de fusion (°C) | 1083 |
| Point d'ébullition (°C) | 2596 |
| AH sublimation (cal/mole) | 79.2 |
| AH Vaporisation (K cal/g) | 72.81 |
| Potentiel d'ionisation (ev) 1 ^{ère} , 2 ^{ème} , 3 ^{èm} | 7.68, 20.34, 29.50 |
| Electronégativité | 1.9 |
| Potentiel électronique (ev) Cu/Cu ⁺ , Cu ⁺ /Cu | 0.522, 0.345 |
| Rayon atomique (A°) | 1.57 |
| Rayon ionique (A°) Cu ⁺ , Cu ²⁺ | 0.96, 0.72 |
| Conductivité thermique à 20°C (°C ⁻¹ Cm ⁻¹) | 0.948 |
| Résistivité (micro ohm.cm) à 20 °C | 1.673 |
| Viscosité (CP) à 1100°C | 4.5 |
| Tension de surface (dynes/cm) à 1150°C | 1104 |
| Le potentiel d'ionisation (K cal/mole) | |
| Cu → Cu ⁺ + 1e ⁻ | 178 |
| Cu → Cu ⁺² + 2e ⁻¹ | 646 |

I-5-4 . Propriétés Biochimiques:

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 .

Ce rôle biologique du Cuivre est probablement dû à la solidité des chélates qu'il forme avec les substances biologiques actives et à ses propriétés catalytiques intrinsèques[5]

Ses propriétés oxydo-réductrices expliquent que les cupro-enzymes interviennent dans la chaîne respiratoire (au niveau de la cytochromeoxydase probablement). Certaines personnes particulièrement sensibles peuvent déguster un goût de Cuivre lorsque les aliments ainsi que l'eau potable contiennent du cuivre au-dessus de (1.5mg/l).

Si le Cuivre joue un rôle bénéfique vis-à-vis des organismes supérieurs, son comportement est totalement différent vis-à-vis des formes de vie inférieures, c'est le métal bactéricide le plus actif (un gramme de Cuivre peut détruire jusqu'à 5000 grammes de dangereux micro-organismes comme les Colibacilles ou les Staphylocoques dorés).

M.H Depledge a par contre montré que l'exposition durant 15 jours d'un sujet humain à une pollution de Cuivre (10mg/l de Cu^{2+}) et se trouvant dans un milieu marin (33% de salinité), conduit à un taux de mortalité de (28%). si le sujet a en plus une hypoxia, le taux de mortalité passe à (62%). il est le sujet est de (100%) si le sujet exposé durant un mois. [9]

I-5-5 Applications:

Les multiples applications du Cuivre sous ses formes métallique, cuivreux et cuivrique lui confère une place de choix dans différents domaines, dont quelques unes seulement sont présentés.

Le Cuivre métallique est très utilisé dans 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 la fabrication des lasers par une décharge de (20000V) dans un tube sous vide où il est introduite préalablement à la température de (200°C).

De nombreux complexes de Cuivre sont également utilisés en catalyse hétérogène.

I-5-6 Conclusion:

Le Cuivre a autrefois été considéré comme un poison dangereux, en particulier sous forme de vert-de-gris, qui est un des nombreux oxydes de Cuivre. On sait maintenant qu'il est nécessaire à la vie: l'homme et les animaux ont besoin d'absorber quotidiennement quelques milligrammes de Cuivre pour assurer la formation d'hémoglobine su sang. Le Cuivre détruit les micro-organismes et les bactéries et assainit les canalisations utilisées pour la distribution de l'eau, la fabrication des confitures

Ces caractéristiques confèrent au cuivre et à certains de ces alliages, comme cupro-nickel, des propriétés anti-fouling, qui consistent à empêcher la fixation d'algues et d'organismes marins.

Toutefois *M.H Depledge* a par contre montré que l'exposition durant (15) jours d'un sujet humain à une pollution de Cuivre (10mg/l de Cu²⁺) et se trouvant dans un milieu marin (33% de salinité), conduit à un taux de mortalité de (28%). si le sujet a en plus une hypoxia, le taux de mortalité passe à (62%). il est le sujet est de (100%) si le sujet exposé durant un mois.[10]

Chapitre II :

Généralités sur l'extraction

liquide-liquide:

Chapitre II : Généralités sur l'extraction liquide-liquide:**II-1 - Introduction:**

L'étude théorique de l'extraction est complétée par une analyse des critères qui déterminent le choix du solvant lors de la conception d'un procédé et une description des différents types d'extracteurs industriels.

II-2 -Notions théoriques :

Le principe de base de l'extraction liquide-liquide est la différence de solubilités, dans des conditions d'équilibre, des composants d'un mélange entre deux phases liquides immiscibles ou partiellement miscibles. Le transfert d'un soluté d'une phase à l'autre aboutit, si le temps de contact est suffisant, à un état d'équilibre, pour lequel les compositions des phases sont constantes.

II-3 - Principe de l'extraction liquide-liquide:

L'extraction liquide-liquide est un procédé hydro- métallurgique qui doit son origine à la chimie analytique dont les méthodes d'identification des espèces en solution sont fondées sur des techniques de séparation.

Plus précisément, elle permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles.

Le passage de l'espèce à extraire de la phase aqueuse vers la phase organique se fait par mélange intime entre les deux phases (Figure: 03, Figure: 04).

La phase organique (ou solvant) se compose d'une ou plusieurs molécules extractantes dissoutes dans un diluant organique.

La phase aqueuse comporte un ou plusieurs cations métalliques qui seront plus ou moins extraits en phase organique par formation de complexes organosolubles avec l'extractant.

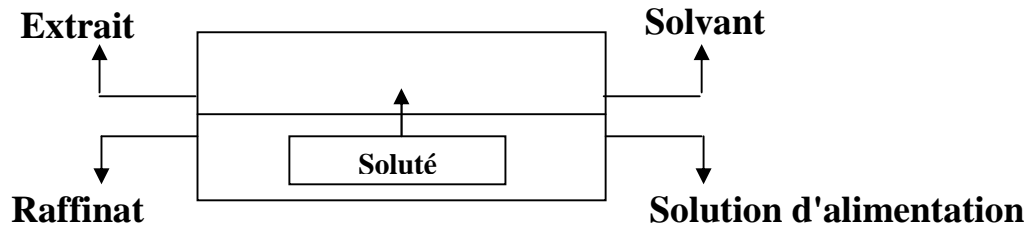


Figure 01: Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

Remarque: le passage du substrat de la phase aqueuse vers la phase organique est appelé *extraction* l'opération inverse s'appelle *dés extraction*.

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide.

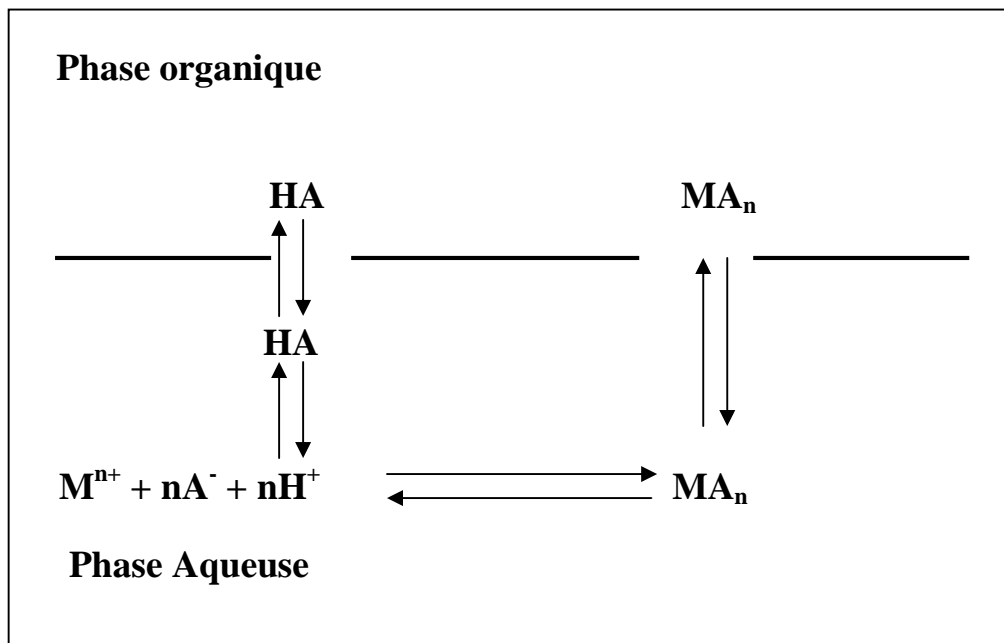
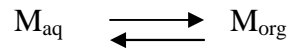


Figure 02: Présentation d'une extraction liquide- liquide

Le principe général pour la distribution des espèces moléculaire, loi de distribution, a été introduit la première fois en 1872 par Berthelot et Jungfleish et résumé thermodynamiquement par Nernst en 1891.

Ce principe est basé sur la loi fondamentale en extraction liquide-liquide:



Les travaux de Nernst ont montré que le potentiel chimique de M dans les deux phases μ_{aq} et μ_{org} est le même quand le soluté M est en équilibre entre les deux phases et donc:

$$\sim_{aq}^0 + RT \ln C_{aq} + RT \ln \chi_{aq} = \sim_{org}^0 + RT \ln C_{org} + RT \ln \chi_{org}$$

À partir de cette équation, le rapport entre les concentrations du soluté dans les deux phases est donné par:

$$\frac{C_{aq}}{C_{org}} = \frac{\chi_{aq}}{\chi_{org}} \times \exp\left(-\frac{(\sim_{org}^0 - \sim_{aq}^0)}{RT}\right)$$

D'où:

$$P = \frac{a_{i\ aq}}{a_{i\ org}} = \exp\left(\frac{\Delta \sim^0}{RT}\right)$$

Avec P, le coefficient de partition qui sera défini plus loin.

II-4 Définitions:

Il est indispensable de définir certaine dénomination des composants de la phase organique ainsi que les grandeurs usuelles.

a- Solvant:

C'est un composé organique susceptible de donner des interactions ou des combinaisons avec le soluté métallique, dans lequel un ou plusieurs solutés sont transférés, il possède des propriétés physico-chimiques qui le rendent non miscible à la phase aqueuse.

b- Extractant:

Tout comme le solvant, l'extractant possède le pouvoir de former avec le soluté métallique un composé organo-soluble. ses propriétés physiques, cependant, ne l'autorisent pas à former la phase aqueuse une seconde phase continue non miscible.

Les critères que doit vérifier l'utilisation d'un bon extractant sont :

- relativement pas cher.
- présente une faible solubilité dans la phase aqueuse.
- ne forme pas d'émulsion stable 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.
- sa purification est facile après l'extraction.
- se caractérise par une grande solubilité dans les diluants aliphatiques et aromatiques.

c- Diluant:

Liquide ou mélange de liquides dans lequel l'extractant est dissous, 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 non miscible avec la phase aqueuse.

On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer les solvants et surtout pour stabiliser les propriétés physico-chimique de la phase organique (viscosité, densité,...).

Deux types de diluant peuvent être utilisés:

- **Les diluants inertes:** Sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre.
- **Les diluants actifs:** jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchent la formation d'une deuxième phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté.

Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix du diluant:

- insolubilité avec l'eau.
- faible viscosité.
- une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins 120Kg m^{-3} .
- une tension inter faciale avec l'eau inférieure à 10Nm^{-1} .
- une stabilité chimique et une absence de toxicité.
- une température d'ébullition supérieure à 170°C dans le cas d'une élimination de l'eau par distillation.
- le mélange extractant+diluant constitue le solvant.

II-5 - les paramètres d'extraction:

L'étude de l'extraction liquide-liquide sera appréhendée par l'intermédiaire des grandeurs liées à l'extraction.

a- Coefficient de distribution «D»:

Le transfert de l'élément métallique M même deux phases non miscibles est évalué par le coefficient de distribution.

Ce dernier défini comme étant le rapport de la concentration totale d'un soluté dans l'extrait (phase organique), indépendamment de sa forme chimique, à sa concentration totale dans l'autre phase (phase aqueuse).

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

Ce paramètre détermine la faisabilité de l'extraction liquide-liquide en tant que procédé industriel; plus le coefficient de distribution est élevé, meilleure est l'extraction d'une espèce métallique.

Le rapport de distribution est un paramètre expérimental caractérisant l'état d'un système d'extraction à un instant donné, cet état n'étant pas obligatoirement l'état d'équilibre. Ce paramètre est accessible expérimentalement.

b- rendement d'extraction «R»:

Pratiquement la notion plus utile est le rendement d'extraction, c'est une fraction de la quantité totale d'un soluté M transférée dans la phase organique.

ce paramètre est défini comme suit:

$$R = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Le rendement d'extraction «R» d'un système donné est lié au coefficient de distribution «D» par la relation suivante:

$$D = \left(\frac{R}{100} \right) \times \left[\frac{m_i}{m_i} \right] \times \left[\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right]$$

Où V_{aq} et V_{org} représentent les volumes respectifs de la phase aqueuse et la phase organique respectivement.

c- Coefficient de partition «P»:

Rapport de la concentration d'une substance sous une forme définie unique, de substance A, dans l'extrait à sa concentration sous la même forme dans l'autre phase, à l'équilibre.

Pour un système aqueux/organique, le coefficient de partition est défini par:

$$P = \frac{a_{i \text{ aq}}}{a_{i \text{ org}}} = \exp \left(\Delta \sim^0 / RT \right)$$

- les grandeurs caractéristiques de l'extraction:

Il est intéressant de connaître les différents facteurs influençant le pouvoir d'extraction d'un tel système c'est-à-dire les variables dont elle dépend.

L'activité a_i est proportionnelle à la concentration de l'espèce par la relation suivante:

$$a = x_i \times C_i$$

Ma relation (8) devient alors:

$$P = \frac{a_{i\text{ aq}}}{a_{i\text{ org}}} = \frac{(x_i \times C_i)^{\text{aq}}}{(x_i \times C_i)^{\text{org}}}$$

Pour une solution très diluée, le coefficient d'activité est proche de l'unité d'où:

$$P = \frac{C_{i\text{ aq}}}{C_{i\text{ org}}}$$

Remarque: si l'élément métallique n'a pas la même forme chimique dans les deux phases, la loi de distribution ne s'applique qu'à l'espèce chimique commune aux deux phases.

II-6 - Les différents types d'extraction:

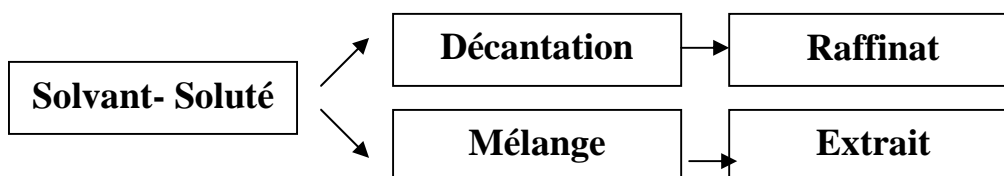
Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide.

a- Simple équilibre:

On réalise l'équilibre entre deux phases non miscibles par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une dés-extraction ou un lavage.

- Processus de l'extraction simple:

L'extraction proprement dite est réalisée par le contact intime de la solution contenant le soluté à extraire dissout dans le diluant et du solvant, puis suivie par la décantation des deux phases. On obtient ainsi une phase riche en soluté qu'on appelle EXTRAIT, et une phase pauvre en soluté appelée RAFFINAT.



L'extrait est ensuite traité de manière à séparer le soluté et le solvant, notamment par évaporation ou distillation. La nécessité de récupérer des solvants coûteux est très importante pour l'économie du procédé.

b- Extraction multiple:

La réalisation de ce mode d'extraction peut être continue ou discontinue:

- **extraction discontinue:** on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives, on utilise à chaque fois une phase organique neuve.
- **extraction continue:** elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- **extraction chromatographique:** la phase liquide mobile est une phase stationnaire qui est phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux.

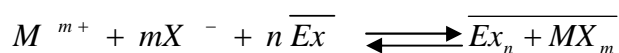
II-7 - Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide:

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

a- Extraction par solvation:

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, d'azote ou de phosphate, susceptible d'engager un doublet électronique dans la liaison de coordination avec certains atomes.

Si on a \overline{Ex} le composé organique extractant, M^{m+} l'ion métallique à extraire et X^- l'anion qui lui est associé en phase aqueuse, l'équilibre d'extraction s'écrit comme suit:



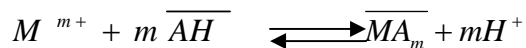
Cet équilibre montre que l'extraction sera d'autre plus forte que la concentration en extractant \overline{Ex} sera élevée.

De même en chargeant la phase aqueuse en ion X sous forme d'acide ou de sel non extractible, on favorise l'extraction. Ce phénomène est appelé relargage.

b- Extraction par échange de cations:

Les échangeurs de cations sont, par nature même, des composés ayant un caractère acide ou encore les sels de tels composés.

L'extraction dans ce cas là est un acide organique AH doté d'une acidité suffisante, il peut ainsi échange les cations métalliques avec ses propres protons selon la réaction suivantes:



Avec:

$$\text{Log}E = \text{Log}K + m\text{Log} \overline{AH} + m\text{PH}$$

Si l'échange cationique s'effectue avec un ion H^+ (c'est-à-dire si l'extraction utilisé sous sa forme acide) la distribution du métal entre la phase aqueuse et le diluant dépend généralement du PH.

c- Extraction par échange d'anion:

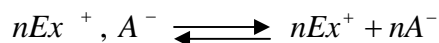
Les échangeurs d'anions sont principalement des sels d'amines lipophiles (Alamine® 336, Hostarex® A324, ...etc.) protonées ou d'ammoniums quaternaires (Aliquat® 336).

Leur action s'apparente à celle des solides échangeurs d'anions.

Ce type d'extraction nécessite d'une part que le métal soit susceptible de former des espèces anioniques avec l'anion minéral X^- :



Et d'une part que le solvant ou l'extractant soit susceptible d'échanger des anions:



La désextraction des éléments métalliques peut être obtenue en déstabilisant les complexes anioniques, pour ce qui est des amines, en revenant à la forme moléculaire de ces dernières. par exemple, le cobalt (II) peut être tout simplement désextrait dans l'eau.

Industriellement, les extractions par échange d'anions sont utilisées pour réaliser la séparation cobalt-nickel en milieu chlorure (le cobalt est extrait sélectivement sous la forme de complexe chlorure anionique) ou encore l'extraction de l'uranium en milieu sulfate acide.

Les principales extractions les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées.

d- Extraction par chélation:

Dans ce cas la molécule extractante joue le rôle d'un échangeur de cation d'une part et celui d'un extractant solvatant d'autre part.

Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel: l'un acide et l'autre sous forme d'atome donneur de doublet électroniques.

Un tel extractant a l'avantage de pouvoir saturer les électrovalences et les sites de coordination du métal.

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 organosoluble donc très extractible. Comme le cas d'extraction par échange cationique, l'extraction par chélation sera favorisée en milieu très acide.

e- Extraction par substitution:

développée par Gindin et Coll, consiste à substituer un métal N se trouvant dans la phase organique par un autre métal M présent initialement en phase aqueuse dans ce cas, l'échange est intermétallique, et la distribution est le plus souvent indépendante du PH.

Conclusion:

En conclusion, l'extraction par solvant présente de nombreux avantages qui rendent son utilisation très générale. C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à de très nombreuses substances.

II-8: Extactants Utilisées :**II-8-1 : Les acides phosphoniques et leurs applications**

La chimie du phosphore offre un large champ d'applications scientifiques et est devenue une science à part entière. Sa technologie et ses applications scientifiques sont nombreuses, variées et en plein essor surtout durant ces dernières années.

Ainsi, on peut citer quelques domaines d'applications: biologiques, thérapeutiques, agroalimentaires, énergétiques, etc.....

Le phosphore est un élément du groupe VA et de la troisième période du tableau périodique. Son numéro atomique est 15, de structure électronique $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ et de masse atomique 28,0855. Son électronégativité est intermédiaire (2,1). Ses oxydes sont à fort caractère acide.

Il peut compléter l'octet à quatre paires d'électrons disposés tétraédriquement. Celles-ci forment soit trois liaisons covalentes, ayant ainsi un arrangement pyramidal, soit quatre liaisons de covalence comme dans l'ion PH_4^+ (sp^3) homologue de l'ion NH_4^+ . Vu que les orbitales 3d du phosphore sont disponibles, tous les électrons de valence peuvent être utilisés pour donner les cinq liaisons d'un arrangement en forme d'un bipyramide trigonal comme dans PCl_5 (sp^3d), des complexes octaédriques existent aussi dans les anions tels que $[\text{PCl}_6]^-$ (sp^3d^2).

Le phosphore est absent à l'état naturel sous sa forme élémentaire, il est omniprésent en tant que constituant moléculaire, aussi bien dans le monde animal ou végétal que dans de nombreux composés inorganiques se trouvant à la surface de la terre.

Élément irremplaçable des molécules biochimiques, comme les acides nucléiques et les nucléotides, les combinaisons riches en énergie qu'il peut donner au cours des oxydations cellulaires le rendent indispensable, non seulement à la respiration cellulaire, mais également à toutes les fonctions de la cellule.

II-8-1-1 : Les domaines d'application de la chimie du phosphore

La chimie du phosphore est utilisée dans plusieurs domaines clés. En effet, l'agrochimie est l'un des champs d'applications les plus importants pour les dérivés organophosphorés biologiquement actifs : engrais, insecticides ou herbicides, comme le glufosinate ou le glyphosate.

Egalement, la médecine et la pharmacochimie ont largement intégré ces familles de composés. Les bisphosphonates s'avèrent très utiles, voire indissociables du traitement des maladies des os (ex. ostéoporose, maladie de Paget) ou des dérégulations du métabolisme du calcium (ex. hypercalcémie), alors que l'une des principales molécules antirhumatismales présente sur le marché, l'auranofine (Ridauran, Pierre Fabre Médicaments), contient de la triéthylphosphine liée à un atome d'or.

D'une manière générale, biologie et santé sont les témoins d'avancées remarquables en chimie du phosphore.

Outre les marqueurs phosphorés utilisés en radio diagnostique, deux aspects semblent prédominer : l'accès à de nouvelles molécules bioactives et le développement d'outils de synthèse. Ceci conduit à l'émergence de nouvelles molécules aux propriétés antibiotiques, antalgiques, anticancéreuses et antivirales avérées.

Utilisés dans des systèmes de filtration, d'échange ioniques ou de séparation de gaz, les matériaux obtenus trouvent aussi des applications en optique, électronique ou en catalyse, notamment dans le craquage des produits pétroliers, et font l'objet d'attention particulière dans le domaine de l'énergie, où ils apparaissent susceptibles de jouer le rôle d'électrolytes solides pour la conduction de protons dans les cellules à carburant. Les dérivés phosphorés, notamment les composés organophosphorés, sont aussi utilisés comme retardateurs de flammes ; par modification de surface ou la formation d'une couche protectrice.

II-8-1-2 : Les composés organophosphorés

Les composés organophosphorés s'avèrent très précieux pour la synthèse organique. Outre l'oléfination de Wittig, réaction la plus connue, ils offrent aux chimistes synthétistes de nombreux outils permettant la réalisation de couplages, de transformation de fonctions, de cyclisation, étapes primordiales pour l'élaboration des molécules cibles. Actuellement utilisés dans de nombreux domaines comme: huiles additives, insecticides [3], agents plastifiants, agents de flottation, additifs dans les carburants, stabilisateurs, antioxydants, agents ignifuges, surfactants, antiviraux, agents complexant ou extractant, etc.....

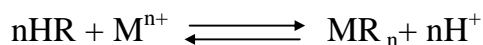
Cependant, les activités biologiques ont donné aux composés organophosphorés leurs développements commerciaux les plus considérables, notamment en tant qu'insecticides.

Les champs d'application des phosphates, phosphonates, phosphinates et autres phosphines, sont extrêmement nombreux et touchent pratiquement l'ensemble des aspects de la vie de tous les jours.

L'American Chemical Society et la Royal Chemical Society de Londres ont publié un système de nomenclature largement adopté où ils considèrent les composés organophosphorés comme des dérivés des hydrures, des oxyacides et des oxydes du phosphore. Les composés servant à cette nomenclature sont les acides correspondants (tableau 1). Tandis que les composés, ayant des liaisons carbone-phosphore, sont considérés comme des produits de substitution résultants du remplacement de l'atome d'hydrogène d'une liaison H-P par un groupement alkyle ou aryle (Annexe 3), Dans notre étude, on s'intéresse aux acides phosphoniques du point de vue de leurs propriétés chélatantes vis-à-vis du nickel.

II-8-2 : La dithizone en extraction

Les réactifs de la forme HR et dont les équilibres d'extraction sont souvent :

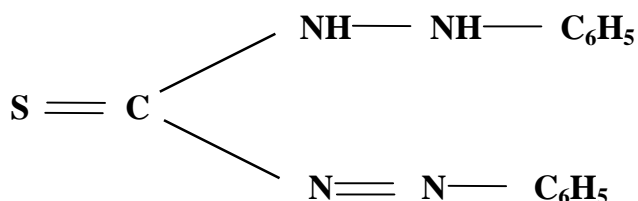


Sont appelés les **chélates**.

L'équilibre d'extraction dépend du pH de la solution aqueuse. Les liaisons de coordinence sont dues en générale aux hétéro-atomes (S, O, N). Les solubilités sont souvent importantes dans les solvants inertes, leurs composés avec des ions minéraux sont souvent aussi plus solubles dans les solvants organiques que dans l'eau. [29]

La dithizone (diphényl-thiocarbazone) que nous symboliserons par H₂Dz, présente certains avantages par rapport aux autres chélatants

- Grande capacité extractive,
- Valeur de la constante de dissociation élevée,
- Très faible agrégation en phase organique.



C'est aussi un réactif très utilisé pour la purification, même lorsque les impuretés sont à l'état de traces.

On peut parfois purifier les réactifs par agitation avec la dithizone. Par exemple l'eau distillée peut être purifiée par le peu de dithizone restant en solution aqueuse et retirée au moyen d'un solvant organique

Elle est très sélective de l'élément recherché. En changeant le pH de formation du complexe, on peut augmenter fortement la sélectivité.

Chapitre III:

Méthodes d'analyses

Chapitre III: Méthodes d'analyses**III -1- Généralités sur l'UV/Visible :**

L'absorption des rayonnements électromagnétiques par la matière dans la plage spectrale s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental.

Cette partie du spectre est désignée par l'«UV/Visible», parce qu'elle englobe les radiations perceptibles par l'œil humain. D'une manière générale elle apporte peu d'informations structurales, mais elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative.

III -2 - Le domaine spectral UV-VIS et l'origine des absorptions:

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées proche UV (185-400nm), visible (400-700nm) et très proche infrarouge (700-1100nm). la plupart des spectromètres vont de 185 à 900nm.

La limite inférieure des appareils dépend à la fois de la nature des matériaux optiques utilisés et de la présence ou non sur le trajet optique de l'air ambiant.

III -3 - Transition électronique des composés organiques:

Les composés de la chimie organique forment l'essentiel des études faites en UV/Visible. Les transitions observées ont pour origine les électrons des liaisons σ ou π et les doubles non-liant n des atomes tels H, C, N, O figure (8). Chaque fois qu'il en est possible, on indique pour toute bande d'absorption sa nature en relation avec les orbitales moléculaires (OM) concernées et le coefficient molaire « $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ » calculé au maximum de la bande d'absorption.

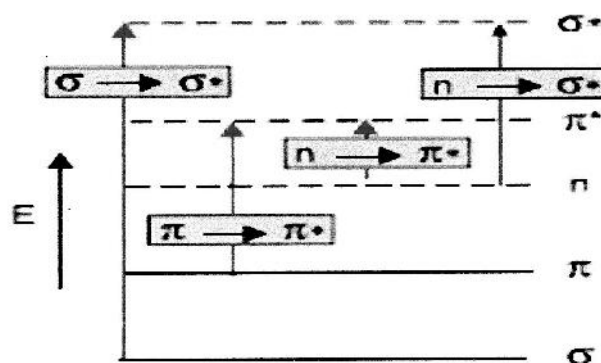


Figure 03: Transition les plus souvent rencontrées dans le domaine UV/V

III -4 - Le spectre UV-Visible:

Les spectromètres UV/Visible permettent d'obtenir le spectre des composé examinés sous la forme d'un tracé de la transmittance, ou de l'absorption, en fonction des longueurs d'onde repérées en abscisses, ici en nanomètres.

En optique, la transmittance T est une mesure de l'atténuation d'un faisceau lumineux mono chromatique basée sur la comparaison entre l'intensité lumineuse transmise (I) et l'intensité incidente (I_0) selon que l'échantillon est placé ou non sur le trajet optique entre la source et le détecteur. T est exprimé par un nombre fractionnaire ou sous forme pourcentage:

$$T = I/I_0$$

$$T\% = I/I_0 \times 100$$

Lorsqu'un faisceau lumineux travers une cuvette contenant un composé en solution, l'intensité de la lumière incidente I_0 est diminuée, si le composé absorbe une certaine quantité de lumière I .

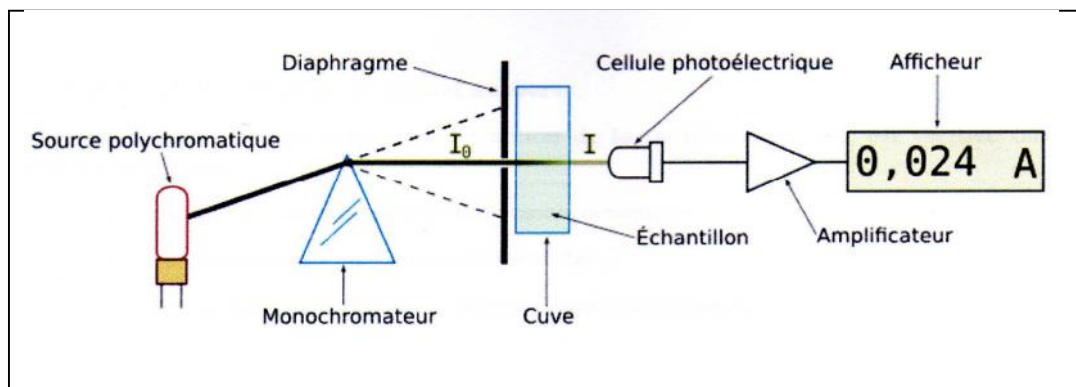


Figure 04: Schéma du principe du spectrophotomètre UV/Visible

III -5 - Lois de l'absorption moléculaire:

a- Absorbance d'une solution:

L'absorbance A d'une solution se définit comme suit:

$$A = - \text{Log } T$$

L'absorbance d'une solution varie théoriquement de 0 à l'infini, mais l'échelle d'absorbance couramment mesurée se situe entre 0 et 2.

b- Loi de Beer-Lambert:

La loi de Beer-Lambert affirme que l'absorbance d'une solution d'un composé est proportionnelle à l'épaisseur d'un milieu traversé par le faisceau et à la concentration du composé en solution:

$$A = \epsilon \times L \times C$$

- A: représente l'absorbance de la solution. c'est un paramètre sans dimension
- L: largeur de la cellule contenant la solution (cm)
- C: concentration du composé en solution (mol.l^{-1})
- ϵ : coefficient d'extinction molaire du composé ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) à une longueur d'onde λ

c- Validité de la loi de Beer-Lambert:

Cette loi, qui ne concerne que la fraction de la lumière absorbé, est vérifiée dans les conditions suivantes:

- la lumière utilisée doit être monochromatique.
- les concentrations doivent être faibles.
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène.
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.
- le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant.

III-6-Dosage volumétrique**III-6-1 : Méthode d'expérimentation:****a-Introduction:**

Nous avons réalisé par dosage complexométrique la courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du nickel et le cuivre dans la phase aqueuse après extraction.

L'utilisation de cette méthode est fort simple et fiable. Elle consiste à titrer le nickel et le cuivre par l'E.D.T.A disodique dihydraté.

Pour déceler le virage lors du titrage d'une solution aqueuse contenant du cuivre et nickel, le muréxide est utilisé qu'est un sel d'ammonium de l'acide purpurique est présenté comme H_4D^- . Il est de couleur violet rouge jusqu'à un pH=9 et violet à un pH entre 9-11.

La solution aqueuse de muréxide est instable et doit être préparée chaque jour. Ce colorant est préparé en ajoutant 0,5g de la poudre à l'eau distillée, agiter et laisser reposer le liquide saturé est utilisé lors du titrage. Chaque jour le liquide saturé est jeter, le résidu est traité avec de l'eau distillée.

b- Méthode du titrage

1. Prendre 4ml de la solution aqueuse d'une concentration en nickel ou cuivre.
2. Lui ajoute 2ml de la solution tampon goutte à goutte jusqu'au pH=10.

3. Lui ajouter quelques gouttes de l'indicateur.
4. Titrer avec de l'EDTA $5.10^{-3}M$ jusqu'à ce que la couleur change du jaune au bleu violet pour le nickel, et titrer avec de l'EDTA $5.10^{-3}M$ jusqu'à ce que la couleur change du violet à l'orange si le PH est supérieur à 5 avec le murexide, ou jusqu'à ce que la couleur change du rose ou jaune pâle si le PH est inférieur à 5 avec le P.A.N.
5. Lire le volume de l'EDTA nécessaire à la complexation du nickel et cuivre. De la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration en nickel et cuivre correspondantes.

c- Préparation des solutions

1. Préparation d'une solution aqueuse de $Ni(NO_3)_2$ 0.1M: peser 2.9g/100ml.
2. Préparation d'une solution d'E.D.T.A $5.10^{-3}M$: peser 1.8612 g/100 ml.
3. Préparation d'une solution aqueuse de $Cu(NO_3)_2$ 0.1M: peser 1.996g/100ml de $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$
4. Préparation d'une solution tampon (PH10): ajouter à 142ml de NH_3 concentré (25%) 17.5g de NH_4Cl et compléter à 250ml avec l'eau distillée

d- Produits utilisés

- * $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
- * $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$
- * CH_2Cl_2 (Dichloro-méthane)
- * L'Ammoniac NH_3
- * P.A.N
- * $EDTA \cdot 2H_2O$
- * Murexide

e- Matériels utilisés

- * pH mètre
- * Micro-burette

f-Extraction du Cuivre et Nickel :

En préparer les solutions de la phase aqueuse :

1-solution mère $10^{-1}M$

- Les solutions : $5.10^{-2}, 10^{-2}, 5.10^{-3}, 10^{-3}, 5.10^{-4}, 10^{-4}, 5.10^{-5}, 10^{-5}, 5.10^{-6}, 10^{-6}$.
- solution tampon: $PH=10, 10^{-1}M$ pour fixer le PH du solution ,et utilisée un indicateur colorée (des goutte muerxide)
- En titre avec EDTA préparé (5.10^{-3})

Chapitre VI

Les conditions optimales

IV-1 : Optimisation des conditions optimales:

Introduction:

Les études faites par expérience montre que les métaux (**Ni-Cu-Zn-Ag-Cd**) à analyser sont complexés par la dithizone et extraits dans le chloroforme avant d'être dosés par I-CP couplé à un spectromètre de masse. [03]

Par ailleurs **CHAMUPATHI .VG** et **FREISER .H** ont vérifié le rôle de la cinétique de l'interface du Nickel(II) avec les halogènes substitués par la dithizone à différentes températures de zéro à **25 °C** et une vitesse comprise entre **2000** et **5000 rpm** et cela dans une phase chloroforme-aqueux.

Dans notre étude, nous n'avons pas pris en considération la structure des complexes formés, mais on s'est basé surtout sur l'optimisation des conditions d'extraction des métaux étudiés et leur élimination dans les rejets industriels.

IV-2 : Etude technique expérimentale:

Nous avons utilisé durant ce travail l'extractant Diphényle thiocarbazone "La dithizone" cet extractant est dissout dans un solvant dichloro-méthane (CH_2Cl_2).

Préparation de la solution de dithizone H_2DZ : Pour la préparation d'une solution mère de dithizone de concentration 10^{-2} mol/l on fait dissoudre 0.25633g de H_2DZ . Dans 100ml de dichloro-méthane. La masse molaire de H_2DZ égale à 256.33 g/mol.

IV-3 : Choix des conditions optimales de l'extraction des métaux:

Le problème essentiel est l'optimisation des paramètres (pH, Température, rapport volumique, concentration, temps d'agitation et décantation).

La méthode adoptée pour réaliser l'extraction liquide-liquide consiste en une opération simple. Les essais sont réalisés dans des ampoules à décanté comportant un robinet et un bouchon parfaitement étanches sans être graissés, car les graisses se dissolvent souvent dans les solvants utilisés.

Dans toutes les expériences d'extraction, la phase organique riche en extractant (H_2DZ) est mise en contact avec la solution aqueuse riche en métal à l'aide d'une agitation manuelle, cette opération a été suivie d'une décantation et d'une séparation.

IV-4 Etude de l'extraction du cuivre et nickel :

a- Le choix de la concentration de la phase organique:

Pour choisir la concentration idéale de la phase organique on a préparé des concentrations différentes 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} mol/l après cela nous avons effectué un balayage dans le domaine du visible à l'aide d'un spectromètre moléculaire de la longueur d'onde pour avoir la meilleure absorbance qui correspond à la longueur d'onde maximale.

On trace la courbe $A = f(\lambda)$ (Figure) on a pris comme meilleure concentration

($C = 10^{-4}$ mol/l) pour la phase organique (H_2DZ) puisqu'elle est convenable à la capacité de travail du spectrophotomètre (limite de détection de l'appareil est acceptable.)

Après l'étude de spectre nous avons constaté qu'il existe deux pics d'absorption de longueur d'onde maximale : $\lambda_{\max 1} = 450 \text{ nm}$, $\lambda_{\max 2} = 600 \text{ nm}$

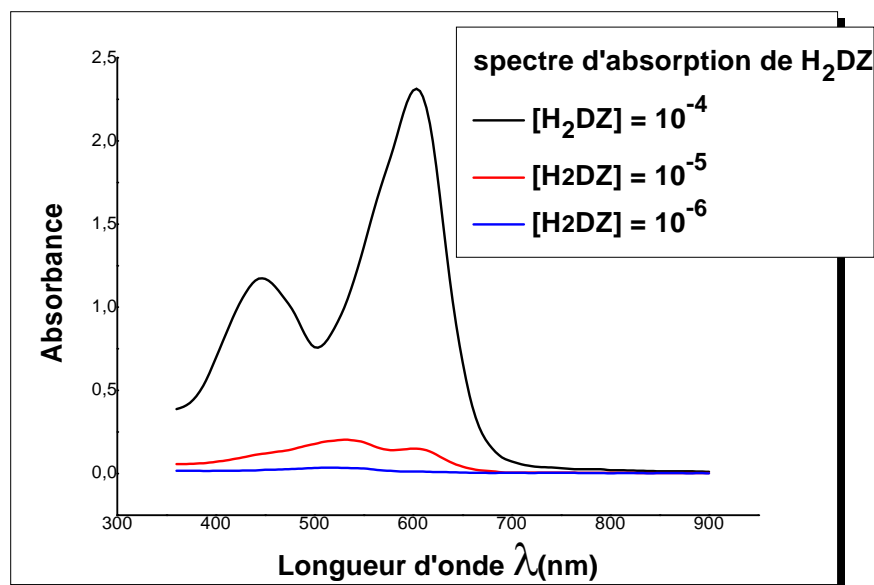


Figure 05: Spectre d'absorption de H_2DZ .

Nous avons déterminé la concentration de la phase organique à partir de travail suivant:

Préparation des solutions : 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} M.

Les spectres d'absorption de H_2DZ à différentes Concentrations:

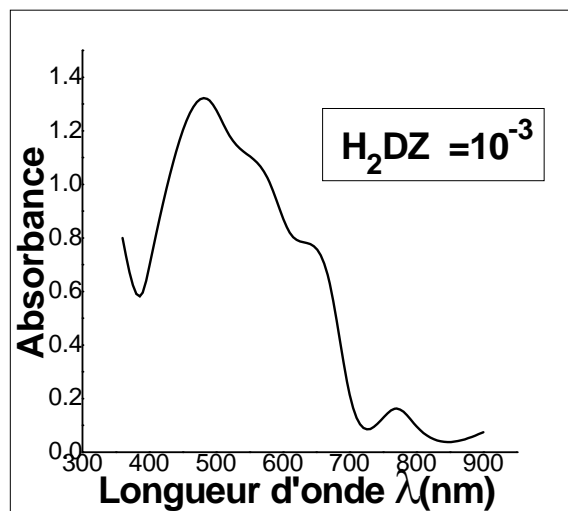


Figure 06: Spectres d'absorption de H₂DZ 10⁻³M

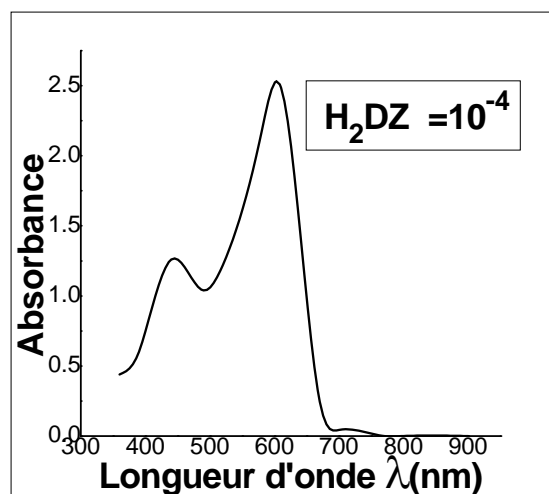


Figure 07: Spectres d'absorption de H₂DZ 10⁻⁴M

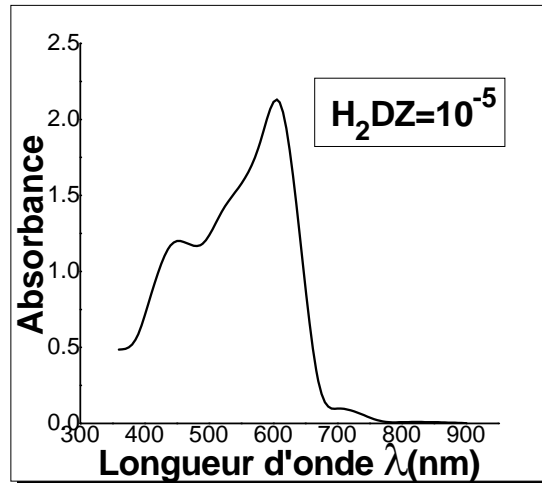


Figure 08: Spectres d'absorption de H_2DZ $10^{-5} M$

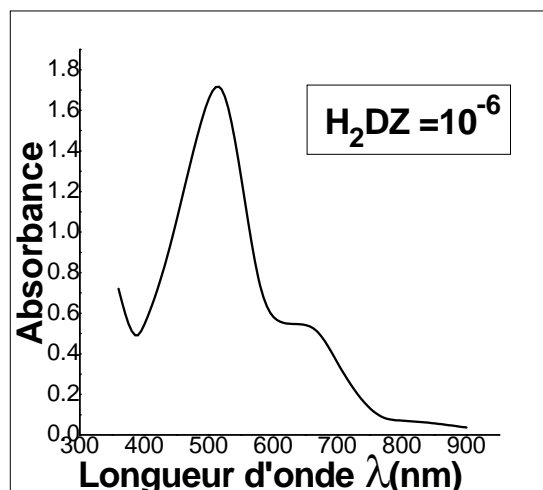


Figure 09: Spectres d'absorption de H_2DZ $10^{-6} M$

À Partir de ces graphes on choisit la concentration de la phase organique Diphényle thiocarbazone $10^{-4} M$ correspond à max .

IV-4 - 1-Extraction du cuivre (Cu):

Tableau (01): l'absorbance en fonction de longueur d'onde

On prépare une solution aqueuse Cu 10^{-2} M et analyse par UV. Visible dans le domaine (400,800nm) et lecteur la valeur max de l'absorbance.

| | | | | | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| nm | 400 | 410 | 420 | 430 | 440 | 450 | 460 | 470 | 480 | 490 |
| A | 0.159 | 0.176 | 0.186 | 0.186 | 0.163 | 0.148 | 0.139 | 0.144 | 0.178 | 0.227 |
| nm | 500 | 510 | 520 | 530 | 534 | 540 | 550 | 570 | 580 | 590 |
| A | 0.285 | 0.343 | 0.398 | 0.460 | 0.499 | 0.490 | 0.470 | 0.349 | 0.224 | 0.146 |
| nm | 600 | 610 | 620 | 630 | 640 | 650 | 660 | 670 | 680 | 690 |
| A | 0.096 | 0.072 | 0.060 | 0.054 | 0.058 | 0.052 | 0.050 | 0.045 | 0.039 | 0.037 |
| | 700 | 710 | 720 | 730 | 740 | 750 | 760 | 770 | 780 | 790 |

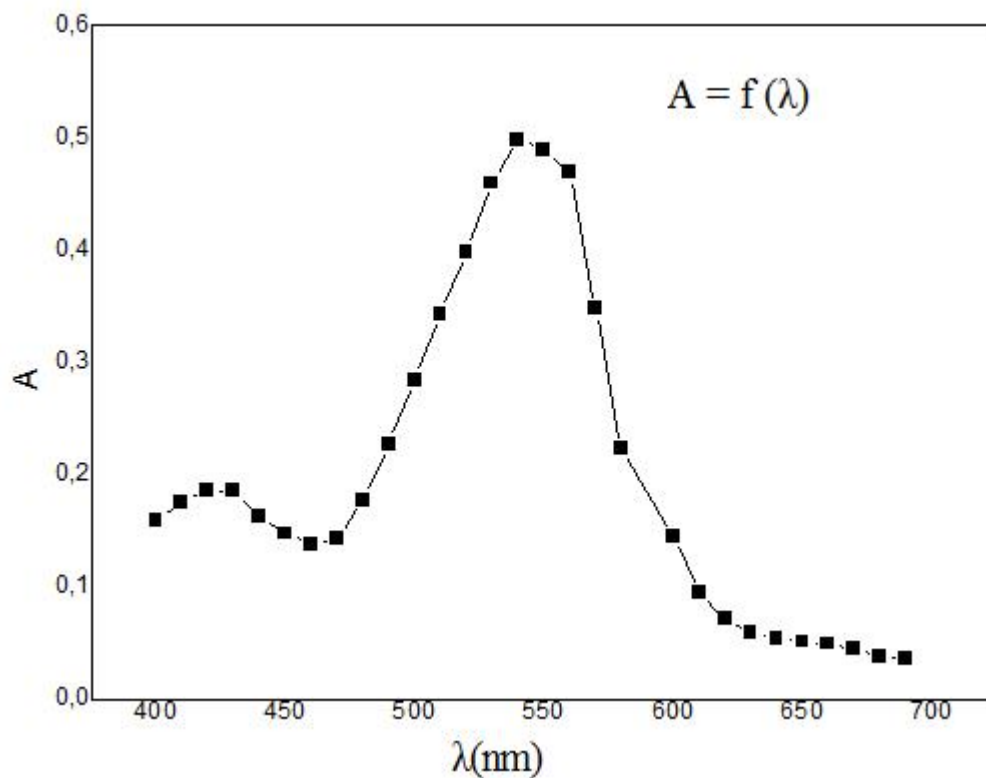


Figure 10: l'absorbance en fonction de longueur d'onde

Après le balayage on détermine : $\lambda_{\max} = 534 \text{ nm}$, qui correspond à l'absorbance maximale $A = 0.499$

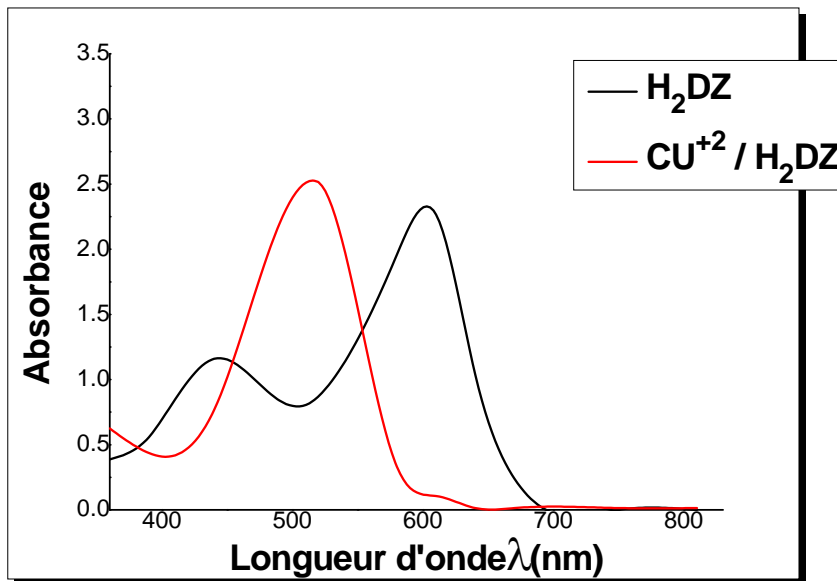
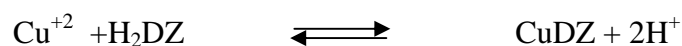


Figure 11: l'absorbance en fonction de longueur d'onde

D'après la figure on remarque le déplacement de pics d'absorption de la phase organique après l'extraction qui prouve la formation du complexe.

L'extraction du Cu par diphenyle - thiocarbazone peut être représenté par la réaction suivante :



1-1 La courbe d'étalonnage:

La courbe d'étalonnage qui permet de définir la concentration du cuivre Cu(II) dans la phase aqueuse a été déterminée par spectroscopie UV-visible en milieu tampon de pH=10 (0.1M, $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$) on utilise murexide comme indicateur colore H_4D^- .

Tableau (02): l'absorbance en fonction de la concentration de Cu

| | | | | |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------|
| [Cu]aq | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} |
| A | 0,252 | 0,282 | 1,0960 | 0,167 |
| [Cu]aq | $5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | |
| A | 0,255 | 0,173 | 0,185 | |

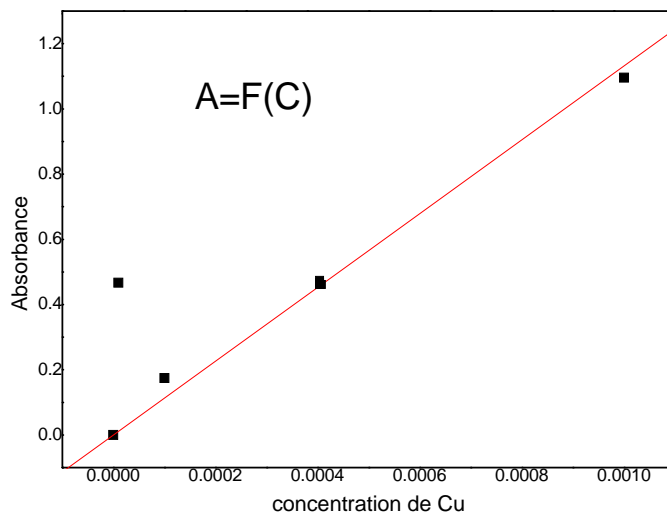


Figure 12: l'absorbance en fonction de la concentration de Cu.

Donc on a pris comme meilleur concentration 10^{-4} mol/l qui correspond à une absorbance maximale de $A= 1,0960$.

Cette concentration est utilisée dans notre travail.

1-2 Choix du rapport volumique de (Cu):

A fin de choisir le meilleur rapport volumique et après avoir fixé la concentration de la phase organique et aqueuse, on prend les rapports suivants :

$$V/\bar{V} = 1/1, 1/2, 1/3, 3/1$$

V : volume de la solution du Cu (phase aqueuse).

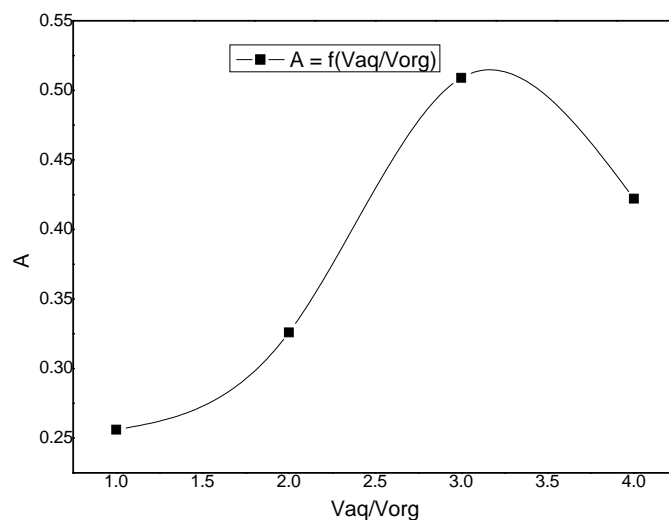
\bar{V} : volume de la solution du H_2DZ (phase organique).

Avec $t_{agi}= 5min$ $t_{déc}= 5min$ T_{amb} et $pH= 8.6$

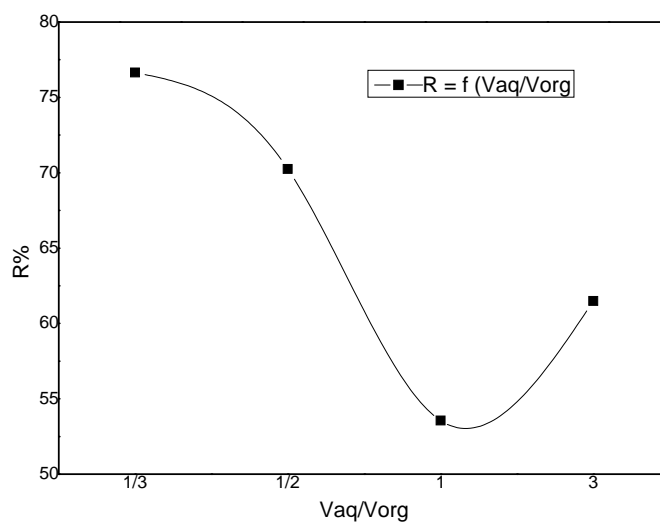
Après l'extraction et séparation des deux phases, les phases aqueuses et organiques sont analysées par UV-visible

Tableau (03): l'absorbance en fonction de rapport volumique

| | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|
| Vaq | 4 | 3 | 5.3 | 1 |
| Vorg | 4 | 1 | 2.7 | 3 |
| v/v | 1/1 | 3/1 | 1/2 | 1/3 |
| A | 0.509 | 0.422 | 0.326 | 0.256 |

**Figure 13:** rapport volumique

Notre choix s'est porté sur le rapport volumique 1/1 qui correspond à une absorbance maximale de $A=0.509$.

**Figure 14:** rendement d'extraction en fonction de rapport volumique

1-3 Choix du temps d'agitation:

Cette condition consiste à la variation du temps d'agitation après avoir fixé les conditions optimales obtenues auparavant. L'extraction donne les résultats suivants :

$$[\text{Cu}]_{\text{aq}}=10^{-4}, V/v=1/1.$$

Tableau (04): l'absorbance en fonction de temps d'agitation

| Temps | 3 | 5 | 10 | 15 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| A | 0.440 | 0.178 | 0.265 | 1.552 |

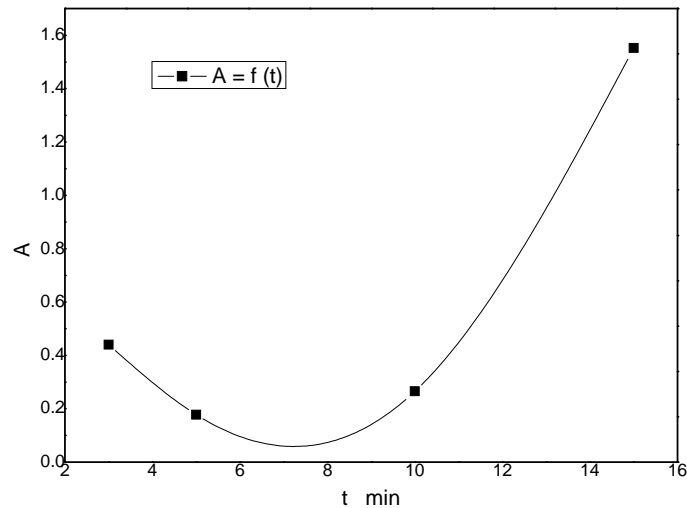


Figure 15: l'absorbance en fonction de temps d'agitation

Notre choix est basé sur la plus grande valeur de l'absorbance qui est de 1.552 à un temps d'agitation de 15 minutes. Ce temps est largement suffisant pour que la formation du complexe se réalise.

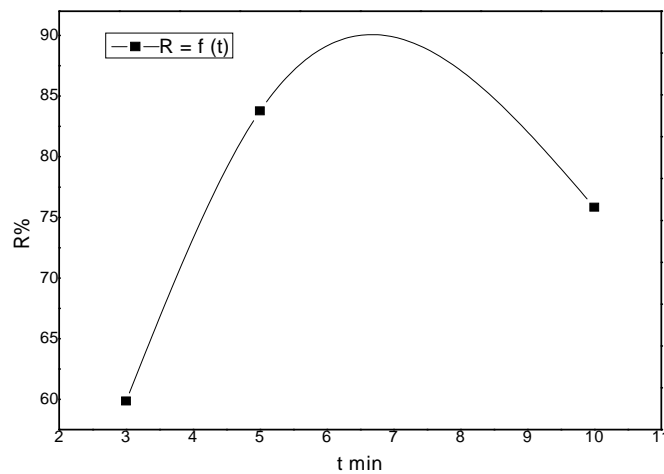


Figure 16: Le rendement en fonction de temps d'agitation

1-4 Influence de la température:

Pour l'étude de l'influence de la température, on a effectué des opérations d'extraction à différentes températures en fixant tout d'abord les paramètres suivants :

$$V/\bar{V} = 1/1 \quad t_{\text{agi}} = 15 \text{ min} \quad [\text{Cu}]_{\text{aq}} = 10^{-4}$$

Les résultats obtenus sont dressés dans les tableaux:

A cause de la volatilité du solvant organique (CH_2Cl_2), on a limité notre intervalle de variation de température à 40°C .

Tableau (05): l'absorbance en fonction de température

| | | | | |
|------|-------|-------|-------|-------|
| T(c) | 20 | 30 | 35 | 40 |
| A | 0.850 | 0.219 | 0.738 | 1.180 |

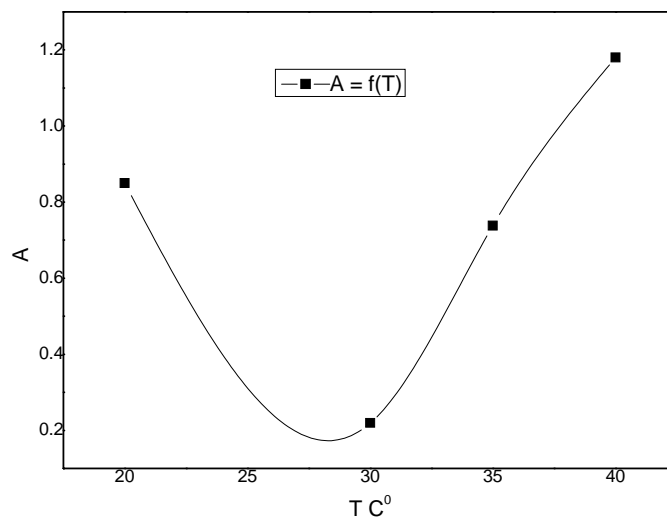


Figure 17: l'absorbance en fonction de température

On remarque que la meilleure température pour l'extraction du cuivre est de 40°C , qui correspond à une absorbance de 1.180.

Remarque: T supérieure à 40°C l'absorbance va diminuer.

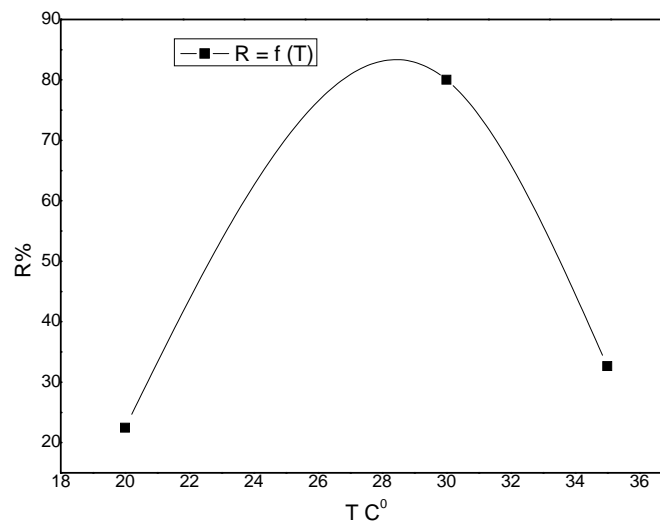


Figure 18: rendement d'extraction en fonction de température

1-5 Influence du pH:

Les expériences ont montré que le pH influe fortement sur le procédé d'extraction c'est pourquoi nous avons varié le pH de la phase aqueuse afin de fixer les autres paramètres $V/V = 1/1$, $t_{agi} = 15\text{min}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $[\text{Cu}]_{aq} = 10^{-4}$

Tableau (06): l'absorbance en fonction de pH

| pH | 4 | 5 | 7 | 10 | 12 |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| A | 0.219 | 0.290 | 0.240 | 0.280 | 0.245 |

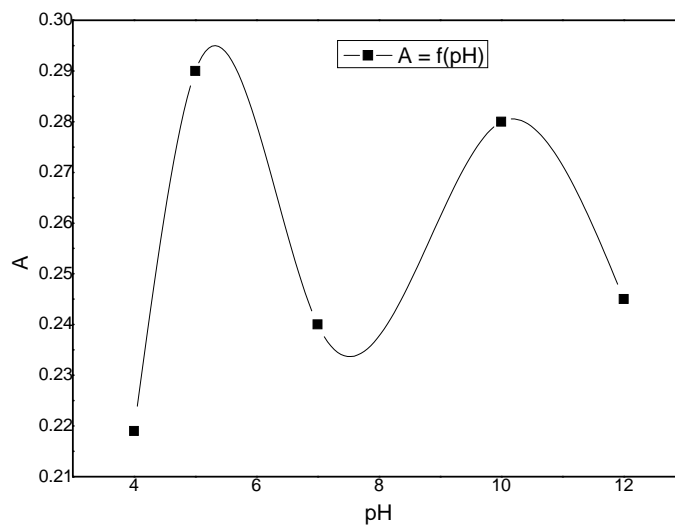


Figure 19: l'absorbance en fonction de pH

On constate que le pH optimum est égal à 5, qui correspondent à, une absorbance de 0.290.

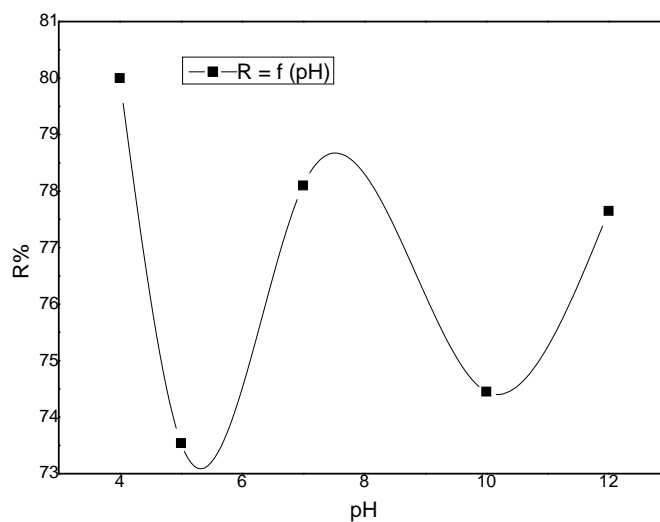


Figure 20: rendement d'extraction en fonction de pH

Remarque: pH>12 le rendement sera diminué.

1-6 Les faits des agents :**1-6-1 Influence de l'ajout en acide nitrique:**

Pour vérifier l'influence de l'ajout d'un acide ayant un ion commun avec la phase aqueuse sur le rendement d'extraction, nous avons modifié la phase aqueuse par l'addition de l'acide nitrique.

L'acidité libre s'avère être un paramètre fondamental pour l'augmentation des rendements d'extraction. Toutefois si elle est très élevée, l'acide lui-même est extrait diminuant ainsi l'extraction du métal **1-6-2**.

1-6-2 Influence de l'ajout KNO₃:

Pour vérifier l'influence de l'ajout KNO₃ ayant un ion commun avec la phase aqueuse sur le rendement d'extraction, nous avons modifié la phase aqueuse par l'addition de KNO₃.

1-6-3 Ajout de l'acide phosphoriques :

L'acide phosphonique est un acide synthétique, Pour vérifier l'influence de cette acide en ajout une petite quantité dans l'étape finale.

T=40°C, pH=5, V/v=5, Tagit=15min, [Cu]_{aq}=10⁻⁴ M, [Cu]_{org}=10⁻⁴ M.

Tableau (07): Variation de l'absorbance selon les agents

| Agent | HNO ₃ | KNO ₃ | NC ₈ P ₂ O ₂ |
|-------|------------------|------------------|---|
| A | 0.290 | 0.280 | 0.364 |

D'après le tableau on remarque que l'absorbance est diminuée ce qui montre que l'ajout de l'acide nitrique et le sel (KNO₃) et l'acide phosphonique diminue le rendement de l'extraction.

IV-4 -2-Extraction de Ni:

En prépare une solution aqueuse Ni 10^{-2} M et analyse par UV. Visible dans le domaine (400,800nm) et lecteur la valeur max de l'absorbance

Tableau (08): l'absorbance en fonction de longueur d'onde

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 400 | 410 | 420 | 430 | 440 | 450 | 460 | 470 | 480 | 490 |
| 1.634 | 1.740 | 1.877 | 2.084 | 2.287 | 2.561 | 2.822 | 2.865 | 2.890 | 2.623 |
| 500 | 510 | 520 | 530 | 540 | 550 | 560 | 570 | 580 | 590 |
| 2.119 | 1.537 | 1.073 | 0.788 | 0.6331 | 0.547 | 0.504 | 0.475 | 0.456 | 0.441 |
| 600 | 610 | 620 | 630 | 640 | 650 | 660 | 670 | 680 | 690 |
| 0.432 | 0.425 | 0.415 | 0.405 | 0.404 | 0.391 | 0.387 | 0.380 | 0.361 | 0.354 |
| 700 | 710 | 720 | 730 | 740 | 750 | 760 | 770 | 780 | 790 |
| 0.335 | 0.302 | 0.205 | 0.192 | 0.185 | 0.175 | 0.173 | 0.165 | 0.160 | 0.594 |

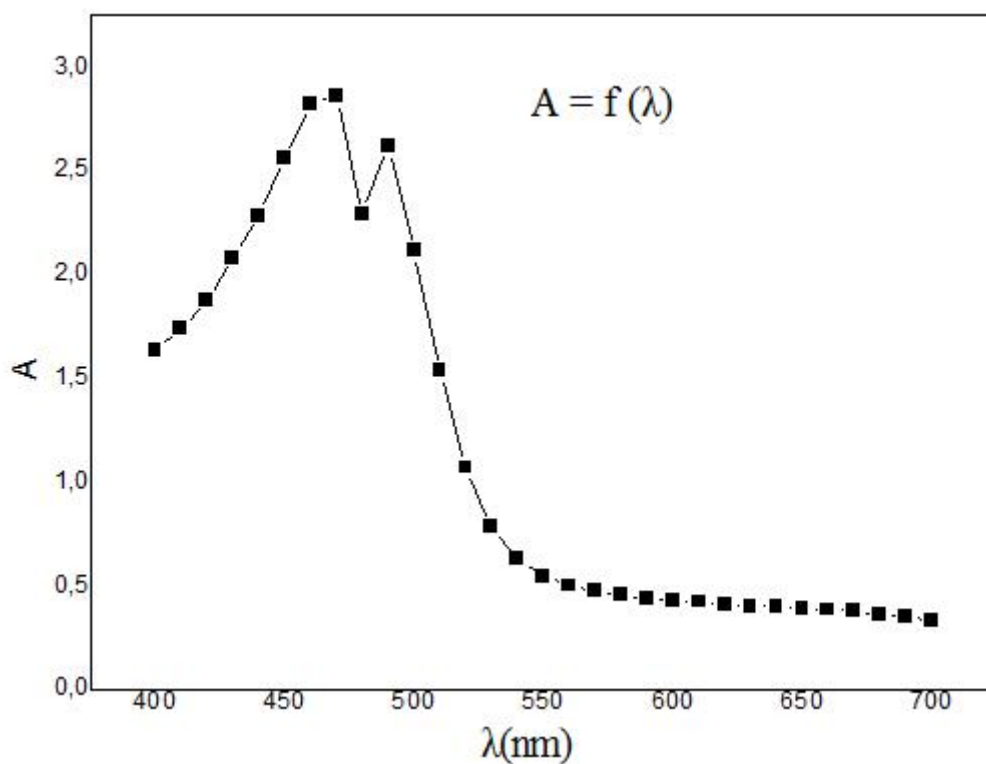


Figure 21: l'absorbance en fonction de longueur d'onde

Après le balayage on détermine $\lambda_{max}=480\text{nm}$ qui correspond à l'absorbance maximale $A=2.890$.

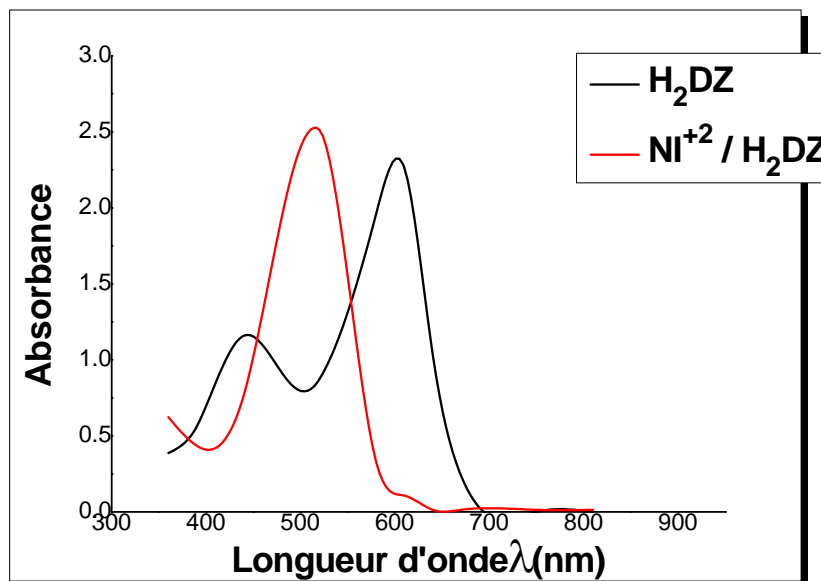
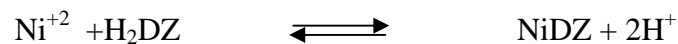


Figure 22: l'absorbance en fonction de longueur d'onde

D'après la figure (18) on remarque le déplacement de pics d'absorption de la phase organique après l'extraction qui prouve la formation du complexe.

L'extraction du Ni par diphenyle - thiocarbazone peut être représenté par la réaction suivante :



2-1 La courbe d'étalonnage:

La courbe d'étalonnage qui permet de définir la concentration du Nickel Ni(II) dans la phase aqueuse a été déterminée par spectroscopie UV-visible en milieu tampon de Ph=10 (0.1M, NH₃+NH₄CL+H₂O) on utilise murexide comme indicateur colore H₄D⁻.

Tableau (09): l'absorbance en fonction de la concentration de Ni

| | | | | |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| [Ni]aq | 10 ⁻² | 10 ⁻³ | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁵ |
| A | 1,199 | 0,158 | 0,109 | 0,958 |
| [Ni]aq | 5 . 10 ⁻³ | 5 . 10 ⁻⁶ | 5 . 10 ⁻⁴ | |
| A | 1,331 | 0,825 | 1,482 | |

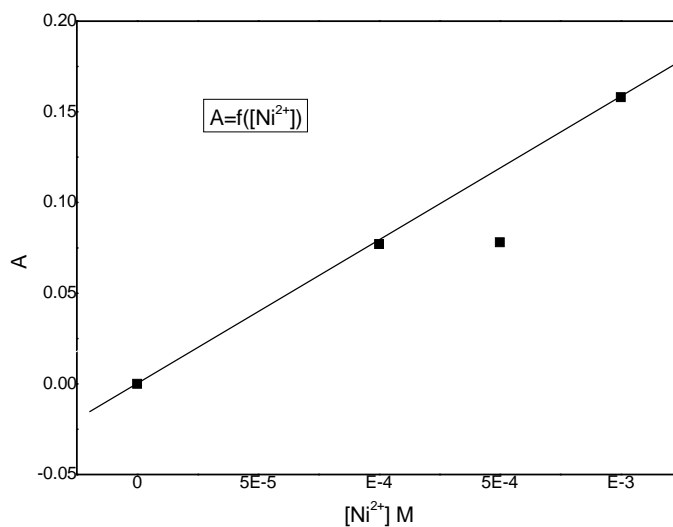


Figure 23: l'absorbance en fonction de la concentration de Ni

Donc on a pris comme meilleur concentration 10^{-4} mol/l qui correspond à un absorbance maximale de $A= 0.109$, (qui ce trouve sur la droite d'étalonnage).

Cette concentration est utilisée dans notre travaille.

2-2 Choix du rapport volumique de (Ni):

A fin de choisir le meilleur rapport volumique et après avoir fixé la concentration de la phase organique et aqueuse, on prend les rapports suivants

$$V/\bar{V} = 1/1, 1/2, 1/3, 3/1$$

Avec $t_{\text{agi}}= 5\text{min}$ $t_{\text{déc}}= 5\text{min}$ T_{amb} et $\text{pH}= 8.6$

Après l'extraction et séparation des deux phases, les phases aqueuses et organiques sont analysées par UV-visible

Tableau (10): L'absorbance en fonction de rapport volumique

| | | | | |
|------|-------|-------|-------|------|
| Vaq | 5,3 | 4 | 2 | 6 |
| Vorg | 2,7 | 4 | 6 | 2 |
| V/v | 1/2 | 1/1 | 1/3 | 3 /1 |
| A | 0,156 | 0,384 | 0,103 | 0,74 |

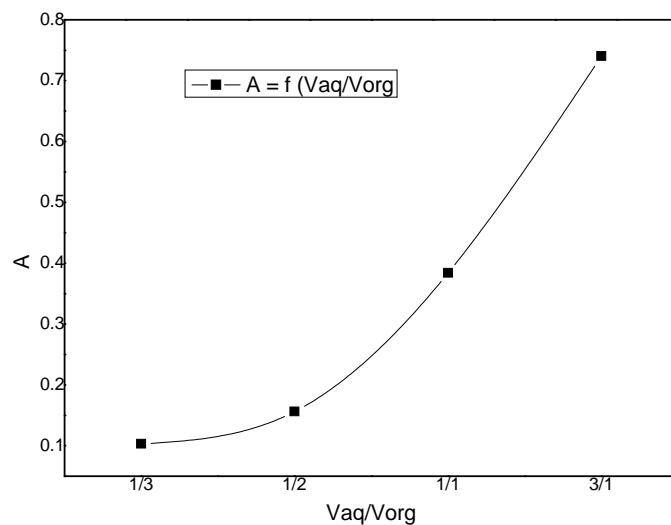


Figure 24: L'absorbance en fonction de rapport volumique

Notre choix s'est porté sur le rapport volumique 3/1 qui correspond à une absorbance maximale de $A=0.74$

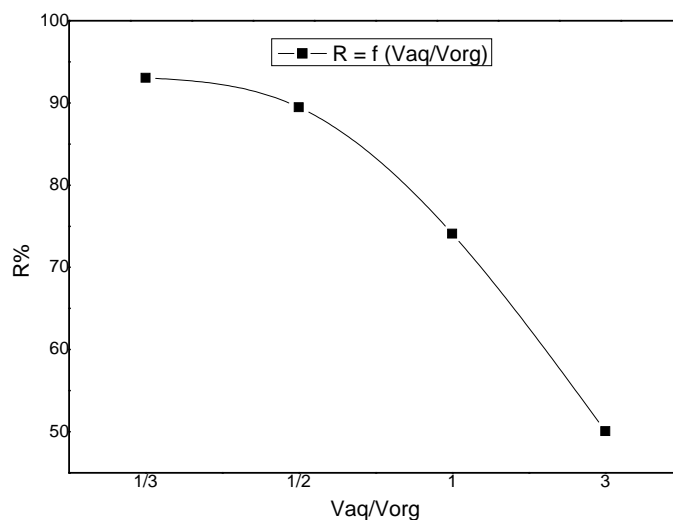


Figure 25: rendement d'extraction en fonction de rapport volumique

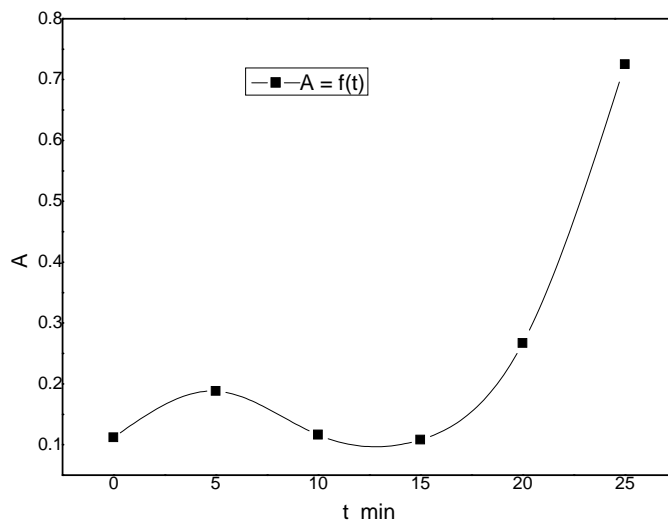
2-3 Choix du temps d'agitation:

Cette condition consiste à la variation du temps d'agitation après avoir fixé les conditions optimales obtenues auparavant. L'extraction donne les résultats suivants :

$$[\text{Ni}]_{\text{aq}} = 10^{-4}, V/v = 3$$

Tableau (11): l'absorbance en fonction de temps d'agitation

| T(min) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A | 0.112 | 0.188 | 0.116 | 0.108 | 0.267 | 0.725 |

**Figure 26:** l'absorbance en fonction de temps d'agitation

Notre choix est basé sur la plus grande valeur de l'absorbance qui est de 0.725 à un temps d'agitation de 25 minutes. Ce temps est largement suffisant pour que la formation du complexe se réalise.

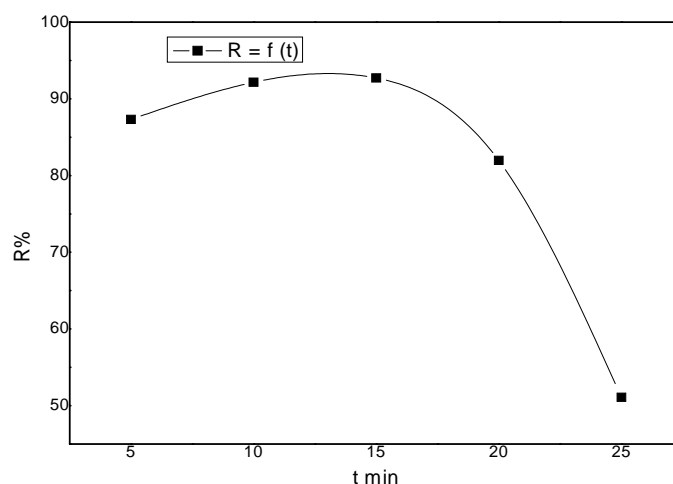


Figure 27: rendement d'extraction en fonction de temps d'agitation

2-4 Influence de la température:

Pour l'étude de l'influence de la température, on a effectué des opérations d'extraction à différentes températures en fixant tout d'abord les paramètres suivants:

$$V/\bar{V}=3/1 \quad t_{agi}=25 \text{ min} \quad [Ni]_{aq}=10^{-4}$$

Tableau (12): l'absorbance en fonction de température

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| T | 20 | 30 | 35 | 40 |
| A | 0.673 | 0.743 | 1.462 | 0.165 |

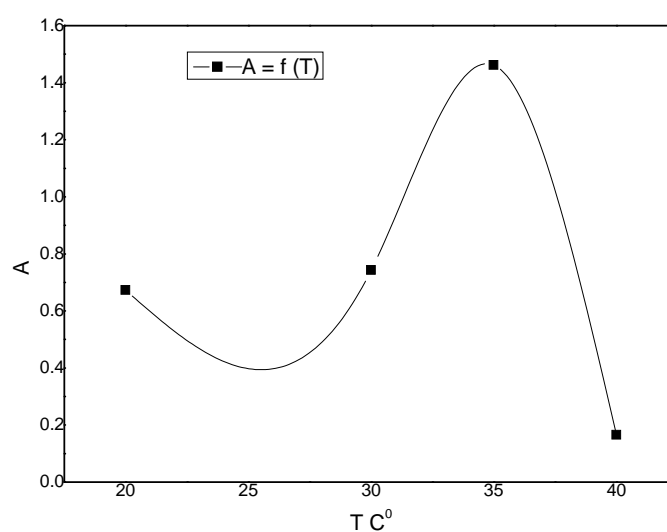


Figure 28: l'absorbance en fonction de température

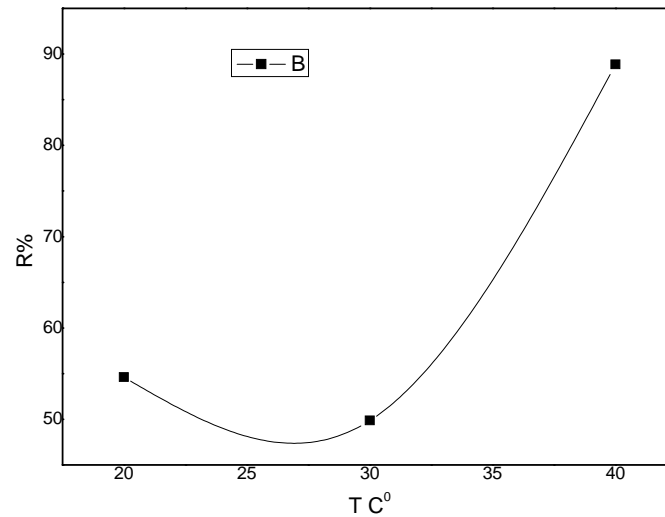


Figure 29: rendement d'extraction en fonction de température

2-5 Influence de pH :

Les expériences ont montré que le pH influe fortement sur le procédé d'extraction c'est pourquoi nous avons varié le pH de la phase aqueuse afin de fixer les autres paramètres

$V/\bar{V} = 3/1$, $t_{agi} = 25\text{min}$, $T = 35^\circ\text{C}$, $[\text{Ni}]_{aq} = 10^{-4}$

Tableau (13): l'absorbance en fonction de pH

| pH | 3 | 7 | 11 |
|----|-------|-------|-------|
| A | 0.230 | 0.204 | 0.207 |

D'après le tableau (13) on choisit le pH qui correspond à l'absorbance maximale pH=3.

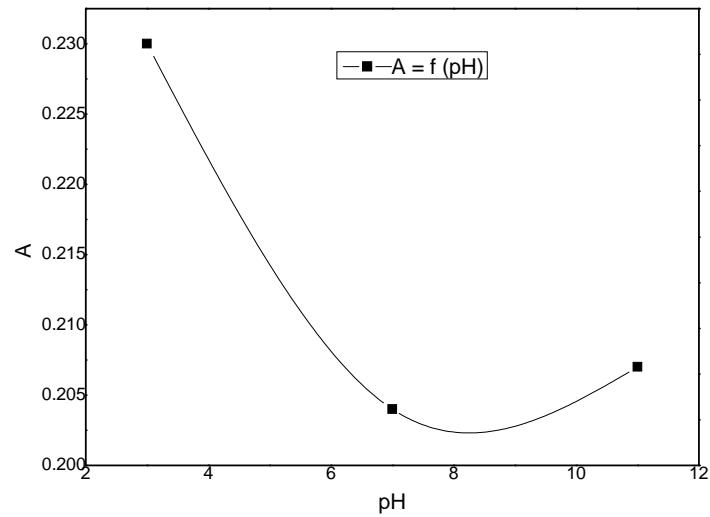


Figure30: l'absorbance en fonction de pH

On constate que le pH optimum est dans le milieu acide

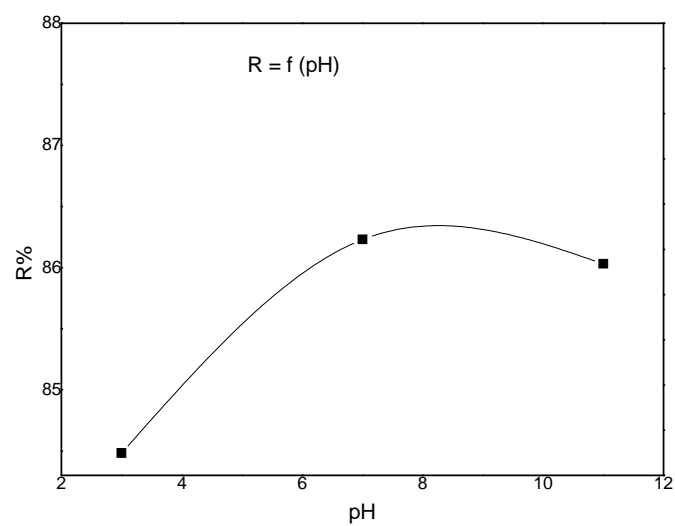


Figure 31: rendement d'extraction en fonction de pH

2-6 Les faits des agents:

2-6-1 Influence de l'ajout en acide nitrique:

Pour vérifier l'influence de l'ajout d'un acide ayant un ion commun avec la phase aqueuse sur le rendement d'extraction, nous avons modifié la phase aqueuse par l'addition de l'acide nitrique.

L'acidité libre s'avère être un paramètre fondamental pour l'augmentation des rendements d'extraction. Toutefois si elle est très élevée, l'acide lui-même est extrait diminuant ainsi l'extraction du métal [2pip01].

2-6-2 Influence de l'ajout KNO₃:

Pour vérifier l'influence de l'ajout KNO₃ ayant un ion commun avec la phase aqueuse sur le rendement d'extraction, nous avons modifié la phase aqueuse par l'addition de KNO₃.

2-6-3 Agout de l'acide phosphonique :

L'acide phosphonique est un acide synthétisé, Pour vérifier l'influence de cette acide en ajout une petite quantité.

T=35c, pH=3, V/v=3/1, Tagit=15min, [Ni]_{aq}=10⁻⁴, [Ni]_{org}=10⁻⁴

Tableau (14): variation de l'absorbance selon les agents ajoutés

| Agent | HNO ₃ | KNO ₃ | NC ₈ P ₂ O ₂ |
|-------|------------------|------------------|---|
| A | 0.230 | 0.202 | 0.150 |

D'après le tableau on remarque que l'absorbance est diminuée ce qui montre que l'ajout de l'acide nitrique et le sel (KNO₃) et l'acide phosphonique diminue le rendement de l'extraction.

Remarque: on calcule le rendement de l'extraction par la loi suivante :

$$R = (C_i - C_f) / C_i \times 100$$

Conclusion

Conclusion Générale

Conclusion Générale:

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude de l'optimisation des conditions de l'extraction des métaux lourds par un extractant comme la dithizone qui est très utilisée en chimie analytique pour la complexation de plusieurs éléments.

Notre étude a nécessité l'utilisation de techniques d'analyse qui est : la spectrophotométrie d'absorption moléculaire (UV-Visible) .

L'objet de ce travail était la réalisation de l'extraction du Ni(II) et Cu(II) par dithizone (Diphinyle thiocarbazone) , dissout dans le déchloro- méthane (CH_2CL_2)

En premier lieu, l'étude de la variation du rendement de l'extraction du Ni^{2+} et Cu^{2+} par dithizone a montré que ce processus suit une cinétique très rapide.

L'étude de l'effet de la variation du rapport volumique sur le rendement de l'extraction du Ni^{2+} et Cu^{2+} a montré que $V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 2/1$ et 1 respectivement est le rapport correspondant au meilleur rendement.

Les résultats expérimentaux des extractions réalisées ont montré que les valeurs optimales des paramètres opérationnels, correspondants à un rendement maximal, sont :

$$\begin{aligned} [\text{Ni}^{2+}] &= 10^{-4} \text{ M}, [\text{H}_2\text{DZ}] = 10^{-4} \text{ M}, V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 3/1, T = 35^\circ\text{C} \\ [\text{Cu}^{2+}] &= 10^{-4} \text{ M}, [\text{H}_2\text{DZ}] = 10^{-4} \text{ M}, V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} = 1 T = 40^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Les résultats montrent que 83.73% et 91.31% de la quantité du cuivre et du nickel a été éliminée de la matière organique.

L'augmentation de la valeur du pH initial de la phase aqueuse défavorise le processus de l'extraction ceci justifie le caractère acide de notre extractant utilisé.

L'augmentation de la température a eu un effet positif sur l'extraction de notre cation métallique c.a.d on peut voir un meilleur résultat de rendement dans le Domain industrielle.

Les résultats obtenus nous a permis de mener à bien cette séparation en éliminant ses ions par extraction successive, on se basant sur une deuxième méthode pour

Conclusion Générale

vérification la présence de l'ion métal dans la phase aqueuse après extraction cette méthode est l'absorption atomique.

Enfin en tenant compte de tous ses résultats nous avons pu essayer de régler un problème plus scientifique qu'économique à notre avis car le problème de l'extraction des métaux par un extractant est vraiment compliqué et nécessite une étude approfondie comme nous l'avons fait.

Annexes

ANNEXES:

- Matériels utilisés

- * pH mètre
- * Micro-burette
- * UV/Visible

Tableau 1. Propriétés physiques du Nickel.

| | |
|--|-------|
| Symbole | Ni |
| Nombre atomique | 28 |
| Masse atomique g/mol | 58.71 |
| Densité | 8.9 |
| Température de fusion (°C) | 1450 |
| Température d'ébullition (°C) | 3000 |
| Rayons atomique (Å⁰) | 1,24 |
| Rayons ionique (Å⁰)Ni⁺² | 0,78 |

Tableau (2): Propriétés physico-chimiques du Cuivre

| | |
|---|--------------------|
| Nombre atomique | 29 |
| Masse atomique | 63.546 |
| Densité (g/cm ³) pour un cristal | 8.96 |
| Isotopes stables | 63 et 65 |
| Point de fusion (°C) | 1083 |
| Point de d'ébullition (°C) | 2596 |
| AH sublimation (cal/mole) | 79.2 |
| AH Vaporisation (K cal/g) | 72.81 |
| Potentiel d'ionisation (ev) 1 ^{ère} , 2 ^{ème} , 3 ^{èm} | 7.68, 20.34, 29.50 |
| Electronégativité | 1.9 |
| Potentiel électronique (ev) Cu/Cu ⁺ , Cu ⁺ /Cu | 0.522, 0.345 |
| Rayon atomique (A°) | 1.57 |
| Rayon ionique (A°) Cu ⁺ , Cu ²⁺ | 0.96, 0.72 |
| Conductivité thermique à 20°C (°C ⁻¹ Cm ⁻¹) | 0.948 |
| Résistivité (micro ohm.cm) à 20 °C | 1.673 |
| Viscosité (CP) à 1100°C | 4.5 |
| Tension de surface (dynes/cm) à 1150°C | 1104 |
| Le potentiel d'ionisation (K cal/mole) | |
| Cu → Cu ⁺ + 1e ⁻ | 178 |
| Cu → Cu ⁺² + 2e ⁻¹ | 646 |

Référence Bibliographiques

- [01] Technique de l'ingénieur, matériaux métallique, élaboration et recyclage ME1.1987
- [02] Analyse qualitative, alexeve ,4^{ème} édition MIR ,Moscow 1980
- [03] Précis de chimie générale et la chimie minérale ,3^{ème} édition, 1974.
- [04] L.Dommenge,Flahaud.precise de chimie générale et minirale.Tome2.Cu,p471
- [05] Francis Rouessac and Annick Rouessac. Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques, Second Edition, John Wiley& Sons. 2007, pp . 167-202.
- [06] Renne Prunet,Dminique Bourdin et Danielle Prévôtiaux, Structure de la matière (Chimie inorganique), Sciences et technologies de laboratoire, édition (1996).
- [07] M. BERNARD, Chimie minérale, paris (1998).
- [08] C.S.G.Phillips,R.J.P.Williams,V.Herault,Chimie minerale,Tome II metquxm Pgris (1971)
- [09] G.CHQRLO: dosage absortiometrique des élément minéraux , ed MASSON ,PARIS1978
- [10] M.H.Depledje, comp.Biochim.physiol. Vol. 87c;n°1,pp15-19,(1987).
- [11] K.S.Ehrlich,M.A.Jackson et al, Ann.Int.Med., 110,710(1989)
- [12] Hurst, Peter ; Hay, Alastair ; Dudley, Nigel.Pesticide Handbook. Ed.1991
- [13] Technique de l'ingénieur, Génie et procédés chimiques (operations chimiques unitaires-extraction liquide-liquide par CHRISTIAN LORRAIN). J3 1987
- [14] Kathrine A. Bakeev.: Pross Analytical Technology Spectroscopic Tools and Implementation Strategies for the Chemical and Pharmaceutical Industries; Blackwell,pp. 170-186,2005.
- [15] Treybal RE. Liquid Extraction. 2nd Ed. ; Mc Graw-Hill pub. (1963)
- [16] Michael Cox and Hans Reinhardt., The use of solvent Extraction in the Recovery of waste. In: Jan Rydberg., Michael Cox., Claude Musikas., Gregory R. choppin (Eds), solvent Extraction Principales and Practice . Marcel Dekker pub, pp 1-39 (2004)
- [17] A. Leblanc, L. Fosset, G. Magnaud, G. Delmas, H. Sentenc-Roumanou. Phosphorus, Sulphur and silicon. Nouveaux décontaminants. Destruction Oxydative d'un Simili [simili] de l'ypérite, pp 79,141-145 (1993)

Références Bibliographiques

- [18] J. Stary and E. Hladky, Systematic study of the solvent extraction of metal - diketones. *Anal. Chem. Acta*, pp28, 227-235 (1963)
- [19] G. M. Ritcey and A.W.Ashbook, "Solvent Extraction Principales and Applications to process Metallurgy", Elsevier. Part I, 1984. Memoire de M'hamed Kaid (magister)
- [20] Sohair A. El-Reefy, Nasser S. Awwad, Hisham F. Aly. Liquid-Liquid Extraction of Uranium from phosphoric Acid by HDEHP-CYANEX-921 Mixture. *J. Chem Tech & Biotech*, pp 69,271-275, (1999)
- [21] KIRSCH T and MAURER G. Distribution of Citric, Acetic and Oxalic Acid between water and Organic Solutions of Tri-n-Octylamine. *Fluid Phase Equilibria* 1998; 142:235-266
- [22] SABOLOVA E, SCHLOSSER S, MARTAK J. Liquid-Liquid Equilibria of Butyric Acid in water + solvent Systems with Trioctylamine as Extractant. *J Chem Eng Data* 2001; 46: 735-745
- [23] Korean journal of chemical engineering 1998; (17)5: 528-533
- [24] SENOLA.A. Extraction Equilibria of Nicotinic Acid Using Alamine 336 and Conventional Solvents: Effect of Diluent. *Chem Eng Journal* 2001; 83: 155-163
- [25] SUSANA PEREZ de ORTIZ and DAVID STUCKEY. 2004. Recent-Advances in Solvent Extraction Process: pp.1-2
- [26] JOHNR.DEAN.Extraction Methods for Environmental Analysis, John Wiley & Sons. UK.1998.pp-23-34
- [27] COTE G, Extraction liquid-liquide, Technique de l'ingénieur, fascicules J 2760
- [28] I bid. Pp. 305-306.
- [29] John V. Kenkel. 2003, Analytical Separations.pp. 302-304
- [30] S.M. Reed and J.E. Hutchison " An Environmentally Benign Synthesis of Adipic Acid" *J. Chem. Ed.* 77: 1627-8, (2000)
- [31] Hitoshi Watarai, catalytic Effect of the Liquid-liquid Interface in Solvent Extraction Kinetics. *Anal. Chem*, pp 73, 5214-5219. (2001)
- [32] Y. Marcus and Kertes. "Ion exchange and solvent extract of metal complexes", *Wielly interscience*, pp 815-858, (1969)
- [33] M. Kaid. Synthèse d'acides phosphoniques; leurs application a la catalyse et a la l'extraction du ZnII ;Cull et La III Doctorat Univ Tlemcen 2009
- [35] HANSON C, KERTES AS.Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction.The Chemistry of Solvent Extraction. Ed. Pergamon Press Ltd 1971

Résumé:

L'industrie chimique moderne est l'une des industries qui se base sur les découvertes récentes de la recherche scientifique, qui aide à surmonter les taches telque l'existence des impuretés dans les substances. Ces impuretés posent des problèmes dans des domaines vitaux **ex** : les industries pétrolières, nucléaires et thérapeutiques, ainsi dans les méthodes physiques et chimiques utilisées dans les différentes industries.

Dans le but d'éviter ces problèmes, plusieurs méthodes de purification et d'extraction des impuretés des substances ont été posées, parmi celles le plus souvent utilisés sont :

1-l'extraction du solvant

2-formation des complexes

Dans notre projet de recherche, nous avons essayé d'étudies ces deux méthodes vu leurs importance dans la chimie analytique moderne

Vu cette grande importance nous avons optimisé les paramètres de l'extraction de cuivre et nickel par dithizone on appliquant une méthode analyse UV visible.

MOTS CLES :

Extraction liq-liq, Métaux lourds, Dithizone

الكيميائية الحديثة أهم
تعرضها
مجالات حيوية - البترولية والنوية والأدوية - الكيميائية والفيزيائية
سببه
يعود له
هدف هذه
بين هذه
عديدة للتنقية
حيث
معيئة
يخلطها
1- يبي.
2- تكوين
وهذا شمله
حيث بين أهم
الكيمياء التحليلية الحديثة.
انه
أهمية كبيرة تحديد معايير
الطريقة التحليلية
جهاز Uv-visible.
النيكل الديتيزون

كلمات مفتاحية:

-سائل، معادن ثقيلة، الديتيزون.