

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie physique

Par

Melle Ghemdane Fazia

Thème

**Optimisation des paramètres d'extraction liquide-liquide de
l'argent et du cuivre par le 2-mercaptobenzothiazole**

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

Mr SAHMOUNE Amar	Professeur-U.M.M.T.O	Président
Mme KLALECHE/MITICHE Lynda	M.C.B-U.M.M.T.O	Rapporteuse
Mme BENKHEMOU Malika	M.A.A-U.M.M.T.O	Examinatrice
Melle ANNANE Kahina	M.A.A-U.M.M.T.O	Examinatrice

Promotion 2014

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je remercie tout d'abord le bon Dieu, le tout puissant pour la volonté et le courage qu'il m'a donné pour avoir terminé ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mme. KLALECHE /MITICHE LYNDA, maître de conférences à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, ses lectures attentives, ses conseils judicieux et le soutien constant qu'elle m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

Mes sincères remerciements vont aussi à Mr. SAHMOUNE AMAR, professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour toute sa gentillesse qu'il m'a toujours témoignée et pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée à chaque fois que je le sollicite. Je le remercie également d'avoir accepté d'être président du jury de soutenance de ce mémoire.

Je remercie vivement aussi Melle. ANNANE KAHINA, maître assistante à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui a accepté d'examiner ce travail. Je la remercie également de m'avoir fait profiter de son expérience et surtout pour sa sympathie et son bon humour.

Je tiens à exprimer mes plus respectueux remerciements à Mme. BENKHEMOU MALIKA, maître assistante à l'université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Enfin, je remercie ma famille et les membres d'équipe qui m'ont toujours soutenu et encouragé.

DEDICACES

A l'aide de DIEU tout puissant, qui trace le chemin de ma vie, j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie :

A Ma très chère mère TASSADIT et mon très cher père AMMAR, qui ont toujours veillé sur moi et m'ont toujours soutenu et encouragé, que dieu me les protège;

A mes chers frères et sœurs;

A mes grands-mères;

A toute ma famille;

A toutes mes amies, particulièrement Nadia et Dhriffa;

A Toutes les personnes m'ayant beaucoup soutenu et apporté leurs aides, leurs encouragements, leur soutien moral et matériel pour la réalisation de ce travail.

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	2
-----------------------------------	----------

Chapitre I: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Les métaux lourds.....	5
I.1.1. <i>Définition</i>	5
I.2. Le cuivre.....	5
I.2.1. <i>Définition</i>	5
I.2.2. <i>Propriétés physiques et chimiques</i>	6
I.2.3. <i>Les minerais du cuivre</i>	6
I.2.4. <i>Utilisation du cuivre</i>	7
I.3. L'argent.....	8
I.3.1. <i>Définition</i>	8
I.3.2. <i>Propriétés physico-chimiques</i>	8
I.3.3. <i>Les composés de l'argent</i>	9
I.3.4. <i>Utilisation de l'argent</i>	9
I.3.5. <i>Méthodes de l'élimination de l'argent dans les effluents industriels</i>	10
I.4. Travaux antérieurs sur l'extraction de l'argent et du cuivre.....	11

Chapitre II: GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Introduction.....	15
II. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	15
II.1. Définition.....	15
II.2. Paramètres d'extraction.....	15
II.2.1. <i>Choix du diluant</i>	16
II.2.2. <i>Choix de l'extractant</i>	16
II.3. Loi de distribution-Constante de distribution.....	18
II.4. Coefficient de distribution D_M	20
II.5. Rendement ou efficacité de l'extraction(E_M).....	20
II. 6. Facteur de séparation (α_{MN})	20

II.7. Processus d'extraction.....	20
II.7.1. <i>Extraction par solvation</i>	21
II.7.2. <i>Extraction par chélation</i>	22
II.7.3. <i>Extraction par échange de cations</i>	23
II.7.4. <i>Extraction par échange d'anions</i>	23
II.8. Applications de l'extraction liquide-liquide.....	24

Chapitre III: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. Introduction	26
III.2. Produits chimiques..... ;	26
III.3. L'extractant.....	26
III.4. Le solvant organique.....	27
III.5. Les expériences d'extraction liquide-liquide.....	27
III.6. Technique d'analyse.....	29
III. 6.1. <i>Spectrophotométrie d'absorption atomique</i>	29
III. 6. 2: <i>Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Visible)</i>	31

Chapitre IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Equilibre de partage relatif à l'extractant.....	34
IV.2. Influence du temps d'agitation.....	35
IV. 3. Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction de l'argent et du cuivre.....	36
IV.4. Effet de la concentration de l'extractant.....	39
IV. 5. Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait.....	40
IV. 6. Influence de la nature et de la concentration de la phase de réextraction sur l'extraction.....	43
IV. 6.1. <i>Nature de la phase de réextraction</i>	43
IV.6.2. <i>Concentration de la phase de réextraction</i>	43

CONCLUSION GENERALE.....47

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....49

ANNEXES.....54

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'évolution technologique que connaît notre siècle dans les domaines très diverses, allant de la métallurgie à l'électronique ou le nucléaire, ne cesse de créer des besoins nouveaux dans la récupération, la séparation des éléments et leur obtention à des degrés de pureté élevés. C'est ainsi que, depuis 1940, et pour subvenir aux besoins de l'industrie nucléaire (séparation et purification des éléments radioactifs), l'extraction par solvant a connu un développement considérable qui s'est étendu par la suite pour devenir un procédé industriel appliqué à l'exploitation de minerais pauvres, à la récupération de traces d'éléments toxiques ou précieux dans les effluents, à la purification de certains métaux et à la séparation d'éléments aux propriétés chimiques voisines. L'extraction liquide-liquide s'est imposé jusqu'à maintenant comme un procédé efficace et économique aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

Dans ce travail, nous avons entrepris une étude sur la détermination des principaux paramètres influençant l'extraction liquide-liquide de l'argent (I) et du cuivre (II) par l'extractant 2- mercaptobenzothiazole noté (MBT). Le choix des deux métaux est fait en se basant sur la composition de déchets industriels liquides de l'unité de traitement de surface du complexe Boulonnerie Coutellerie et Robinetterie (B.C.R) situé à Bordj-Menaiel (Boumerdès) qui est riche en argent accompagné d'autres ions métalliques à l'état de traces.

Le 2- mercaptobenzothiazole noté (MBT) est une molécule, contenant du soufre (S) et de l'azote (N), qui possède des propriétés de complexation remarquables vis à vis de cations métalliques de transition grâce aux atomes S et N donneurs.

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier présente des rappels bibliographiques sur les métaux lourds, en particulier, l'argent et le cuivre.

Le second chapitre expose des généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des moyens matériels ainsi que la description des techniques d'analyse utilisées pour la réalisation de ce travail.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les résultats des travaux expérimentaux de l'extraction des deux cations Ag^+ et Cu^{2+} . Les paramètres influençant l'extraction liquide-liquide des deux métaux sont étudiés afin de déterminer la stœchiométrie des complexes formés.

Nous terminerons notre étude par une conclusion où sont récapitulés les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

Rappels bibliographiques

Chapitre I: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Les métaux lourds

I.1.1. Définition

Un métal est une matière issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie, ... etc. [1]. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques de densité supérieure à 5 g/cm^3 et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui de sodium ($Z=11$) [2].

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement: l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn) [2].

Certains de ces éléments, présents à l'état de traces, sont essentiels pour les organismes vivants (Cu, Zn, Co, Fe, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn) mais l'augmentation de leur concentration peut aboutir à des phénomènes toxiques.

I.2. Le cuivre

I.2.1. Définition

Le cuivre (Cu) est un métal qui appartient à la première série des éléments de transition. Il fait partie du groupe 11 (I_B) dans le tableau périodique des éléments, de numéro atomique égal à 29.

C'est un métal ductile possédant une conductivité électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages.

Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement +II (Cu^{+2}), par lesquels ils confèrent une couleur bleu ou verte aux minéraux qu'ils constituent. Le sulfate du cuivre et ses formes hydratées font partie des sels de cuivre les plus courant. Les formes les plus commercialisées du sulfate du cuivre sont ses formes hydratées ;

penta hydraté de formule $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et avec une ou trois molécules d'eau d'hydratation ou anhydre de formule CuSO_4 [3,4].

1.2.2. Propriétés physiques et chimiques

- Ø Symbole chimique : Cu
- Ø Numéro atomique : 29
- Ø Masse atomique : $63.547 \text{ g mol}^{-1}$
- Ø Densité : 8.9 g cm^{-3}
- Ø Volume molaire : $7.11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
- Ø Température de fusion : $1084.62 \text{ }^\circ\text{C}$
- Ø Température d'ébullition : $2562 \text{ }^\circ\text{C}$
- Ø Isotopes : ^{63}Cu , ^{65}Cu
- Ø Conductivité électrique : $59.6 \cdot 10^5 \text{ s/m}$
- Ø Conductivité thermique 401 w/m.K

Le cuivre est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique $3d^{10} 4s^1$ et ses degrés d'oxydation égaux à I, II et III. Il a une structure cubique à face centrée (CFC) et il réagit très lentement avec l'acide chlorhydrique concentré. Le cuivre a une grande aptitude à la construction d'alliage dont les laitons et les bronzes sont les plus répandus et c'est le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent, aussi il confère des débouchés très importants dans l'industrie et le bâtiment grâce à des propriétés remarquables anticorrosion. On peut obtenir plusieurs complexes de cuivre (II) en traitant les solutions hydratées avec des ligands [5].

1.2.3. Les minerais du cuivre

Le cuivre se trouve souvent sous formes de sulfures ou de sulfosel :

Sulfures	La chalcopryrite	Cu_2S , Fe_2S_3
	La bornite	$3\text{Cu}_2\text{S}$, Fe_2S_3
	La covelline	CuS
	La chalcocite	Cu_2S
Sulfates et chlorures	Brochantite	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
	Atacamite	$\text{CuCl}(\text{OH})_3$

Carbonates	Azurite	$2\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$
	Malachite	$\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$
Silicates	Chrysocolle	$\text{SiO}_4\text{Cu}.\text{H}_2\text{O}$
Oxydes	$\text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O}$	
Sulfosel	$3\text{Cu}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_5$	

Tableau I.1: Les différentes formes du cuivre.

1.2.4. Utilisation du cuivre

Le cuivre et ses composés ont de nombreuses applications industrielles [6-14]:

- § Fabrication de nombreux alliages à base de cuivre : bronze (avec l'étain), laiton (avec le zinc), cupro-alliages tels que constantan, monel (avec le nickel), maillechort (avec le nickel et le zinc), alliage de Devarda (avec l'aluminium et le zinc), alliages de joaillerie (avec l'or et l'argent).
- § Utilisation dans la fabrication de matériels électriques, électroniques, de matériels de plomberie et pour l'automobile ainsi que l'équipement industriel et la fabrication de pièces de monnaie.
- § Fabrication de catalyseurs en synthèse organique (Cu , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , CuCl , Cu_2O , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$).
- § Fabrication de bains colorants pour métaux, de pigments pour le verre, les céramiques, les émaux, les peintures, encres et vernis ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4).
- § Industrie pétrolière : agents désodorisants, désulfurant, agents de flottation (CuCl_2 , CuCl , CuSO_4).
- § Industrie textile : teinture des textiles, tannage du cuir (CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$).
- § Hydrométallurgie : raffinage des métaux (Cu_2O , CuO , CuCl_2).
- § Galvanoplastie, traitement de surfaces (CuCl_2 , CuCl), électrodes de galvanisation, bains électrolytiques (CuCl , CuSO_4).
- § Fabrication de produits phytopharmaceutiques : herbicides, fongicides (anti-mildiou) (Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$), bouillie bordelaise (CuSO_4 avec hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sulfate de cuivre tribasique).

I.3. L'argent

I.3.1. Définition

Le nom argent vient du latin « Argentum », du Grec « Argros » qui signifie « lumineux » et traduit la vive brillance. C'est un élément assez rare, estimé à 10^{-5} % de la croûte terrestre. Il se trouve dans la nature, soit à l'état natif pur ou sous forme d'alliages d'or, de mercure ou de cuivre, soit sous forme de composés. Il occupe le deuxième rang de la ductilité et de la malléabilité après l'or.

I.3.2. Propriétés physico-chimiques

L'argent est un métal blanc d'un éclat très brillant, il appartient au groupe I_b du tableau périodique:

- Ø Symbole chimique : Ag
- Ø Nom anglais : Silver
- Ø Masse molaire : 107.87 g/mol
- Ø Masse volumique : 10.5 g/cm³
- Ø Couleur : gris
- Ø Densité : 10.5 g cm⁻³
- Ø Point de fusion : 961°C
- Ø Point d'ébullition : 2121°C
- Ø Nombre atomique : 47
- Ø Configuration électronique externe: 4d¹⁰ 5s¹

C'est un métal noble plus réactif que l'or, assez ductile et malléable, sa résistance mécanique est améliorée par addition de cuivre et il a une excellente conductivité, propriété utilisée en électronique. Les sels d'argent sont photosensibles et sont utilisés en photographie.

Le caractère dominant de ce métal est sa résistance à l'action des agents chimiques, grâce à sa grande inertie chimique d'où l'appellation de métal noble ou précieux.

Il intervient dans ses composés en solution avec la valence (+I) son degré d'oxydation le plus stable, deux autres degrés d'oxydation sont accessibles mais ils sont instables +II et +III. Ce métal appartient au groupe des métaux mous, donc ils forment des complexes stables avec des ligands ayant comme atome donneur un centre mou tel que le soufre.

1.3.3. Les composés de l'argent

L'argent se trouve sous plusieurs formes, quelques exemples sont donnés dans le tableau I.2:

Le nom	La formule	L'apparence
Cyanure d'argent (I)	AgCN	Blanc
Potassium dicyanoargentate	K [Ag(CN) ⁻²]	Blanc
Nitrate d'argent (I)	AgNO ₃	Blanc
Chlorure d'argent (I)	AgCl	Blanc
Bromure d'argent (I)	AgBr	Blanc
Oxyde d'argent (I)	Ag ₂ O	Brun
Carbonate d'argent (I)	Ag ₂ O ₃	Jaune
Acétate d'argent (I)	Ag(OAC)	Blanc
Sulfate d'argent (I)	Ag ₂ (SO ₄)	Blanc
Pat d'argent/conductrice		Gris
Alliage d'argent	(Ag+Cu, Ni, Au, Pd,...etc)	Argenté, gris, jaune

Tableau I.2: Les différentes formes d'argent.

1.3.4. Utilisation de l'argent

L'argent est utilisé dans plusieurs applications industrielles:

- § Dans le domaine de la médecine, les solutions diluées de nitrates d'argent et certains composés insoluble tels que les composés du potassium, sont utilisés comme antiseptiques et bactéricides. Le composé d'argent protéiné est utilisé comme un antiseptique pour les yeux, les oreilles, le nez et la gorge.
- § Dans le domaine de l'électrochimie, de l'électronique et de la photographie.
- § Il est utilisé dans le traitement de surface pour la protection et pour la décoration (surface argentée), l'argent utilisé en argenterie et pour la vaisselle contient 92.5 % d'argent et de 7.5 % de cuivre. C'est un élément qui est aussi déposé sur du verre pour la fabrication de miroirs..

1.3.5. Méthodes de l'élimination de l'argent dans les effluents industriels

Il existe de nombreuses méthodes d'élimination de l'argent des effluents industriels, certaines d'entre elles sont très bien établies et connaissent des applications qui datent depuis plusieurs dizaines d'années, les plus récentes sont des technologies qui cherchent à récupérer et à réutiliser l'argent.

L'argent étant toxique et précieux, de nombreux procédés visant à son élimination et à sa récupération ont été mis au point, il est généralement issu de ses minerais, après calcination de ce minerai dans un four pour transformer les sulfures en sulfates, puis l'argent métallique est obtenu par précipitation chimique, suivie par des traitements physiques: décantation, puis filtration ou centrifugation.

La précipitation sous forme de sulfures, permet d'obtenir une excellente élimination des métaux lourds en général, car ils forment ainsi des composés très stables. Elle est plus rapide et la déshydratation du précipité est plus facile.

La coupellation est la méthode d'isolement la plus ancienne et qui est encore la plus utilisée actuellement, il s'agit de séparer l'argent du plomb et d'autres métaux par fusion à la haute température en présence de l'air, ainsi le plomb plus facilement oxydable, peut être séparé de l'argent qui reste liquide.

L'amalgamation est un procédé ancien, il consiste à ajouter du mercure liquide à des minerais contenant de l'argent natif, ce mercure liquide forme un amalgame avec l'argent, cet amalgame peut être éliminé par rinçage du minerai, ensuite le mercure est enlevé par évaporation, on obtient alors de l'argent métallique.

La cyanuration est un procédé appliqué pour dissoudre les composés d'argent dans du cyanure alcalin, puis réduire le composé argento-cyanure par contact du zinc métallique ou de l'aluminium, qui sera ensuite suivi d'une phase de coupellation.

Le zingage est un procédé utilisé dans le cas du plomb argentifère, qui sera fondu dans du zinc de façon à obtenir un alliage «Ag-Zn», puis par oxydation réalisée par le procédé de coupellation, les deux métaux sont séparés.

I.4. Travaux antérieurs sur l'extraction de l'argent et du cuivre

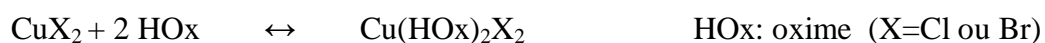
K. Tait Brian [15] a étudié l'extraction des métaux Ni(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) et Mn(II) à 0.02 M en présence de sulfate de sodium (1M) par la N-phényl hydroxamique LIX 1104 à 0.25 M dans le toluène. Leur étude a mis en évidence que seul le cuivre(II) est extrait à de faible pH ($pH_{1/2} \text{ Cu(II)} = 2,3$). Tous les autres métaux sont extraits pour des $pH_{1/2}$ supérieurs ou égaux à 5. Ainsi, pour le nickel, $pH_{1/2} = 5,5$.

J.L. Rocca et M. Porthault [16] ont étudié l'extraction liquide-liquide de Cu(II) par l'oxyde de carboxy-2-éthyl diphényl phosphine en solution avec des concentrations différentes allant de $4 \cdot 10^{-6}$ M à $4 \cdot 10^{-4}$ M dans le chloroforme, le cuivre(II) se trouve sous une forme $(\text{CuA}_2 \cdot \text{HA})_2$ et la constante d'extraction est $\log K = -8.2 \pm 0.2$.

S. Przeszlakowski et coll. [17] sont également intéressés par l'extraction des métaux divalents comme Co, Zn, Cu, Fe, et Ni en milieu ammoniacal $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ avec Hostarex. Ils ont montré que l'extraction du fer (II) est meilleure à $pH_{1/2} = 1.55$ et celle de Co (II) à $pH_{1/2} = 4$ alors que Zn (II), Cu (II) et Ni (II) ont approximativement le même pH d'extraction ($pH_{1/2} = 6.6$).

Une autre étude a été fait par quelques auteurs sur la sélectivité d'extraction des métaux divalents tels que le Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Ca, Mn, Mg à partir de milieu sulfate par un mélange d'acides versatique 10 et 4-(5-nonyl) pyridine. L'ordre d'extraction est la suivante: $\text{Cu} (pH_{1/2} = 3.16) > \text{Ni} (pH_{1/2} = 4.73) > \text{Zn} (pH_{1/2} = 4.94) > \text{Co} (pH_{1/2} = 5.41) > \text{Fe} (pH_{1/2} = 5.65) > \text{Mn} (pH_{1/2} = 6.45) > \text{Ca} (pH_{1/2} = 7.96) > \text{Mg} (pH_{1/2} = 8.43)$ [18].

En 1986, le cuivre(II) a été extrait à l'aide de la 2-éthylhexanal oxime (EHO) à partir d'un milieu chlorure ou bromure. Cependant la cinétique de cette extraction est relativement lente, entre 2 et 6 heures pour atteindre l'équilibre [19].



Le cuivre (II) est extrait en milieu perchlorate par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (HL) sous forme d'un complexe de type $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$ dans le toluène et le n-dodecane, et d'un complexe CuL_2 dans le 1-octanol, la constante d'extraction a diminué dans l'ordre: n-dodecane > 1-octanol > toluène, ce qui est montré par T. Wang et coll. [20].

Lachowicz et coll. [21] ont étudié l'effet du nombre d'atomes donneurs à atomes donneurs (S) dans le ligand ainsi que l'effet des ligands à atomes donneurs mixtes (N) et (O) sur l'efficacité et la sélectivité de l'extraction de l'argent et aussi la stabilité des complexes formés en travaillant dans deux milieux acides différents (HNO₃ et HCl), les ligands utilisés sont:

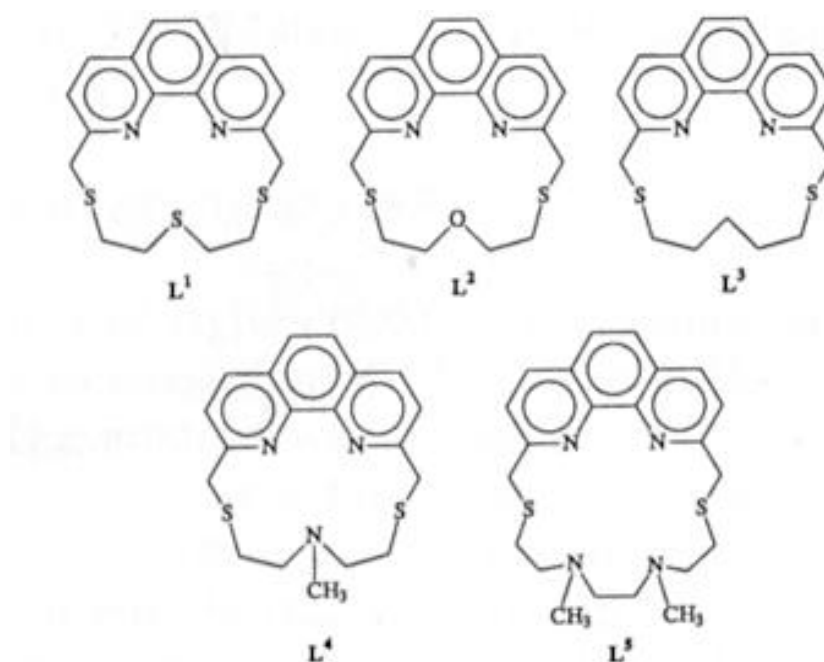
C ₆ H ₅ -CH ₂ -S-C ₈ H ₁₇	<u>noté</u> (S ₁)
C ₄ H ₂ S [(CH ₂) ₃ -S-(CH ₂) ₂ -S-C ₂ H ₅] ₂	<u>noté</u> (S ₅)
C ₆ H ₅ -CH ₂ -S-(CH ₂) ₄ -CO-O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₆ -CO-(CH ₂) ₄ -S-CH ₂ -C ₆ H ₅	<u>noté</u> (S ₂ O ₉)

Les résultats obtenus montrent que le rendement de l'extraction liquide-liquide augmente avec le nombre d'atomes donneurs (S) suivant l'ordre: S₁<S₂O₉<S₅ et que chacun de ces ligands montre une meilleure sélectivité vis-à-vis des métaux mous (Ag et Pd) par rapport aux métaux durs (Cu, Zn, Pd, Cd, Co et Ni) pour qui l'extraction est négligeable. Ce résultat est en accord avec la théorie des complexes de Pearson [22].

Safavi et coll. [23] ont décrit une méthode efficace pour l'extraction liquide-solide (adsorption) des ions de l'argent à partir des solutions aqueuses en utilisant un gel de silice sur lequel le ligand 2-mercaptobenzothiazole a été fixé.

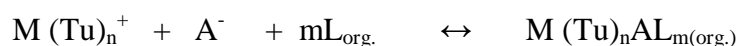
L'adsorbant a montré une forte stabilité dans des milieux acides, ainsi qu'une importante sélectivité vis-à-vis de l'argent.

Greta de Filippo et coll. [24] ont étudié les réactions entre l'ion métallique Ag⁺ avec cinq ligands à atomes donneurs mixtes (S, N et O) notés L¹, L², L³, L⁴ et L⁵



Les résultats du transport à travers une membrane liquide supportée ont montré que tous les ligands forment des complexes de type 1:1 de formule $[Ag(L)]^+$ et que dans le cas de L^4 et L^5 en plus de ce type une espèce $[Ag(L)_2]^+$ de stœchiométrie 1:2 est observée. Le calcul des constantes de formation des complexes $[Ag(L)]^+$ montre que la stabilité des espèces formées suit l'ordre suivant: $L^2 > L^5 > L^1 > L^3 > L^4$.

L'extraction du cuivre(II) et de l'argent (I) en milieu acido-thiourée a été réalisée par Gherrou et coll. [25] en utilisant comme complexant quatre polyéthers macrocycliques: la dibenzo-18-couronne-6 (DB18C6), la diaza-18-couronne-6 (DA18C6), la hexathia-18-couronne-6 (HT18C6) et la hexaaza-18-couronne-6 (HA18C6). La complexation de ces métaux avec un polyéther macrocyclique donne naissance à des supercomplexes ou complexes ternaires selon le mécanisme suivant:



Où M représente le métal ($M = Ag, Cu$), A^- le co-ion (nitrate ou chlorure), Tu de formule $CS(NH_2)_2$ appelée la thiourée et L le polyéther.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Chapitre II: GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Introduction

Plusieurs procédés physico-chimiques ont été mis au point pour traiter les eaux chargées en métaux lourds. Parmi les divers procédés, nous citerons l'échange liquide-liquide à travers une membrane telles que l'extraction par solvant ou par membranes, l'électrodialyse, l'électro-électrodialyse et l'osmose inverse et les procédés d'échange liquide-solide basés sur des mécanismes d'échange liquide-solide d'adsorption, de précipitation, d'échange d'ions, ils sont classiques parce qu'ils sont utilisés depuis longtemps dans le traitement des eaux.

II. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

II.1. Définition

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant permet d'isoler, de purifier et de concentrer certains constituants d'un mélange. Elle consiste à faire passer sélectivement une substance S à extraire, d'une solution A (généralement une phase aqueuse) à une solution B, non miscible à la première (le plus souvent organique) dans laquelle l'espèce S est plus soluble que dans le premier solvant.

L'extraction liquide-liquide a lieu en deux étapes : la première consiste à mettre en équilibre les deux phases par agitation et à réaliser le passage de S d'une phase à l'autre. Au cours de la seconde, on sépare les deux phases par décantation naturelle : la substance S est alors isolée dans la phase B [26].

L'extraction liquide-liquide est utilisée dans plusieurs industries chimiques pour produire des composés chimiques purs, allant des produits pharmaceutiques et biomédicaux, aux métaux et produits organiques légers. Elle est aussi utilisée en chimie analytique et dans le traitement de certains déchets [27-30].

II.2. Paramètres d'extraction

L'extraction est conditionnée par des paramètres physiques tels que la température et l'agitation et dépend aussi d'un certain nombre de paramètres chimiques liés à la phase organique (concentration et nature de l'extractant, nature du diluant) et la phase aqueuse (concentration et nature des ions métalliques) [31].

II.2.1. Choix du diluant

C'est le composé organique où il est dissous l'extractant, il est inerte chimiquement vis-à-vis du métal et de l'extractant, il n'a aucune action sur le transfert de masse, il joue le rôle d'un modificateur des propriétés physiques du solvant, il facilite l'ajustement de la concentration de l'extractant à la valeur voulue, comme il diminue les tendances à la formation des émulsions.

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

- a) non polaire (hydrocarbures aliphatiques);
- b) polaire et polarisable (hydrocarbures aromatiques halogénés);
- c) non polaire mais polarisable (hydrocarbures aromatiques, halocarbures);
- d) polaire, polarisable et susceptible d'établir des liaisons hydrogène (CHCl_3); ils peuvent agir à travers des forces dispersives, d'interactions de dipôles et parfois à travers des liaisons Π ou H.

Les propriétés souhaitables d'un diluant sont:

- § une bonne solubilisation de l'extractant et des complexes extraits.
- § une minimisation de la formation de la troisième phase.
- § une volatilité faible
- § insolubilité dans la phase aqueuse.
- § une faible viscosité.

Les diluants les plus utilisés sont : les alcools volumineux, les composés substitués chlorés et les diluants polaires de grande constante diélectrique [32].

II.2.2. Choix de l'extractant

Il s'agit de l'agent d'extraction, responsable du transfert de masse entre les phases, appelé aussi complexant. Cet agent doit être:

- § peu soluble dans les deux phases aqueuses d'extraction et de réextraction;
- § se solubilise facilement en phase organique;
- § une solubilité élevée du complexe extractant-métal dans la phase organique;

- § un faible coût et une faible toxicité;
- § des vitesses d'extraction et de réextraction rapides;
- § Assurer le rôle de ne pas présenter de trop fortes interactions attractives avec l'espèce à transporter.

Le tableau II.1 illustre quelques exemples d'extractants industriels de la chimie minérale [33].

Nom chimique et marque commerciale	Structure chimique
Echangeurs de cations Acide diéthyl-2-hexyl phosphorique (HDEHP)	$[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}]_2-\text{P} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$
Acide diéthyl-2-hexyl-phosphonique (PC-88A)	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{P} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$
Agents chélatants Hydroxyoxime (LIX 63)	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{OH} \quad \text{N}-\text{OH} \end{matrix}$
Agents solvatants Tri-n-butyl phosphate (TBP)	$\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow \\ \rightarrow \\ \searrow \end{matrix} \text{P}=\text{O}$
Oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO)	$\begin{matrix} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow \\ \rightarrow \\ \searrow \end{matrix} \text{P}=\text{O}$
Triphényl phosphine (TPP)	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow \\ \rightarrow \\ \searrow \end{matrix} \text{P}$
Echangeurs d'anions	
<ul style="list-style-type: none"> • Amines primaires: - Primene JMT 	RNH_2 avec R radical en C_{18} à 24
<ul style="list-style-type: none"> • Amines secondaires: - Amberlites LA1 et LA2 	R_2NH avec R radical en C_{11} à 14
<ul style="list-style-type: none"> • Amines tertiaires: - Alamine 336 	R_3N avec R radical en C_8 à 10
<ul style="list-style-type: none"> • Sels d'ammonium quaternaire - Aliquat (R_3NCH_3)⁺ Cl⁻ avec R radical en C_8 à 10 	

Tableau II.1: Principaux extractants industriels de la chimie minérale.

La mise en œuvre d'une extraction liquide-liquide de métaux est illustrée par la figure II.1.

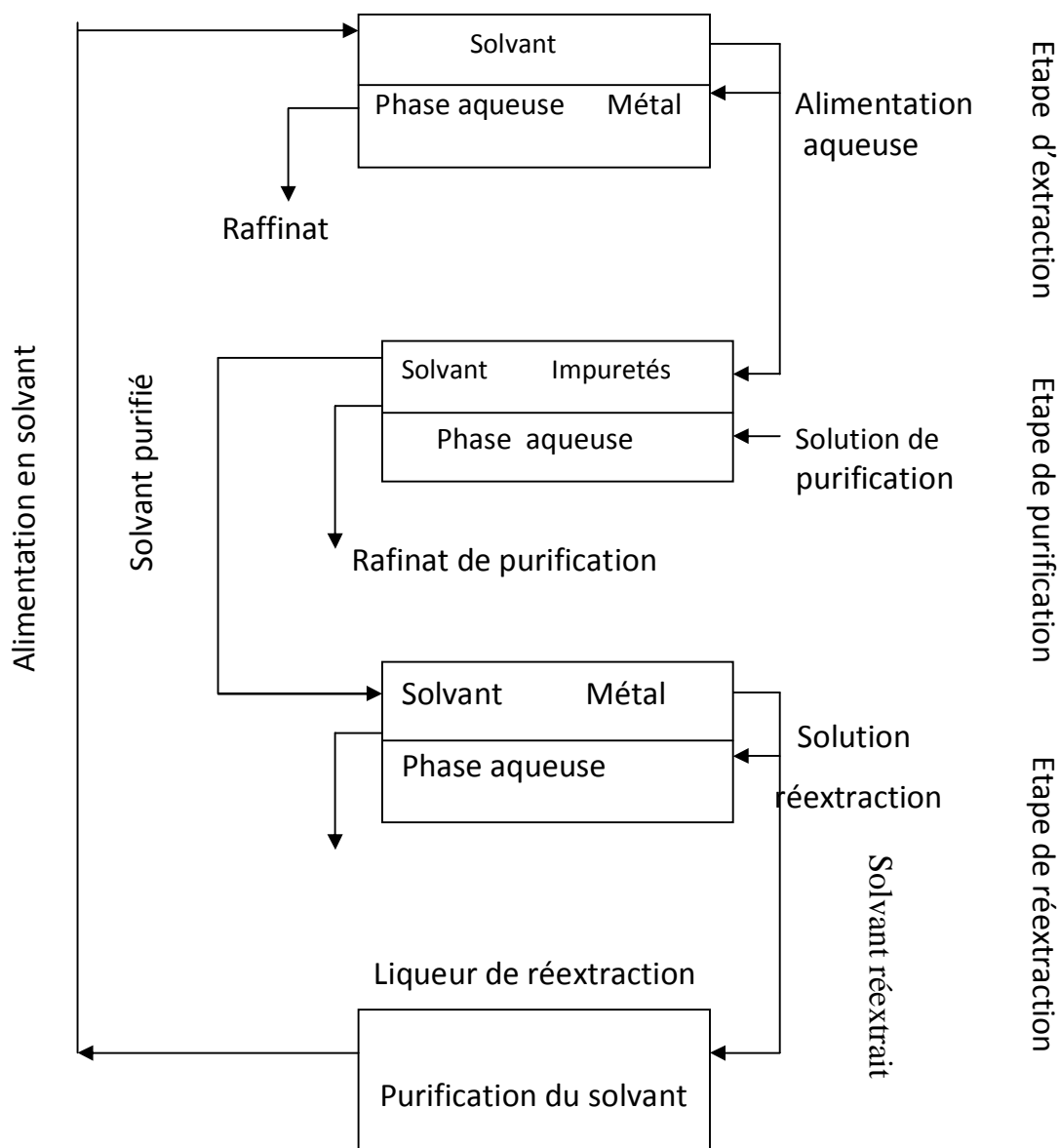


Figure II.1. Schéma général du processus de l'extraction liquide-liquide des métaux.

II.3. Loi de distribution-Constante de distribution

Quand une phase aqueuse contenant un soluté M est mise en contact avec une phase organique dans laquelle le soluté est extrait, celui-ci va se distribuer entre les deux phases jusqu'à l'égalité des potentiels chimiques du soluté dans les deux phases.

$$\mu_{M(aqu.)} = \mu_{M(org.)}$$

Les indices aqu. et org. désignent respectivement les phases aqueuse et organique.

Par définition,

$$\mu_{M(aqu.)} = \mu_{M(aqu.)}^{\circ} + RT \log a_{M(aqu.)}$$

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

Avec,

a : activité thermodynamique de M dans la phase aqueuse et organique.

μ° : potentiel chimique standard de M dans la phase aqueuse et organique.

A l'équilibre d'extraction:

$$\mu_{M(aqu.)} = \mu_{M(org.)} \leftrightarrow a_{M(org.)} / a_{M(aqu.)} = e^{+\Delta\mu^{\circ}/RT} = P_M \quad (I.1)$$

Avec,

$\Delta\mu^{\circ}$: enthalpie libre standard de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre ($J \text{ mol}^{-1}$)

T : température absolue en Kelvin.

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

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

$$a_{M(org.)} / a_{M(aqu.)} = P_M \quad P_M: \text{ est la constant de distribution.}$$

Dans chaque phase, l'activité thermodynamique « a » est liée à la concentration « C_M » par la loi de Bertholet Nernst:

$$a_M = f_M \cdot C_M \quad f_M : \text{ facteur d'activité.}$$

On aura :

$$P_M = f_{M(org.)} \cdot C_{M(org.)} / f_{M(aqu.)} \cdot C_{M(aqu.)} = e^{+\Delta\mu^{\circ}/RT} \quad (I.2)$$

La détermination de la constante de distribution P_M pourra être réalisée:

- si l'on connaît les facteurs d'activité (calculés par la loi de Dubay- Hukel) [34]
- si on travaille avec des solutions diluées alors $f_M \rightarrow 1$ ($f_M \approx 1$) dans ce cas P_M peut être intégré dans une constante conditionnelle P'_M avec :

$$P'_M = C_{M(org.)} / C_{M(aqu.)} \quad (I.3)$$

II.4. Coefficient de distribution D_M

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

$$D_M = \sum C_{M(\text{org})} / \sum C_{M(\text{aqu})} \quad (\text{I.4})$$

Où $\sum C_M$ est la concentration totale en métal sous toutes ses formes dans les deux phases aqueuse et organique.

II.5. Rendement ou efficacité de l'extraction (E_M)

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

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

$$E_M (\%) = 100 D_M / [D_M + (V_{M(\text{aqu})} / V_{M(\text{org})})] \quad (\text{I.5})$$

Si les volumes des deux phases sont égaux ($V_{M(\text{aqu})} / V_{M(\text{org})} = 1$)

$$E_M = 100 D_M / (D_M + 1) \quad (\text{I.6})$$

II.6. Facteur de séparation (α_{MN})

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

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

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

II.7. Processus d'extraction

La formation des complexes métalliques électriquement neutres et lipophiles est nécessaire au transfert de phase. Elle peut être obtenue grâce à une interaction chimique entre l'ion métallique et la molécule organique extractante. Selon la nature chimique de l'extractant et le type d'interaction, on classe les phénomènes d'extraction en quatre catégories [35]:

- ∅ extraction par solvation (extractants neutres)
- ∅ extraction par chélation (agents chélatants)
- ∅ extraction par échange de cations (extractants acides)
- ∅ extraction par échange d'anions (extractants basiques)

Lorsque l'extraction d'ions métalliques est réalisée par une solution organique contenant un mélange d'extractants, il est parfois observé que le coefficient de distribution du métal $D_M(E_1+E_2)$ soit différent de la somme des coefficients de distribution $D_M(E_1)$ et $D_M(E_2)$ utilisés séparément [35].

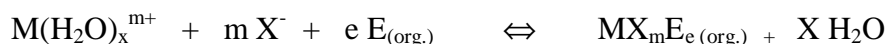
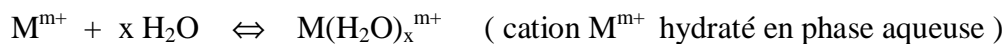
- si $D_M(E_1+E_2) > D_M(E_1) + D_M(E_2)$: l'exaltation de l'extraction est appelée synergie;
- si $D_M(E_1+E_2) < D_M(E_1) + D_M(E_2)$: l'inhibition de l'extraction est appelée phénomène antagoniste.

Parmi les systèmes synergiques, le mélange d'un extractant acide (HL) et d'un extractant neutre noté (E) est le système le plus utilisé en extraction liquide-liquide. L'extraction des métaux de transition Co, Zn, Cd et Cu par un mélange d'extractants échangeurs de cations et éthers couronnes a été abordée par certains auteurs [36-38].

II.7.1. Extraction par solvation

L'extractant neutre possède des groupements donneurs (O, S, P) sans hydrogène labile. C'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les cations métalliques de la phase aqueuse. L'extractant se substitue aux molécules d'eau (molécules d'hydratation) du cation et solvate le métal. Celui-ci est alors coextrait avec un anion minéral sous forme de complexe neutre.

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



$X^- = (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, \text{ etc.})$.

La constante d'extraction est:

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

Le coefficient de distribution du métal s'écrit:

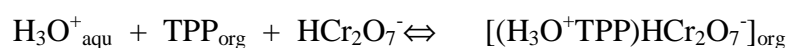
$$D_M = [MX_m E_{e(org.)}] / [M^{m+}] = K_{ex} [X^-]^m [E_{(org.)}]^e$$

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

Il est clair que l'augmentation de la concentration de l'extractant E accroît le rendement de l'extraction, ainsi que l'addition en phase aqueuse d'un sel NX, où N est non extractible (effet d'ion commun). De plus, l'étude des variations $\log D = f(\log |E_{(\text{org.})}|)$ renseignera sur la stoechiométrie des espèces extraites et permettra de déterminer la constante d'extraction K_{ex} .

Les composés solvatants les plus utilisés sont: l'oxyde de tri-n-octyl phosphine (TOPO), les éthers (dibutylcarbitol, diéthyléther, éthers-couronnes, polyéthers linéaires), le tri-n-butyl phosphate (TBP) et les alcools à longues chaînes tel que l'octanol.

Exemple: L'extraction du chrome(VI) par le triphényl phosphine (TPP) est régie par une équation de type [38,39]:



II.7.2. Extraction par chélation

Les extractants chélatants sont des molécules qui possèdent d'une part, un groupement fonctionnel acide et d'autre part, un atome donneur de doublets électroniques. Ils fonctionnent comme échangeur de cations et comme agent solvatant.

Ces deux propriétés permettent à l'extractant de saturer à la fois les électrovalences et les sites de coordination du métal. Les métaux extraits sont ceux qui présentent une grande aptitude à l'hydrolyse.

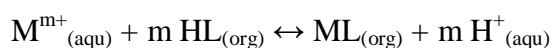
Comme pour l'extraction par échange de cations, l'extraction par chélation sera favorisée en milieu très acide, ce qui permettra une dés extraction facile du métal.

Parmi ces extractants, on peut citer les hydroxyoxines et les composés acides *b*-dicarbonylés. Ils ont trouvé plus d'applications en hydrométallurgie, et particulièrement la famille commercialisée sous le nom (LIX), employée pour l'extraction du cuivre (LIX 64N, LIX 622, LIX 63) et du nickel (LIX 64N) [40].

II.7.3. Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques.

L'extraction d'un cation métallique M^{m+} par ce type d'extractants se produit par un simple échange du proton H^+ de l'extractant contre le cation minérale de la phase aqueuse pour former le complexe organique soluble selon l'équilibre suivant :



Ø La constante d'extraction K_{ex}

$$K_{ex} = [ML_{m(org)}][H^+_{(aqu)}]^m / [M^{m+}_{(aqu)}][HL_{(org)}]^m$$

Ø Le coefficient de distribution D_M

$$D_M = [ML_{m(org)}] / [M^{m+}_{(aqu)}]$$

D'où la relation:

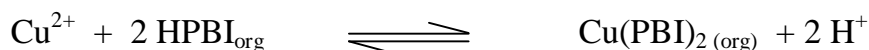
$$\log D_M = \log K_{ex} + m \text{pH} + m \log [HL_{(org)}]$$

Dans ce cas un pH élevé favorise l'extraction.

$$\log (\alpha_{MN}) = \log D_M / D_N = \log K_{ex}^M / K_{ex}^N + (m-n) \text{pH} + (m-n) \log [HL_{(org)}]$$

Le facteur de séparation de deux cations métalliques M^{m+} et N^{n+} de charges m et n différents, est d'autant meilleur que les valeurs de pH du milieu aqueux et de la concentration de HL en phase organique sont élevées et dans la mesure où les phénomènes d'hydrolyse n'interviennent pas.

Exemple: Extraction du cuivre par l'acide la 3-phényl-4-benzoyl-5-hydroxy isoxazolone (HPBI) [41].

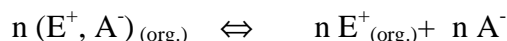


II.7.4. Extraction par échange d'anions

L'extraction d'un cation métallique par échange anionique nécessite d'une part, que ce métal soit susceptible de former des espèces anioniques avec l'anion minéral X^- du type:



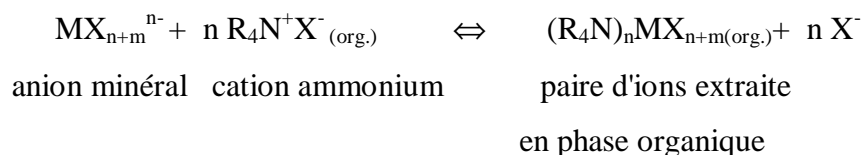
et d'autre part, que le solvant ou l'extractant soit susceptible d'échanger des anions selon l'équilibre:



Ces complexes anioniques ne peuvent être extraits, que s'il existe dans le milieu des cations à caractère organique marqué capables de s'associer aux complexes anioniques pour donner une paire d'ions soluble dans la phase organique. C'est le cas des sels d'ammonium.

Les sels d'ammonium quaternaires (R_4N^+), d'arsonium (tetraphénylarsonium Ph_4As^+) et phosphonium (Ph_4P^+), à haut poids moléculaire peuvent s'associer à un anion métallique et former ainsi une paire d'ions électriquement neutre et extractible. Des anions (TcO_4^- , ReO_4^- , ClO_4^- , MnO_4^- , etc.) peuvent aussi être extraits sous forme de paire d'ions avec des cations minéraux ou organiques [42].

L'équilibre d'extraction s'écrit:



II.8. Applications de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation et de purification efficace et économique. Elle est utilisée avantageusement pour la purification des métaux à partir de leurs minerais et pour la séparation d'éléments métalliques de propriétés chimiques voisines. Elle a trouvé des applications industrielles dans de divers domaines tant minérales qu'organiques. On peut citer:

- industrie nucléaire, l'application à la séparation et la concentration d'éléments radioactifs (l'uranium, le thorium, le radium et le plutonium) [43];
- récupération de traces d'éléments précieux ou toxiques dans les effluents industriels [44];
- industrie chimique, récupération des esters en utilisant l'alcool d'estérification comme agent d'extraction [45];
- production d'acide phosphorique très pur, utilisé par les industries alimentaires et pharmaceutiques ou pour la préparation des détergents.

CHAPITRE III

Techniques expérimentales

Chapitre III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, on se propose de présenter les produits chimiques, le matériel ainsi que le mode opératoire et les techniques d'analyse et de caractérisations employées dans ce travail pour étudier l'extraction liquide-liquide de l'argent et du cuivre.

III.2. Produits chimiques

Les produits chimiques et les réactifs utilisés dans l'extraction par solvant des deux ions métalliques sont illustrés dans le tableau III.1.

produits	Masse molaire (g /mol)	Pureté (%)	Fournisseur
AgNO ₃	169.86	99	Fluka
Cu(NO ₃) ₂ 3H ₂ O	240.60	99	Fluka
NaOH	40	99	Prolabo
CH ₄ N ₂ S	76,12	99	Fluka
HNO ₃	63.01 (d=1,4)	65	Prolabo

Tableau III.1 : Liste des composés minéraux utilisés

III.3. L'extractant

L'extractant utilisé dans ce présent travail est le 2-mercaptobenzothiazole (C₇H₅NS₂) noté (MBT) de structure suivante (figure III.1):

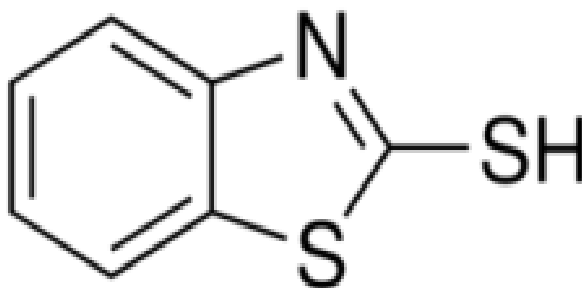


Figure III. 1: Structure chimique de 2-mercaptobenzothiazole (C₇H₅NS₂).

Le MBT est une molécule organique de densité 1,5 et de température de fusion égale à 108°C, il a une couleur jaune pâle. Il présente une solubilité important dans les solvants organiques tels que le chloroforme, le benzène,...etc mais insoluble dans l'eau. Il présente une grande capacité de formation des complexes métalliques dont il forme des complexes de stœchiométrie (1 : 2) avec les ions métalliques divalents et des complexes de stœchiométrie (1 : 3) avec les métaux trivalent tels que Au(III) et B(III).

III.4. Le solvant organique

Le solvant utilisé est le chloroforme de formule CHCl_3 , c'est un liquide incolore, volatil qui a une masse molaire de 119,39 g/mol, de densité 1,47 (20 °C), de viscosité de 0,59 mPa.s, de température d'ébullition de 61 °C et de constante diélectrique ($\epsilon = 4,8$).

Le chloroforme est utilisé comme solvant dans l'industrie des matières plastiques et des produits pharmaceutiques. Son emploi comme anesthésique a été abandonné car il présente un danger atteint d'hyperexcitabilité cardiaque.

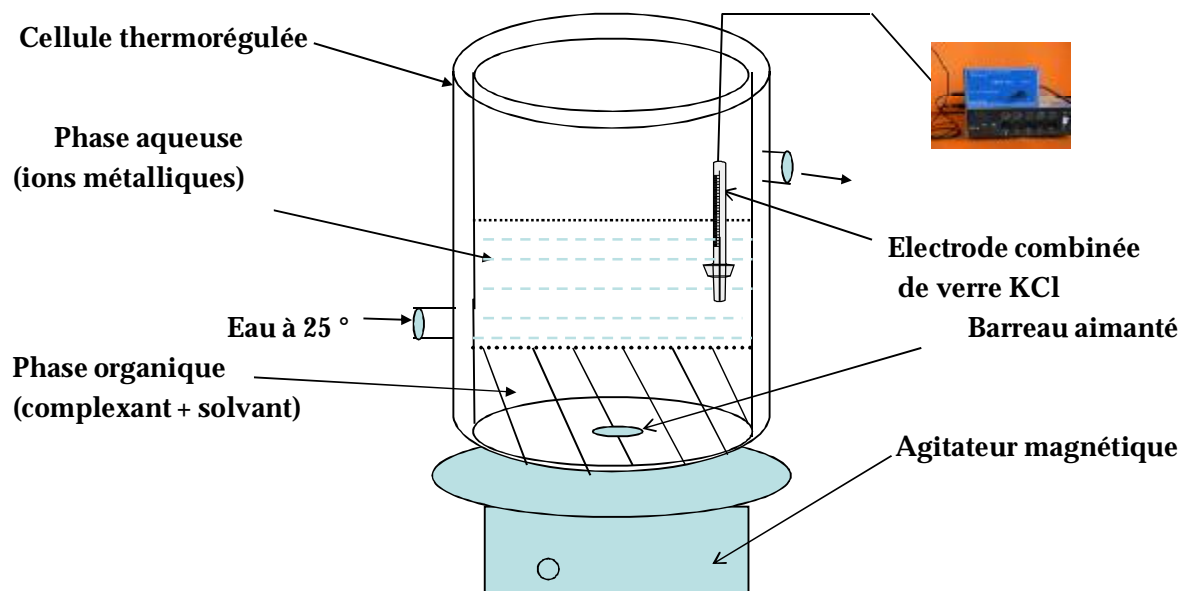
Le chloroforme est très peu soluble dans l'eau sa solubilité est de 8 g/l à 20 °C. Il dissout un grand nombre de substances tels que les graisses, les huiles, les résines...Il peut se décomposer en donnant du chlore, de l'acide chlorhydrique, de l'anhydride carbonique et de l'eau sous l'action de la chaleur ou d'une flamme, ainsi que lorsqu'il est en présence d'un oxydant puissant.

III.5. Les expériences d'extraction liquide-liquide

Les extractions sont réalisées dans une cellule thermorégulée ($25 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1$) muni d'un thermomètre de contrôle, d'une électrode combinée de verre et d'un agitateur magnétique comme le montre la figure III.2.

Les phases aqueuses sont des solutions de concentrations initiales 10^{-3}M en argent et en cuivre qui ont été préparées à partir des sels de nitrates d'argent et de cuivre dans l'eau distillée.

Les phases organiques sont constituées de l'extractant 2-mercaptobenzothiazole fourni par Aldrich de concentration variant entre $5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ et 10^{-3} M , dissous dans le chloroforme. Ce diluant est saturé avec de l'eau avant utilisation pour enlever les produits de stabilisation (exemple méthanol dans le chloroforme).



13

Figure III.2: Schéma de la cellule d'extraction liquide-liquide.

Dans toutes les expériences, 40 ml de phase organique chargée en extractant et 40 ml de phase aqueuse contenant l'espèce métallique à extraire sont mises en contact par agitation. La durée de l'agitation est de 60 minutes, temps nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre.

Lorsque l'équilibre est atteint, on note le pH mesuré, puis l'agitation est arrêtée et la séparation des deux phases est obtenue par simple gravité. Des prélèvements de chaque phase ($V = 1$ ml) sont ensuite réalisés. La concentration du métal en phase aqueuse est déterminée directement après une dilution adéquate ; celle de la phase organique est déterminée après une réextraction du métal par une mise en contact de 2 ml de celle-ci avec 5 ml de (H_2O , HNO_3 ou thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) à 10^{-1}M).

Plusieurs expériences d'extraction sont effectuées à différentes valeurs de pH de la phase aqueuse. Elles sont réalisées en utilisant la même solution aqueuse, pour laquelle on fait varier à chaque nouvelle expérience la valeur du pH par ajout d'un volume V_b d'une base ayant la même concentration en anion minéral que la phase aqueuse de départ.

Pour garder les volumes des deux phases égaux, un même volume V_b de phase organique est ajouté à cette dernière phase; cela permet aussi de garder la concentration de l'agent extractant, quasiment constante après chaque opération d'extraction. Les résultats obtenus par le biais de ces expériences d'extraction vont permettre de déterminer les stœchiométries des complexes formés.

III.6. Technique d'analyse

III. 6.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique

L'analyse des solutions aqueuses après extraction a été réalisée par dosage par spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme. Le spectrophotomètre est de type Shimadzu 6800, piloté par un micro-ordinateur, elle permet de doser les métaux à l'état de traces (quelques ppm).

Les solutions contenant les ions métalliques sont aspirées et nébulisées. Ensuite, sous l'effet d'une flamme de combustion d'acétylène, ces ions sont ionisés et portés à l'état atomique gazeux. Une lampe, le plus souvent à cathode creuse, émet une onde lumineuse à une longueur d'onde spécifique de la détection du cation métallique à analyser dans sa gamme de concentration. Cette onde lumineuse traverse le nuage atomique gazeux et une partie de l'énergie de cette onde est alors absorbée par les espèces ionisées. Un système de détection commandé par un ordinateur permet alors d'afficher la valeur de l'absorbance. La mesure de l'absorbance de chaque échantillon est traduite automatiquement en valeur de concentration à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec des solutions de concentrations connues de l'espèce métallique à doser comme schématisé sur la figure III.3.

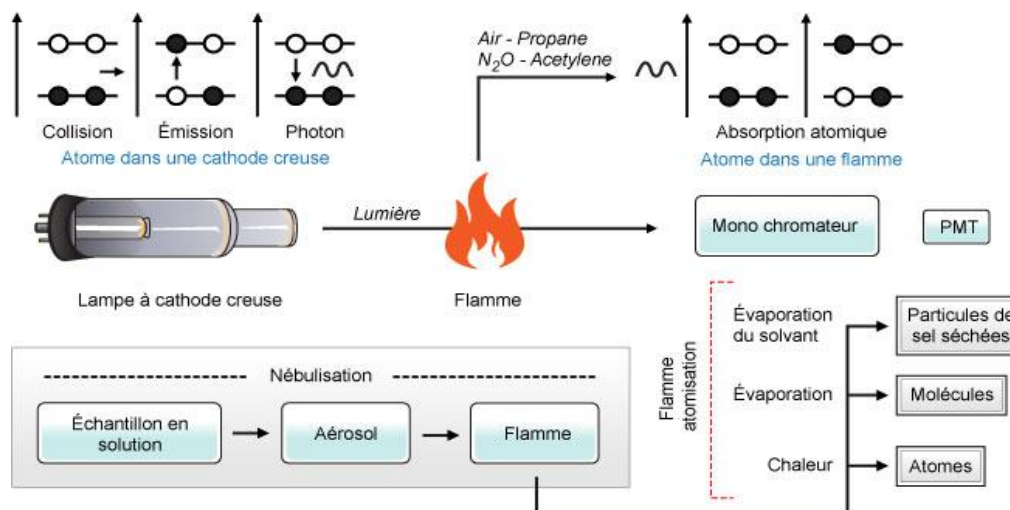


Figure III.3: Représentation schématique du spectrophotomètre d'absorption atomique.

Son principe d'analyse est basé sur la loi d'absorption de la lumière de type Beer-Lambert:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = K l C$$

Avec : A : Absorbance

K : Constante

I_0 : Rayon incident

l : Longueur du chemin optique

I : Rayon transmis

C : Concentration

Les conditions standard du dosage des éléments étudiés sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Élément	Type de Flamme	Longueur d'onde λ (nm)	Gamme de linéarité ($\mu\text{g/ml}$)
Argent (Ag)	Air-acétylène	328.1	0.5 – 4.0
Cuivre (Cu)	Air-acétylène	324.7	0.04 – 7.0

Tableau III.2: Conditions standard d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique.

III. 6. 2: Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Visible)

Le domaine du visible et de l'UV a été très étudié, s'il est indispensable pour une approche expérimentale de la nature de la liaison, il est pauvre en information structurale. Son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert.

Loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

Le domaine concerné s'étend de 800 à 80 nm. Le visible va de 800 (rouge) à 400 (bleu) nm, l'UV proche de 400 à 200 nm et l'UV lointain de 200 à 80 nm.

La spectroscopie UV-Visible est basée sur l'absorption d'une énergie élevée ($\lambda = 200 - 800$ nm) permettant aux électrons de valence des atomes et des molécules de passer d'un état fondamental à un état excité (transitions électroniques). Le principe de fonctionnement de l'appareil UV-Visible est donné sur la figure III. 4.

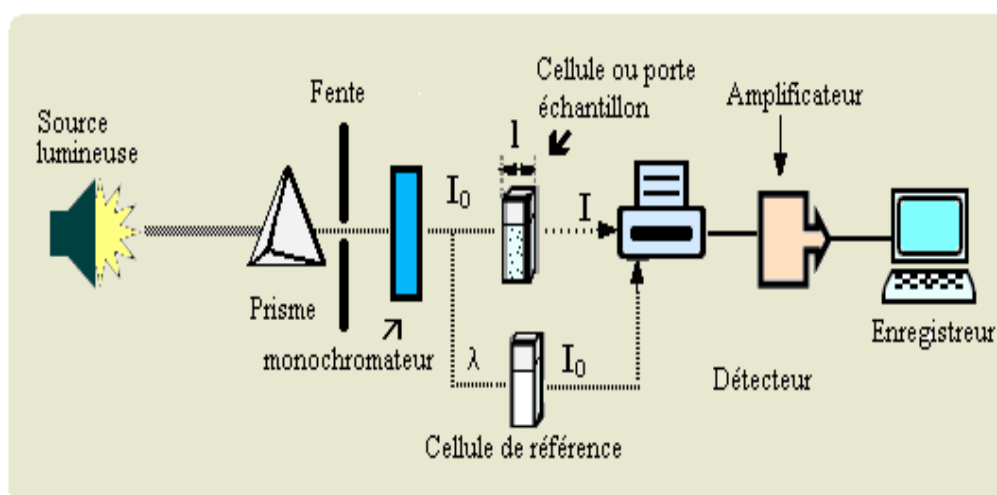


Figure III. 4 : Représentation schématique d'un appareil UV-Visible.

La détermination de la quantité du ligand libre est réalisée par la spectroscopie UV-Visible à l'aide d'un spectrophotomètre de type Shimadzu 1601 à la longueur d'onde de 322 nm.

La courbe d'étalonnage du 2-mercaptobenzothiazole dans le chloroforme déterminée par UV-Visible est représentée sur la figure III.5.

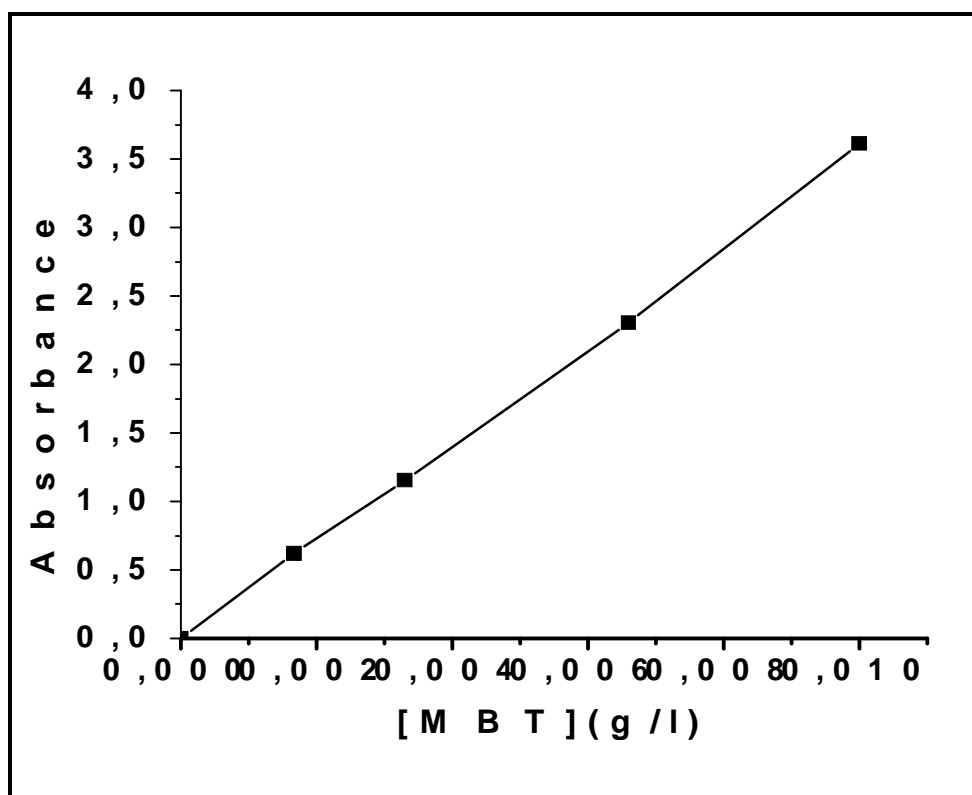


Figure III.5: Droite d'étalonnage du 2-mercaptobenzothiazole dans le chloroforme par UV-Visible.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

Chapitre IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Equilibre de partage relatif à l'extractant

Le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) est un ligand possédant des propriétés de complexation intéressantes vis à vis des cations de métaux lourds; cependant il a des effets toxiques sur l'homme qui se manifestent par l'irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires.

L'étude du partage de cet extractant entre deux phases non miscibles doit permettre d'évaluer les pertes en extractant libre dans le cadre d'une extraction liquide-liquide.

L'équilibre est le suivant:



où P_E est le coefficient de partage de l'extractant E.

Cette répartition a une influence directe sur les réactions chimiques se déroulant aux interfaces, sur la complexation-décomplexation du cation métallique. Il est donc nécessaire de déterminer les coefficients de distribution du ligand dans les différents systèmes. Dans cette étude, nous avons déterminé les coefficients de distribution de l'extractant entre phase aqueuse constituée de H₂O et phase organique qui contient soit, du chloroforme, de l'acétone ou de l'octanol.

Les expériences ont été réalisées en mettant en contact 0,1 gramme de MBT avec 10 ml de phase aqueuse à différentes valeurs de pH (1, 2, 3, 5, 6) ainsi que par mise en contact de 10 ml de 04 solutions organique (chloroforme contenant le MBT à différentes concentrations (de 0.001M à 0.1 M) avec 10 ml de phases aqueuses à différentes valeurs de pH dans des piluliers en verre placés dans une cellule thermorégulée à 25° C. L'agitation est assurée par un barreau aimanté.

Après une heure d'agitation, les deux phases sont séparées, le MBT est dosé par UV-Visible à 322 nm.

Les résultats des expériences ont montré que la solubilité du MBT dans l'eau est nulle et indépendante du pH. Aucune absorbance de la phase aqueuse mise en contact avec le MBT à différentes concentrations n'a été observée dans le domaine d'absorption ($\lambda = 322$ nm) de ce ligand. Les valeurs du coefficient de partage (P_E) de l'extractant sont consignées dans le tableau IV.1.

$$P_E = [MBT]_{org} / [MBT]_{aqu.}$$

Système	log P _E
MBT/ Eau	Insoluble
MBT-octanol/Eau	4,5
MBT-Acétone/Eau	5.2
MBT-Chloroforme /Eau	Insoluble

Tableau IV.1: Valeurs du coefficient de partage du MBT dans différents diluants.

Les résultats illustrés dans ce tableau montrent que le MBT est insoluble dans l'eau, un résultat aussi valable lors de l'utilisation du chloroforme comme solvant, mais présente une faible solubilité dans le cas d'utilisation d'autres types de solvants (acétone et octanol), une solubilisation qui peut être attribuée à la légère solubilité de ces diluants dans l'eau.

IV.2. Influence du temps d'agitation

Le temps d'agitation présente une grande importance dans les procédés d'extraction liquide-liquide, il est défini comme le temps mis par la réaction d'extraction pour atteindre son équilibre.

Le temps d'agitation a été déterminé expérimentalement en mettant en contact des solutions chargées en métal (argent ou cuivre) à une concentration de 10^{-3} M dans l'eau distillée à pH = 5.5 avec une concentration égale à 10^{-4} M en extractant (2-mercaptobenzothiazole) dissout dans le chloroforme, tout en faisant varier le temps d'agitation du mélange des deux phases de 10 à 120 min.

Les résultats obtenus montrent que 60 minutes d'agitation se sont révélées largement suffisantes pour les deux métaux, avec un rendement important aussi bien pour l'argent que pour le cuivre comme le montre la figure IV.1.

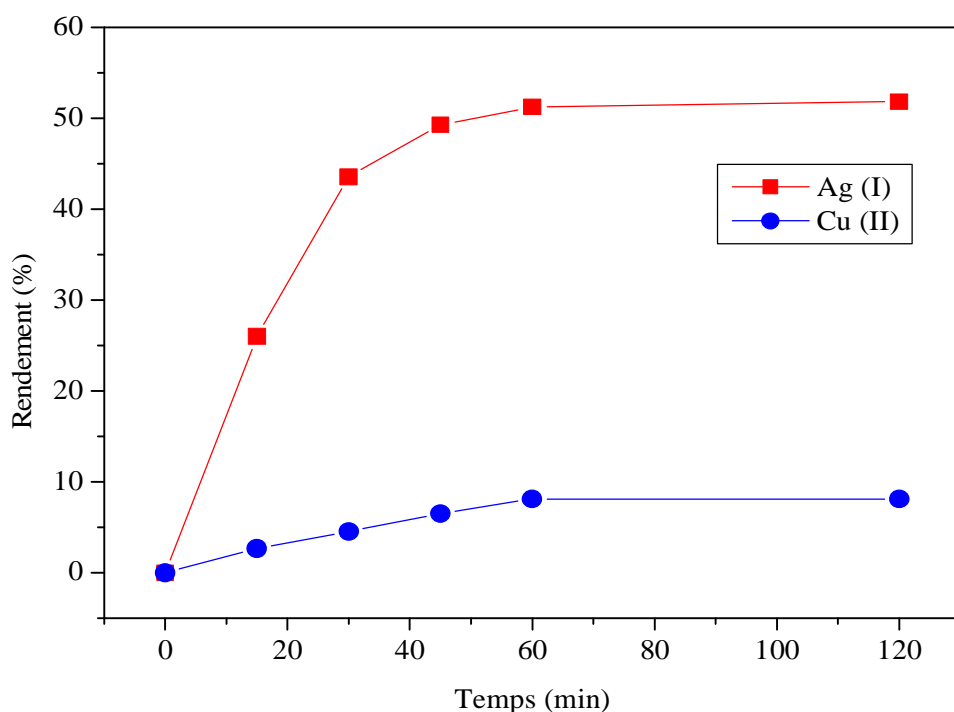


Figure IV.1. Variation du rendement de l'extraction de Ag(I) et de Cu(II) en fonction du temps d'agitation.

IV. 3. Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction de l'argent et du cuivre

Les figures (IV.2) et (IV.3) représentent l'effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'efficacité de l'extraction de l'argent et du cuivre.

Le dosage des deux métaux dans la phase organique après réextraction montre que la quantité du métal extraite augmente avec le pH dans la phase aqueuse à traiter. D'après les deux figures, On remarque que le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH et le maximum d'extraction est observé à pH = 5.5 pour l'argent. La meilleure valeur du pH d'extraction pour le cuivre est égale à 3.

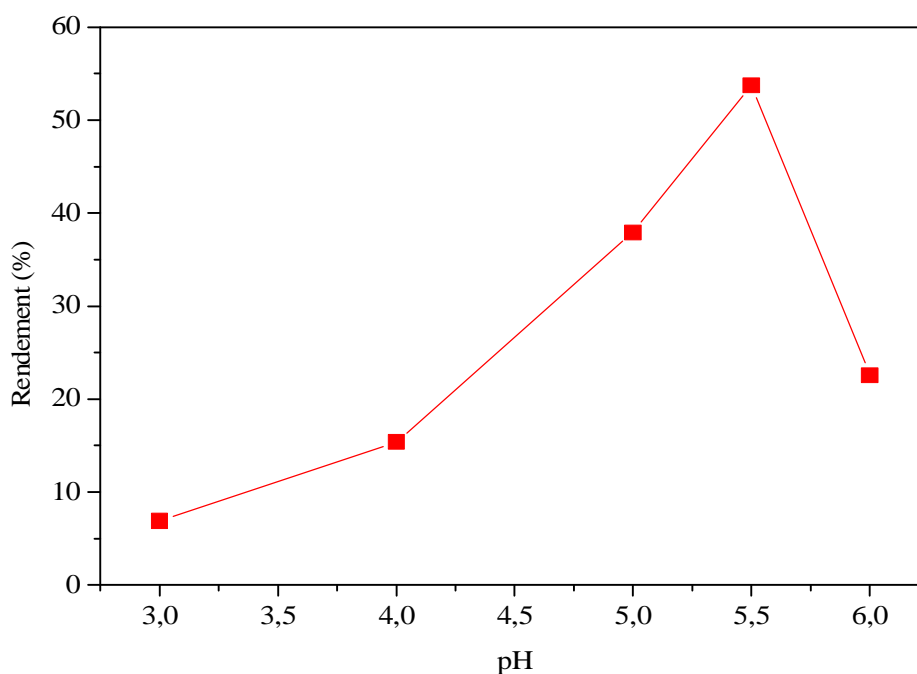


Figure IV.2. Influence de l'acidité de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de Ag (I) à 10^{-3} M, [MBT] = $5 \cdot 10^{-4}$ M / CHCl_3 , $[\text{HNO}_3]$ = 10^{-1} M.

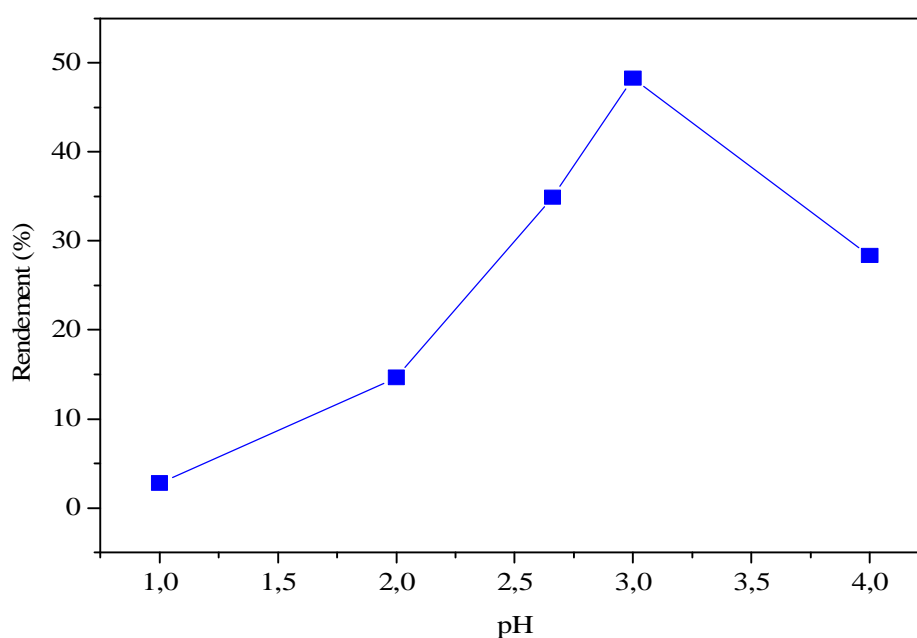


Figure IV.3. Influence de l'acidité de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de Cu (II) à 10^{-3} M, [MBT] = $5 \cdot 10^{-4}$ M/ CHCl_3 , $[\text{HNO}_3]$ = 10^{-1} M.

Le dosage de l'argent en phase aqueuse et en phase organique (après réextraction du métal) effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique, permet de calculer le logarithme des coefficients de distribution (Log D) entre la phase organique et la phase aqueuse.

Sur la figure IV.4, on représente les variations de Log D en fonction du pH de la phase aqueuse lors de l'extraction de l'argent par le MBT dans le chloroforme pour différentes concentrations en ligand ($5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} M). Les résultats obtenus montrent une évolution croissante et linéaire dans le domaine de pH entre 3 -5,5. Les courbes sont des droites de pentes voisines de l'unité, ce qui signifie que les complexes de l'argent avec le MBT sont de type 1:1 (Ag : MBT).

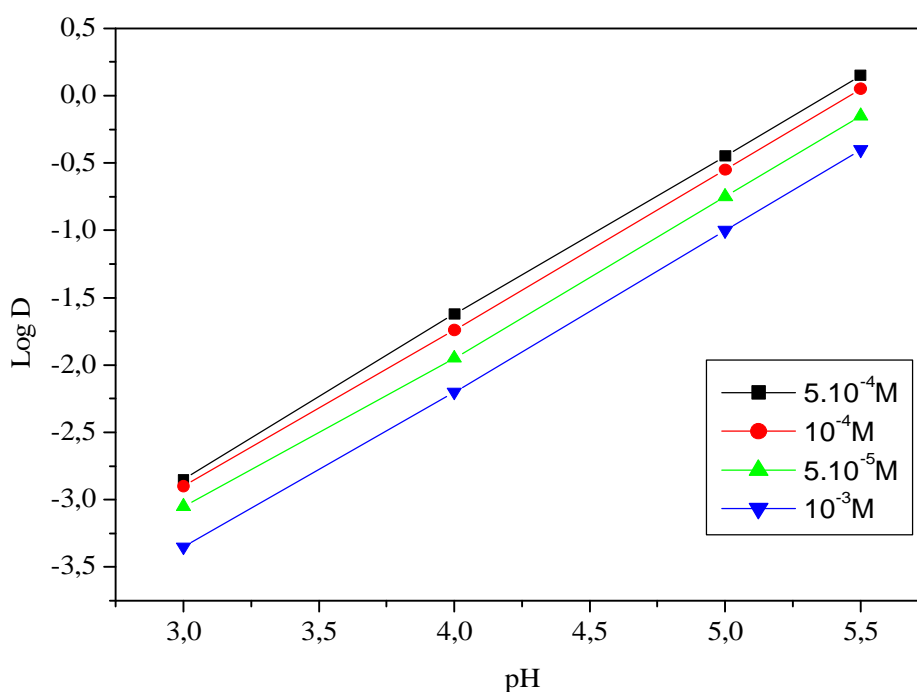


Figure IV.4. Evaluation des coefficients de distribution de l'argent en fonction du pH de la phase aqueuse à différentes concentrations en MBT, $[Ag^+]_{\text{aqu}} = 10^{-3}$ M, $[CH_4N_2S]_{\text{II}} = 10^{-1}$ M.

Par contre dans le cas du cuivre, la pente de la droite est voisine de deux d'où le complexe formé entre le cuivre et le MBT est de type 1 : 2 (Cu : MBT).

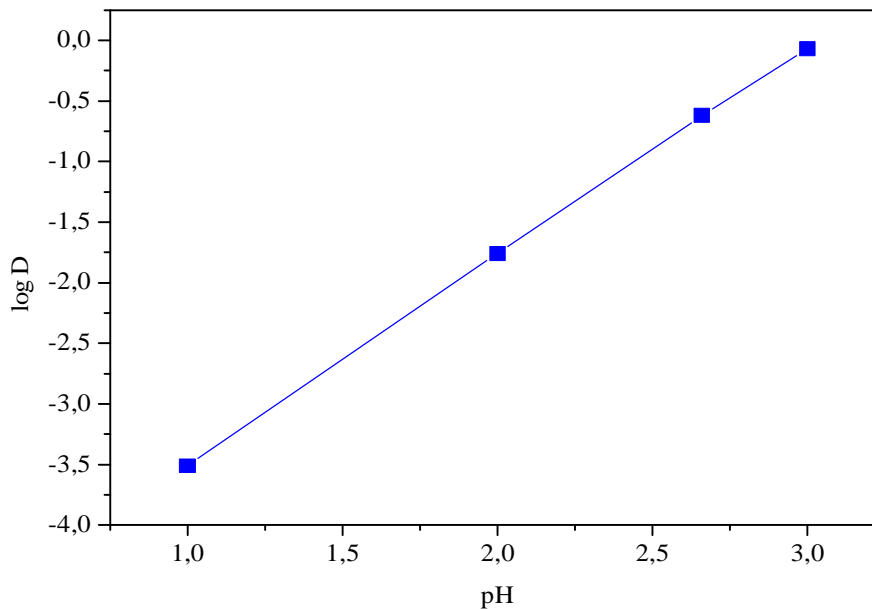


Figure IV.5. Evaluation du coefficient de distribution de Cu^{2+} en fonction du pH de la phase aqueuse, $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aqu}} = 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{MBT}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ et $[\text{HNO}_3] = 10^{-1} \text{ M}$.

IV.4. Effet de la concentration de l'extractant

La figure (IV.6) représente l'effet de la concentration de l'extractant sur l'efficacité de l'extraction des deux métaux.

L'allure des deux courbes montre que le pourcentage de l'extraction pour les deux métaux argent et le cuivre est proportionnelle à la concentration de l'extractant dans la phase organique c'est-à-dire l'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration. On a un maximum d'extraction pour une concentration en ligand proche de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ pour les deux métaux.

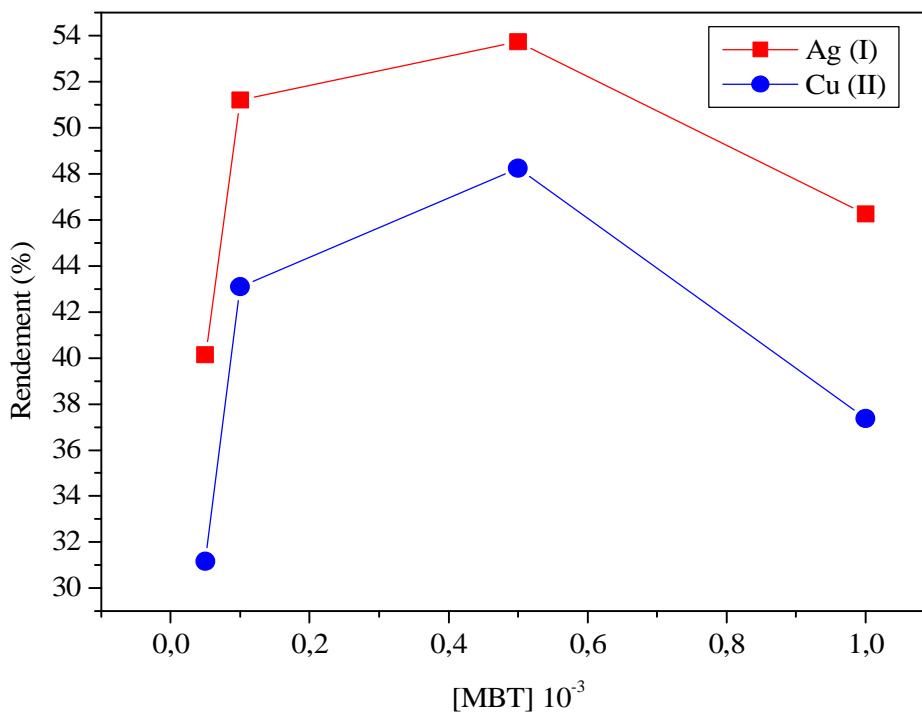
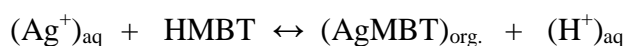


Figure IV.6. Influence de la concentration de MBT sur le rendement de l'extraction de Ag(I) et de Cu(II) à 10⁻³M.

IV. 5. Détermination de la stœchiométrie du complexe extrait

Nous avons confirmé la stœchiométrie des complexes d'argent et de cuivre extraits par le 2-mercaptopbenzothiazole par le calcul et la représentation graphique de Log D en fonction de Log [MBT]_{libre} à pH constant. Les résultats obtenus (Figure IV.7) montrent une évolution croissante et linéaire en fonction de la concentration en MBT. La courbe est une droite de pente voisine de l'unité pour l'argent, ce qui montre clairement qu'une molécule de MBT est liée au cation métallique Ag⁺ extrait en phase organique, il ya formation d'un complexe sous la forme Ag(MBT).

Le processus d'extraction est décrit par l'équilibre suivant:



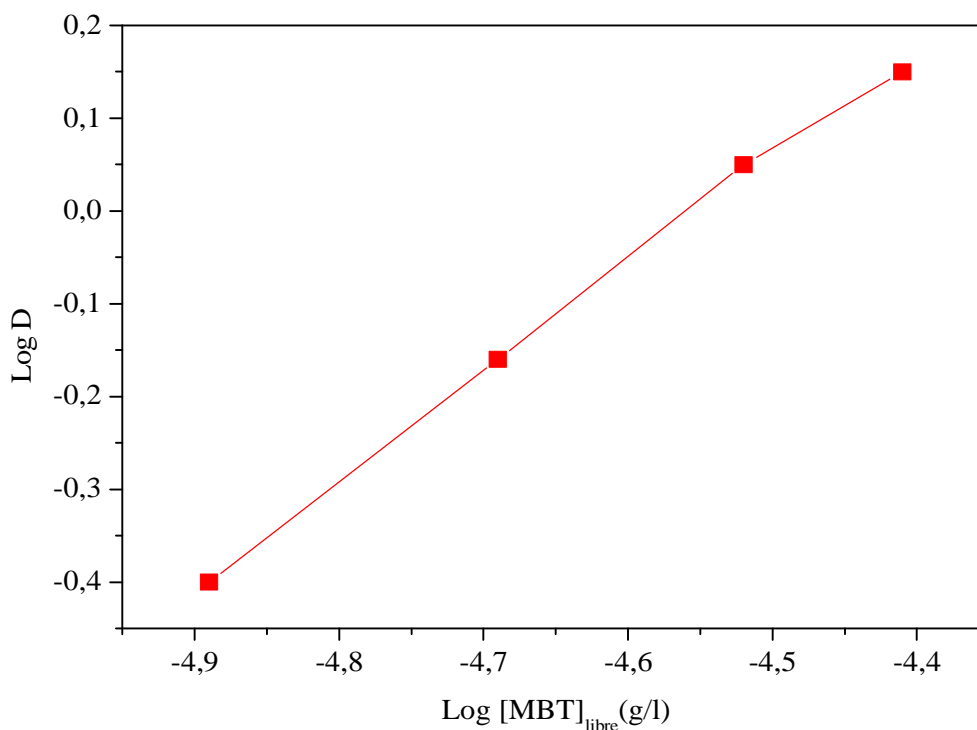
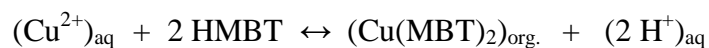


Figure IV.7. Evolution des coefficients de distribution de l'argent en fonction de la concentration en MBT dans le chloroforme, $[Ag(I)]_{\text{aqu}} = 10^{-3}M$, $pH = 5.5$.

Par contre dans le cas du cuivre, l'analyse de la partie linéaire de la courbe d'extraction (Figure IV.8) donne une pente égale à deux. Ceci montre qu'il y a combinaison de deux molécules de MBT avec une molécule de cet ion métallique Cu^{2+} donc le complexe formé se trouve sous la forme $Cu(MBT)_2$.

L'extraction du cuivre (II) par MBT est décrite par l'équilibre suivant:



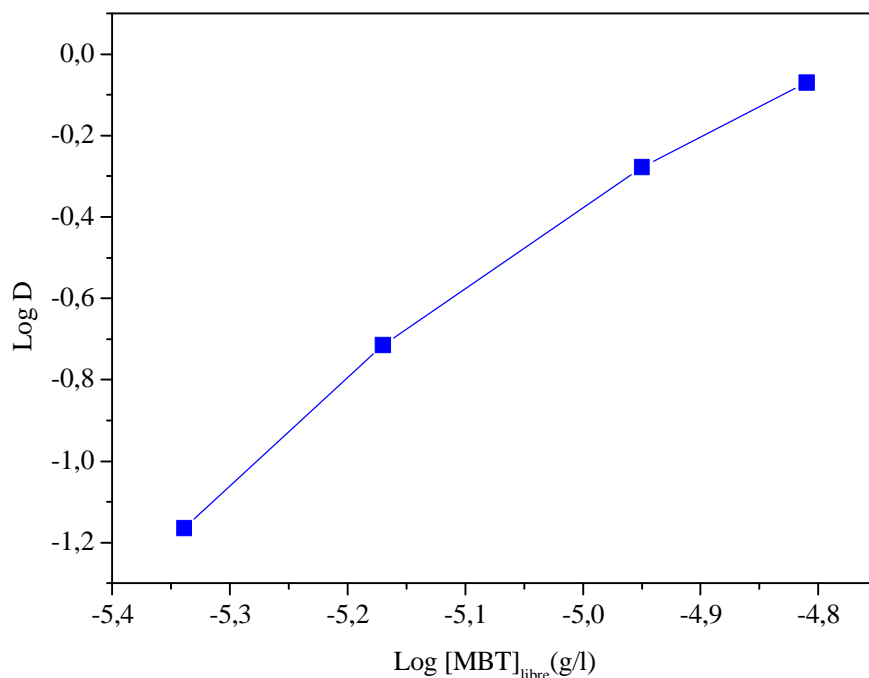


Figure IV.8. Evolution des coefficients de distribution du cuivre en fonction de la concentration en MBT dans le chloroforme, $[\text{Cu(II)}]_{\text{aqu}} = 10^{-3}\text{M}$, $\text{pH} = 3$.

La figure IV.9 présente la structure des complexes des ions métalliques formés avec le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) en solution qui sont de stœchiométrie (1 : 1) (Métal-MBT) pour les métaux monovalents et de (1 : 2) pour les métaux divalents M (II).

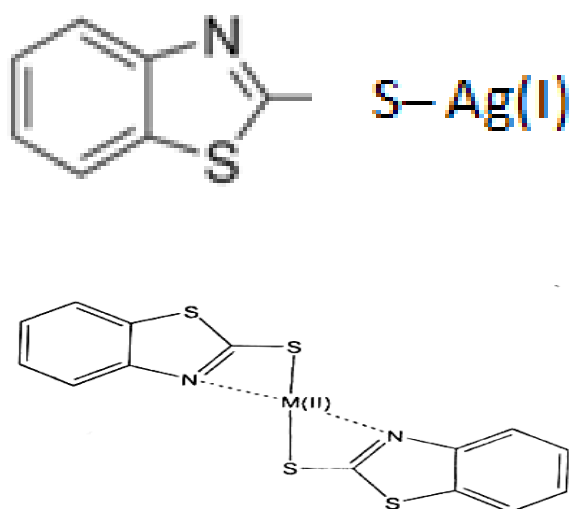


Figure IV.9. Structure des complexes Cu(MBT)_2 et AgMBT .

L'ion métallique est coordonné au ligand soit, par l'intermédiaire de l'atome de soufre du ligand dans le cas des ions monovalents, soit, par ses deux atomes N et S dans le cas des ions bivalents.

IV. 6. Influence de la nature et de la concentration de la phase de réextraction sur l'extraction

IV. 6.1. Nature de la phase de réextraction

On a étudié l'effet de la nature de la phase de réextraction sur l'extraction des deux métaux en ajoutant de substances complexantes à la phase de réextraction et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau IV.2.

Phase de réextraction	Rendement (%)	
	Argent	Cuivre
H ₂ O	31.05	36.51
HNO ₃ (0,1M)	12.21	48.24
CH ₄ N ₂ S (0,1M)	53.74	08.12

Tableau IV.2: Effet de la nature de la phase de réextraction sur le rendement de l'extraction de Ag(I) et de Cu(II) à 10⁻³M.

D'après ces résultats, on constate que l'affinité des deux métaux aux complexants utilisés n'est pas la même, car le meilleur rendement pour l'extraction du cuivre est obtenu dans l'acide nitrique et la thiourée est sélective pour l'argent.

IV.6.2. Concentration de la phase de réextraction

On a étudié l'influence de la concentration de la phase de réextraction dans les conditions les plus appropriées pour chaque ion métallique, en faisant varier la concentration en thiourée pour Ag(I) et en HNO₃ pour le Cu(II).

Les Figures IV.10 et IV.11 montrent que la présence d'un complexant dans la phase de réextraction améliore considérablement l'extraction de l'argent (I) et du cuivre (II). On assiste dans les deux cas à une élévation des rendements d'extraction avec l'augmentation de la quantité du complexant dans la phase de réextraction. Le maximum d'extractant est observé à une concentration 0.1M en thiourée ou en HNO_3 pour les deux métaux étudiés.

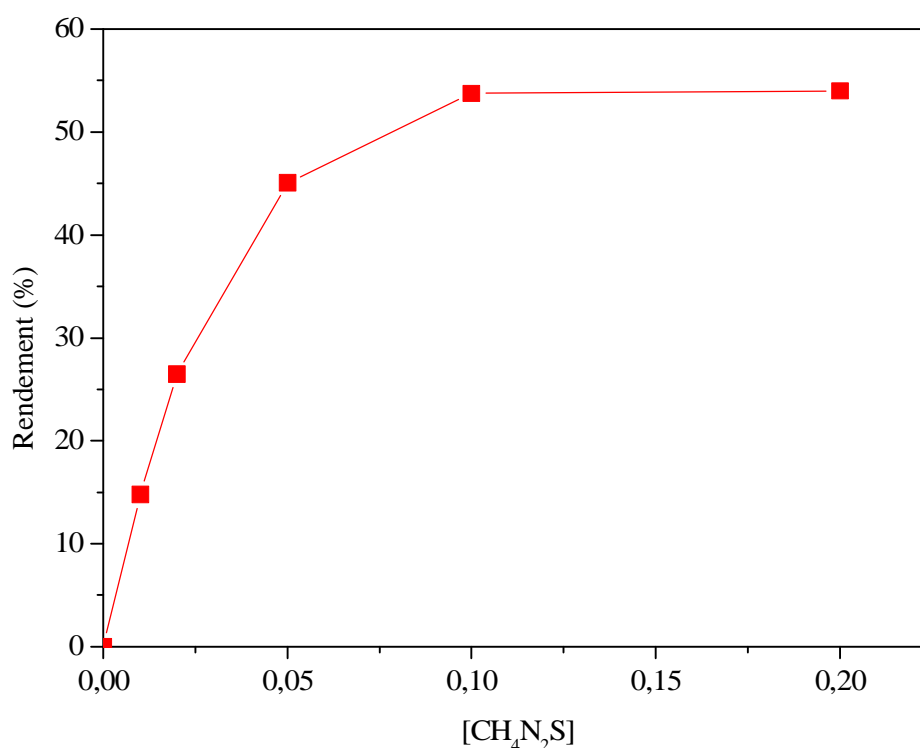


Figure IV.10. Influence de la concentration de la thiourée dans la phase de réextraction sur le rendement de l'extraction de Ag (I) à 10^{-3}M .

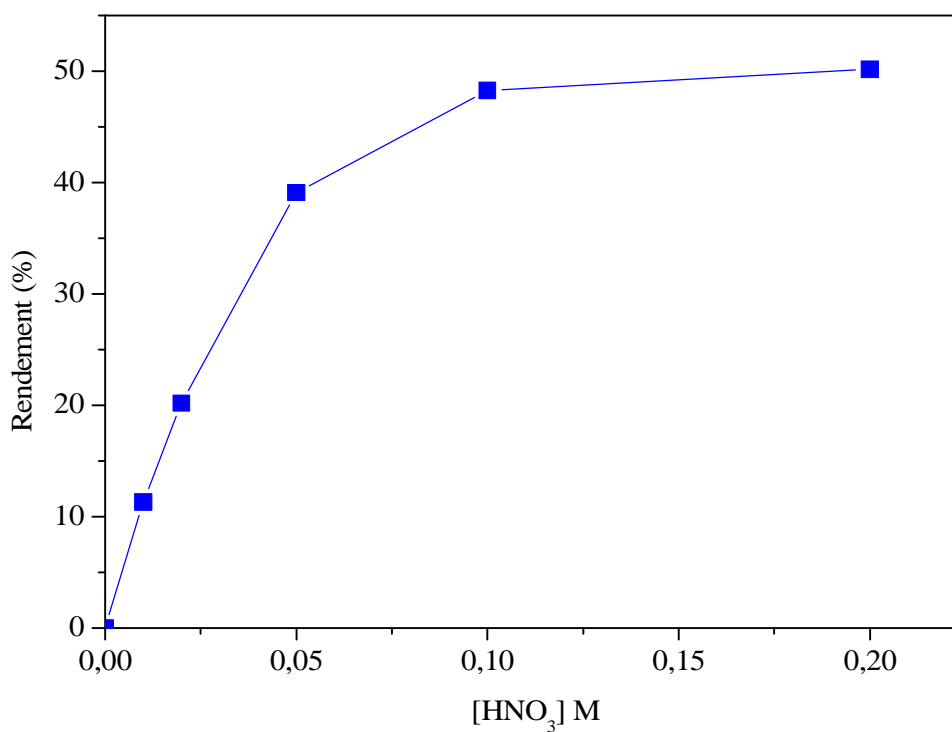


Figure IV.11. Influence de la concentration de l'acide nitrique dans la phase de réextraction sur le rendement de l'extraction de Cu (II) à 10^{-3} M.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'extraction de l'argent et du cuivre(II) par le 2-mercaptobenzothiazole (MBT).

Les résultats de la partition de ce ligand entre phase aqueuse et phase organique ont montré que ce dernier, possède des propriétés chimiques intéressantes:

- une bonne solubilité dans le chloroforme;
- une stabilité chimique élevée;
- un caractère lipophile et un pouvoir complexant élevé vis à vis des métaux étudiés.

L'extraction de l'argent et du cuivre(II) a été étudiée en fonction de la concentration en MBT, du pH de la phase aqueuse, du temps d'agitation et de la nature de la phase de réextraction. La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes.

Les extractions de l'argent et du cuivre dépendent fortement de ces différents paramètres et les meilleures extractions sont obtenues pour une concentration en MBT égale à $5.10^{-4}M$, pour des valeurs de pH différentes $pH = 5.5$ pour l'argent et 3 pour le cuivre. Les meilleurs rendements d'extraction sont observés lorsque la phase de réextraction est la thiourée pour l'argent et l'acide nitrique pour le cuivre. Les deux métaux sont extraits selon l'ordre suivant : Ag (54%) > Cu (48%). Les espèces extraites prédominantes dans la phase organique sont des complexes neutres sous formes $Cu(MBT)_2$ et $AgMBT$.

En conclusion, nous avons optimisé les conditions d'extraction du cuivre et de l'argent par le MBT. Ces conditions peuvent être appliquées au transport de ces deux métaux à travers des membranes d'affinité.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : Gérard M, « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé », Sénateur France, (2001).
- [2] : Di Benedetto M, « Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation: métaux lourds », axe: génie des procédés, centre spin, école des mines de Saint-Etienne, (1997).
- [3] : W.W. Schulz, J.D. Navratil, « Science and technology of tributyl phosphate », Ed. CRC Press, Florida, USA, Vol.1, P. 3, (1984).
- [4] : J.F. Flagg, « Chemical processing of reactor fuels », Ed. academic press, New York, (1963).
- [5] : F.A. Cotton, G. Wilkinson, « Advanced inorganic chemistry », Fifth Ed. John Wiley & Sons, P.798, (1988).
- [6] : Information on registered substances, ECHA (European chemicals agency), (2003).
- [7] : « Copper-Alloys- Copper Compounds. In : Seidel A », Ed. Kirk- Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, 5th Ed. Vol. New York: J Wiley Interscience Station: 670-783, (2004).
- [8] : « The merck index. an encyclopedia of chemicals, drugs and biological », 14th Ed. Whitehouse Station : Merck And Co, (2006).
- [9] : « Lauwerys R-cuivre. Toxicologie industrielle et intoxication professionnelles.» 5^e Ed. Paris : Masson, 271-276, (2007).
- [10] : « Ineris. Données Toxicologiques et environnementales des substances chimiques : cuivre et ses dérivés.», DRC-02-25590-02DF54, P. 66, (2005).
- [11] : « Copper (II) hydroxyde.», (PT08) Assessment report annex 1, ESIS, September; (2011).
- [12] : Golden, T. D., Shumsky, M. G., Zhou, Y., VanderWerf, R. A., Van Leeuwen, R. A., et Switzer, J. A. « Electrochemical deposition of copper (I) oxide films », Chemistry of Materials, 8(10), P. 2499-2504, (1996).
- [13] : Yanshen, W., Changming, C., et Zhichuan, C, « Preparation of Basic Copper Carbonate from Waste Etching Solution Containing Copper of Electronic Industry », J. Environmental Protection of Chemical Industry, 2, P. 13. (2004).

- [14] : C.M.G Van Den Berg, « Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO_2 II. Experimental procedures and application to surface seawater », 11(4), P. 323-342, (1982).
- [15] : K. Tait Brian, « The extraction of some base metal ions by cyanex 301 cyanex 302 and their binary extractant mixtures with aliquat 336 », *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 5, 799-809, (1992).
- [16] : J.L. Rooca, M. Portthault, « Etude de l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) au moyen de l'oxyde de (carboxy-2-ethyl)diphénylphosphine: Separation fer(III) et cuivre(II) », *Anal. Chim. Acta*, 53, 55-62, (1971).
- [17] : Przeszlakowski, H. Wydra, « Extraction of nickel, cobalt and other metals [Cu, Zn, Fe(III)] with a commercial β -diketone extractant », *Hydrometallurgy*, 8, P.49-64, (1982).
- [18] : J.S.Preston, A.C. Preez, « Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines », *Hydrometallurgy*, 58, P. 239-250, (2000).
- [19] : K. Inoue, B. Yoshinari, O. Tetsuji, T. Makoto, D. Kunihiko, « solvent extraction of copper (II) with an aldoxime from hydrochloric and hydrobromic acids », *Solv. Extr. Ion. Exch.*, 2, P. 237-254, (1986).
- [20] : T. Wang, Y. Nagosa, « Solvent Extraction And Ion Exchange. », 2, P. 273-290, (2005).
- [21] : E. Lachowicz, B. Rozanska, F. Teixidor, H. Meliani, M. Barboiu And Hovnanian, « Comparison of sulphur and sulphur-oxygen ligands as ionophores for liquid-liquid extraction and facilitated transport of silver and palladium », *J. Of. Mem. Sci.*, 210, P 279, (2002).
- [22] : R.G. Pearson, « Hard and soft acids and bases. », *J. Am. Chem. Soc.*, 85, P 3533. (1963).
- [23] : Safavi, A.; Iranpoor, N.; « Synthesis of 2-mercaptobenzothiazole-silica gel and its application as a new sorbent for preconcentration and determination of silver ion using solid-phase extraction method », *Sc. Technol.*, 40: P. 303, Sep; (2004).
- [24] : G.De Filippo, F. Demartin, A. Garau, V. Lippolis, A. Yari, A. Shokrollahi and M. Shamsipur, « Complexes of Ag^+ with mixed donor phenanthroline-containing macrocycles: Spectro. uorimetric, spectrophotometric, conductometric and potentiometric studies », *Inorganica. Chimica. Acta.*, P1, (2004).
- [25] : A.Gherrou, H.Kerdjoudj, R.Molinari, E.Drioli, « Removal of Silver and copper ion from acidic thiourea solutions with a supported liquid membrane containing D2EHPA as carrier », *Sep. Pur. Technol.*, 28 ,235-244, (2002).
- [26] : C. Poitrenaud, « Extraction liquide-liquide », *Technique de l'ingénieur*, P1425.
- [27] : L. Mitiche, Thèse de Doctorat, « Extraction et transport de cations métalliques Cu(II), Zn(II) Et Cd(II) par membranes liquides supportées MLS et par membranes polymères MPP

Contenantla 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-One », UMMTO, (2010).

[28] : A.K.D.S.M. Khopar and R.A. Chalmers, « Solvent extraction of metals », J. Inorg. Nucl. Chem., P 174, (1970).

[29] : C. Musikas, W.W. Schulz, J. Rydberg, C. Musikas and G.R. Choppin , « Priciples and practices of solvent extraction », Marcel Dekker, New York, P.413, (1992).

[30] : J.P. Cuer, W. Stuckens and N. Texier, « The techniques of solvent extraction applied to the treatment of industrial effluents », I.S.E.C., 2, P 1185, (1974).

[31] : G.M. Ritcey and A.W. Ashbrook, « Solvent extraction -Principles and applications to process metallurgy. », Elsevier, Tome I, (1984).

[32] : J. Burgess, « Metal ions in solution. », J. Wiley Sons, (1978).

[33] : C. Lorrain., Techniques de l'ingénieur. 5, J 2755, (1981).

[34] : Y. Marcus et A.S. Kertes, « Ion exchange and solvent extraction of metal complexes », Wiley Int. Sci, N. York; (1969).

[35] : G. Charlot, « Chimie analytique quantitative », Ed. Masson, Tome I, (1974).

[36] : A. Sahmoune, Thèse de Doctorat, « Extraction synergiques de métaux divalents de transition par association d'une acyl-4-pyrazolone-5 avec des polyéthers cycliques et acycliques », Strasbourg, (1988).

[37] : N. E. Kroutchina, A. Sahmoune, J. P. Brunette et M. J. F. Leroy., « Synergic extraction of cobalt with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one and linear or cyclic polyethers », Solv. Extr. Ion. Exch., 5(1), P. 73-82, (1987).

[38] : A. M. Sastre, A. Sahmoune, J.P. Bruette et M. J. F. Leroy., « Synergic extraction of divalent transition metals with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4 benzoyl- pyrazol-5-one and crown ethers in presence of alkali or alkaline earth ions », Solv. Extr. Ion. Exch., 7(3), P. 395-412, (1989).

[39] : A. Sahmoune et L. Mitiche, « Extraction and transport of chromium (VI) through a bulk liquid membrane containing triphenyl phosphine », Annali di Chimica, 94(12), P. 929-938, (2004).

[40] : L. Mitiche, A. Sahmoune, M. Lounaci, « Extraction de l'acide chromique par des extractants organophosphorés, effet des diluants chlorés », J. Soc. Alger. Chim., 14(2), P. 171-179, (2004).

[41] : L. Mitiche, S. Tingry, P. Seta, A. Sahmoune, « Facilitated transport of copper (II) across supported liquid membrane and polymeric plasticized membrane containing 3-phenyl-4-benzoylisoxazol-5-one as carrier », J. Mem. Sci., 325(2), 605-611, (2008).

[42] : B. Tremillon., « Electrochimie analytique et réactions en solutions », Ed. Masson, Paris, Tome I, (1993).

[43] : Yu. S. Fedorov, B. Ya. Zilberman, S. M. Kulikov, I. V. Blazheva, E. N. Mishin, A.L. Wallwork, I.S. Dcniss, I. May et N. J. Hill, « Uranium(vt) extraction by TBP in the presence of HDBP » Solv. Extr. Ion. Exch., 17 (2), P. 243-257, (1999).

[44] : J. Zhao, Wu. Zhichun et J. Chen., « Separation of gold from other metals in thiosulfate solutions by solvent extraction », Sep. Sci. Technol., 34 (10), P. 2061-2068, (1999).

[45] : M. Maës, « Les résidus industriels, traitement, valorisation, législation », Ed. Technique et Documentation, Tome II, 23, (1977).

ANNEXES

ANNEXE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure II.1	Schéma général du processus de l'extraction liquide-liquide des métaux.	18
Figure III.1	Structure chimique de 2-mercaptobenzothiazole ($C_7H_5NS_2$).	26
Figure III. 2	Schéma de la cellule d'extraction liquide-liquide.	28
Figure III. 3	Représentation schématique du spectrophotomètre d'absorption atomique.	30
Figure III. 4	Représentation schématique d'un appareil UV-Visible.	31
Figure III. 5	Droite d'étalonnage du 2-mercaptobenzothiazole dans le chloroforme par UV-visible	32
Figure IV. 1	Variation du rendement de l'extraction de Ag(I) et de Cu(II) en fonction du temps d'agitation.	36
Figure IV. 2	Influence de l'acidité de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de Ag (I) à $10^{-3}M$, $[MBT]=5.10^{-4} M /CHCl_3$, $[HNO_3]=10^{-1}M$.	37
Figure IV. 3	Influence de l'acidité de la phase aqueuse sur le rendement d'extraction de Cu (II) à $10^{-3}M$, $[MBT]=5.10^{-4} M/CHCl_3$, $[HNO_3]=10^{-1}M$.	37
Figure IV. 4	Evaluation des coefficients de distribution de l'argent en fonction du pH de la phase aqueuse à différentes concentrations de MBT, $[Ag^+]_{aqu} =10^{-3} M$, $[CH_4N_2S]_{II}= 10^{-1}M$.	38
Figure IV. 5	Evaluation du coefficient de distribution de Cu^{2+} en fonction du pH de la phase aqueuse, $[Cu^{2+}]_{aqu}=10^{-3} M$, $[MBT]=5.10^{-4}M$ et $[HNO_3]=10^{-1}M$.	39
Figure IV. 6	Influence de la concentration de MBT sur le rendement de l'extraction de Ag(I) et de Cu(II) à $10^{-3}M$.	40

Figure IV. 7	Evolution des coefficients de distribution de l'argent en fonction de la concentration en MBT dans le chloroforme, $[Ag(I)]_{\text{aqu}}=10^{-3}\text{M}$, $\text{pH}=5.5$.	41
Figure IV. 8	Evolution des coefficients de distribution du cuivre en fonction de la concentration en MBT dans le chloroforme, $[Cu(II)]_{\text{aqu}}=10^{-3}\text{M}$, $\text{pH}=3$.	42
Figure IV. 9	Structure des complexes Ag-MBT et $Cu(MBT)_2$	42
Figure IV. 10	Influence de la concentration de la thiourée dans la phase de réextraction sur le rendement de l'extraction de Ag (I) à 10^{-3}M .	44
Figure IV. 11	Influence de la concentration de l'acide nitrique dans la phase de réextraction sur le rendement de l'extraction de Cu (II) à 10^{-3}M .	45

ANNEXE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I. 1	Les différentes formes du cuivre.	6
Tableau I. 2	Les différentes formes d'argent.	9
Tableau II. 1	Principaux extractants industriels de la chimie minérale.	17
Tableau III. 1	Liste des composés minéraux utilisés.	26
Tableau III. 2	Conditions standard d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique.	30
Tableau IV. 1	Valeurs du coefficient de partage du MBT dans différents diluants.	35
Tableau IV. 2	Effet de la nature de la phase réceptrice sur le rendement de l'extraction de Ag(I) et de Cu(II) à 10^{-3} M.	43