



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



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID - TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

Master en Chimie

Option : Chimie Séparative et Environnement.

Présenté par :

M^{lle} SEMMOUD Rahmouna.

Extraction du Cuivre(II) par coacervat.

Soutenu à Tlemcen, le 06 Juin 2016 devant la commission d'examen composée de :

M^f. Didi Mohamed Amine

Président

Professeur à l'U.ABB de Tlemcen

M^f. Abderrahim Omar

Examineur

Professeur à l'U.ABB de Tlemcen

M^f. Makhoukhi Benamer

Examineur

Professeur à l'U.ABB de Tlemcen

M^{elle}. NAIT TAHAR Sanaa

Encadreur

MAA à l'EPST de Tlemcen

J e dédie ce modeste travail

*A ma très chère Mère M^{me} SELLES Djamila
et à mon cher Père M^r Aboubekr Seddik
SEMMOUD en témoignage et en gratitude de
leur dévouement et de leur soutien permanent
durant toutes mes années d'études.*

A mon cher frère Mostefa,

A toute ma famille,

A tous mes enseignants et enseignantes,

*A tous mes collègues de ces cinq belles années
d'études,*

A tous mes amis,

A tous ceux qui me sont chers,

Aux âmes de mes défunts grands-parents.

Remerciements

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

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon directeur de mémoire, M^{elle} NAIT TAHAR Sanaa, Maître assistant A à l'EPST de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir accepté de m'encadrer et pour sa présence, son aide et sa patience. Ses qualités scientifique et surtout humaines, m'auront largement encouragée pendant la réalisation de mon travail. Son inlassable activité, son enthousiasme m'ont fortement encouragée. Je ne saurai trouver les mots pour lui exprimer toute ma gratitude.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Didi Mohamed Amine, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de ce mémoire.

Je remercie respectueusement Messieurs Omar Abderrahim et Makhoukfi Benamer Professeurs à l'Université de Tlemcen, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Ma reconnaissance va également à mes collègues du laboratoire pour les témoignages de sympathie et l'aide morale que j'ai pu trouver auprès d'eux.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Bref, merci à tous ...

M^{elle} SEMMOUD Rahmouna

Liste des abréviations

CMC : Concentration micellaire critique

CPE : Cloud point extraction.

C_i : Concentration initiale des ions Cu^{2+} .

C_c : Concentration des ions Cu^{2+} dans la phase coacervat.

C_d : Concentration des ions Cu^{2+} dans la phase diluée.

EPT : Extraction par point de trouble.

F_{vol} : Fraction volumique de coacervat.

F_C : Facteur de concentration du soluté.

HLB : Rapport hydrophile-lipophile.

$K_{C/D}$: Coefficient de partage du soluté entre les phases coacervat et diluée.

LI, LI_M : Liquide ionique.

m/m % : Pourcentage massique.

OMS : Organisation mondiale de la santé.

ppm : Partie par million.

Rdt : Rendement d'extraction.

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

SAA : Spectrométrie d'absorption atomique.

S_i : Concentration de soluté dans le mélange initiale.

S_c : Concentration de soluté dans la phase coacervat.

S_D : Concentration de soluté dans la phase diluée.

T_{amb} : Température ambiante.

TANIs : Tensioactifs non ioniques.

TPT : Température de point de trouble.

TX-100 : Triton X-100.

V_C : Volume de phase coacervat.

V_D : Volume de phase diluée.

Sommaire

DEDICACES

REMERCIEMENTS

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE-1-

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I . Tensioactifs-5-	-5-
1.Introduction-5-	-5-
2.Classification des tensioactifs-5-	-5-
2-1. Classification selon la structure.....-5-	-5-
2-2 . Classification selon la nature de la tête hydrophile-6-	-6-
a.Surfactants cationiques-7-	-7-
b.Surfactants anioniques-7-	-7-
c.Surfactants amphotères-7-	-7-
d.Surfactants non ioniques-7-	-7-
3.Propriétés des agents de surface-8-	-8-
a.Adsorption aux interfaces-8-	-8-
b.Phénomène de micellisation-8-	-8-
c.Concentration micellaire critique-10-	-10-
d.Balance hydrophile-lipophile (HLB)-11-	-11-
e.Point de trouble-11-	-11-
4.Exemples des tensioactifs non-ioniques-13-	-13-
5.Triton X-100-13-	-13-
6.Avantages et inconvénients des tensioactifs non ioniques-15-	-15-
7.Applications des tensioactifs non-ioniques-15-	-15-
II . Extraction par coacervat-15-	-15-
1. Introduction-15-	-15-
2. Principe d'extraction par coacervat-16-	-16-
3. Facteurs influents sur l'extraction par coacervat-17-	-17-
4. Grandeurs d' extraction par coacervat-18-	-18-

a. Pourcentage d'extraction (rendement)	-19-
b. Fraction volumique de coacervat	-19-
c. Facteur volumique et coefficient de partage	-19-
5. Avantages d'extraction par coacervat	-19-
6. Application d'extraction par deux phases aqueuses	-20-
III . Cuivre et ion cuivrique	-21-
A. Cuivre	-21-
1. Généralités	-21-
2. Origines	-22-
3. Quelques composés du cuivre et leurs utilisations	-22-
4. Propriétés physico-chimiques du cuivre	-23-
5. Normes et réglementations	-24-
6 . Ion cuivrique	-24-
IV . Liquides ioniques	-26-
1. Introduction	-26-
2. Propriétés des liquides ioniques	-26-
3. Contraintes des liquides ioniques	-27-
4. Application des liquides ioniques en chimie analytiques	-28-

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériels et méthodes	-30-
I. Introduction	-31-
II. Produits chimiques utilisés	-31-
III. Appareils et instruments analytiques	-31-
IV. Préparations des solutions	-32-
1. Préparation de 200 mL d'une solution d'ion cuivrique de concentration 10^{-4} M	-32-
2. Préparation de 200 mL d'une solution d'ion cuivrique de concentration 10^{-3} M	-32-
3. Préparation de 250 mL d'une solution d'acide nitrique dans l'éthanol de concentration 0,5 M	-32-

4. Préparation de 250 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique de concentration 0,5 M	-33-
5. Préparation de 100 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 1 M	-33-
V- Procédure générale d'extraction des ions Cu^{2+} par point de trouble	-34-
VI-Optimisation des paramètres d'extraction de Cu^{2+} par CPE	-35-
1. Effet du pH	-35-
2. Effet de concentration initiale du liquide ionique.....	-35-
3. Effet du taux de Triton X-100	-36-
4. Effet de taux du KNO_3	-37-
5. Effet du temps.....	-37-
VII- Dosage des ions cuivriques par spectrométrie d'absorption atomique en flamme	-38-
1. Principe de la technique d'analyse	-38-
2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	-39-
3. Dosage de la phase coacervat et la phase diluée.....	-40-
Résultats et discussions	-41-
I.Introduction	-42-
II.La courbe d'étalonnage du cuivre (II)	-42-
III .Etude d'extraction des ions cuivriques par point de trouble	-43-
1. Effet du pH	-44-
2. Effet de la concentration du liquide ionique LI_M	-48-
3. Effet de la quantité du tensioactif	-51-
4. Effet de la force ionique (KNO_3)	-53-
5. Effet du temps d'extraction	-55-
Conclusion générale	-57-

Introduction générale

Introduction générale

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur [1]. A cet effet, l'industrie chimique tente, en général, de réduire l'impact environnemental en employant des procédés industriels rénovés, plus soucieux de l'écosystème au sens large mais assurant malgré tout, plus de rentabilité à laquelle nous sommes habitués.

Dans cette optique, l'un des principaux axes de recherche concerne la substitution des supports chimiques actuels, et en particulier les solvants organiques volatils par les tensioactifs non-ioniques polyéthoxylés, et les utiliser dans l'extraction liquide-liquide des métaux lourds [2].

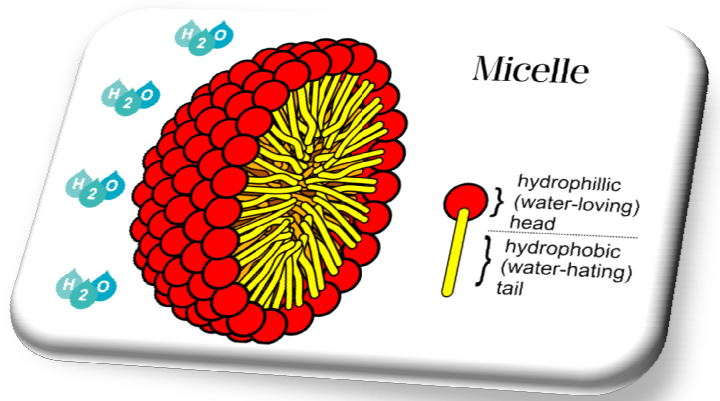
En outre, la détermination des traces d'éléments dans une solution aqueuse et dans des échantillons biologiques est difficile en raison de divers facteurs, en particulier leurs faibles concentrations. De ce fait, plusieurs techniques de pré-concentration et de séparation sont connues, telles que : l'extraction membranaire [3,4], la flottation [5,6], l'extraction liquide-solide [7,8], l'adsorption charbon actif [1,9], l'échange d'ions [10,11], la précipitation [12,13], l'extraction liquide-liquide [14,15] et aussi **l'Extraction par point de trouble (EPT)** [16- 19]. Cette dernière semble être une bonne alternative pour l'extraction des métaux grâce aux avantages qu'elle présente. C'est une technique simple, efficace, peu coûteuse et considérée comme « verte ». Elle est en développement continu.

Ainsi, l'extraction par point de trouble (EPT) est connue aussi sous le nom d'extraction par coacervat [20], extraction en deux phases aqueuses [21] et extraction micellaire [22]. En général, l'EPT d'un ion métallique repose sur la formation d'un complexe de l'analyte avec un ligand lipophile (agent extractant). Ces complexes interagissent avec les agrégats micellaires et peuvent, par la suite, être extraits de la solution aqueuse. La sélectivité et l'efficacité du procédé dépendent directement de la capacité de complexation du ligand hydrophobe [23].

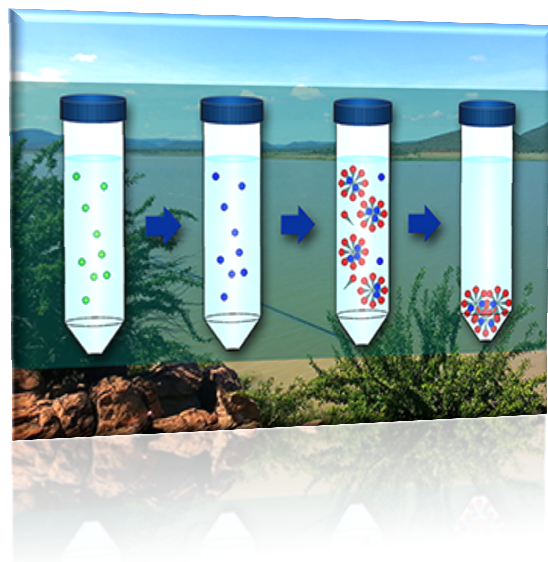
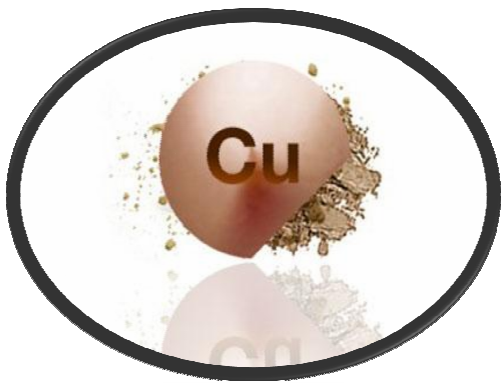
Par ailleurs, notre travail se base sur une étude paramétrique, permettant d'optimiser les conditions d'extraction du cuivre (II) à partir d'une solution aqueuse contenant un tensioactif non ionique Triton X-100 et un agent extractant qui en occurrence un liquide ionique à base d'imidazolium LI_M.

Ce présent mémoire s'articule autour de deux parties. La première situe ce travail dans son contexte bibliographique. Elle définit les tensioactifs (définition, classification, propriétés, ...), la technique d'extraction par point de trouble (principe, avantage, application, paramètres qui régissent l'EPT, ...), le polluant qui est l'ion cuivrique (origine du cuivre, propriétés physico-chimiques, ...) et l'agent extractant qui est un liquide ionique (structure, propriétés, ...).

Tandis que, la deuxième partie est dédiée à l'expérimentale. Elle présente le matériel et les méthodes utilisés pour réaliser les différentes expériences nécessaires à l'aboutissement de ce travail. En plus, elle expose les résultats expérimentaux, obtenus au cours de ce mémoire accompagnés par des interprétations et des discussions.



Partie bibliographique



I / GENERALITES SUR LES TENSIO-ACTIFS

1- INTRODUCTION

Un certain nombre de substances ou molécules, lorsqu'elles sont dissoutes dans un solvant, tendent à se concentrer à la surface ou à l'interface entre deux phases et affectent, par conséquent, la tension de surface du solvant. De telles molécules sont dites **tensioactifs** [24].

Un tensioactif appelé aussi **surfactifs** ou **agent de surface** est une molécule amphiphile d'origine naturelle ou synthétique (figure 1) dont la structure chimique est constituée de deux parties de polarités différentes et d'affinités opposées. On distingue:

- Partie hydrophobe (lipophile): non polaire. Elle est généralement sous forme de chaîne carbonée linéaire, ramifiée ou fluorocarbonée contenant 8 à 18 atomes de carbone, qui présente une affinité pour les solvants organiques.
- Partie hydrophile (polaire): non ionique, ionique ou zwitterioniques. Elle est accompagnée par un contre-ion dans les deux derniers cas, qui présente une affinité pour les molécules d'eau.



Figure 1 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif [25].

2- CLASSIFICATION DES TENSIOACTIFS


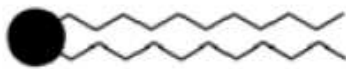


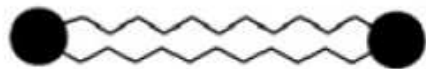
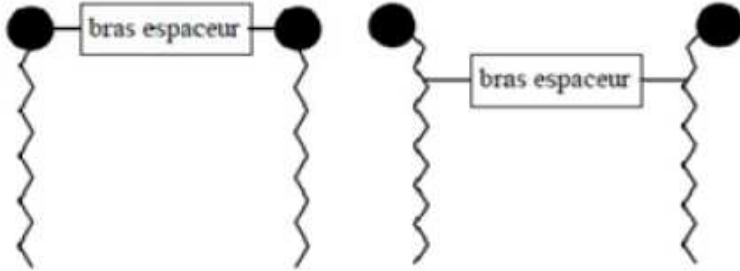

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent-être classés en fonction de:

- La nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère).
- La longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C8-C10), détergents (C12-C16), émulsionnants ou adoucissants (C18-C22).
- Leur origine, naturelle ou synthétique [26].

2-1. Classification selon la structure

Les tensioactifs peuvent être divisés en plusieurs catégories en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobe au sein de la molécule) [27].

Tableau 1 : Classification des surfactants selon leurs structures [28].

Structure du tensioactif	Nom
	Monocaténaire
	Bicaténaire
	Tricaténaire
	Bolaforme simple
	Bolaforme double chaîne
	Géminés
 <p><i>tête polaire, hydrophile</i> <i>chaîne apolaire, hydrophobe</i></p>	Légende

2-1. Classification selon la nature de la tête hydrophile

Les agents tensioactifs sont répartis selon la nature chargée ou non de la partie hydrophile. Il en existe ainsi quatre grandes classes : cationiques, anioniques, amphotères et non ioniques (figure 2) [21]

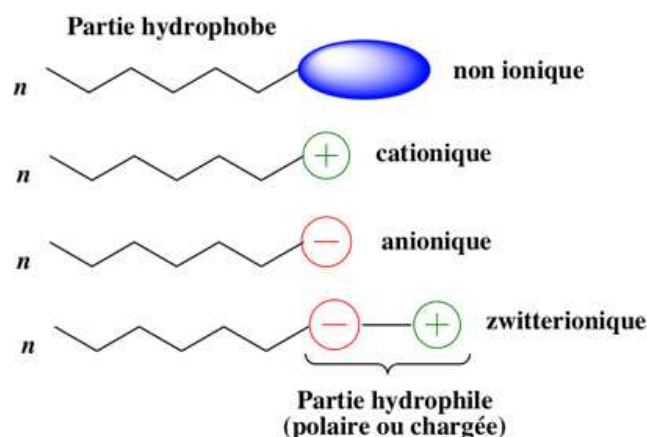


Figure 2 : Différents classes des tensioactifs [29].

a. Surfactants cationiques

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement (un cation organique tensioactif et un anion de faible masse moléculaire) [26].

b. Surfactants anioniques

Ce sont les plus utilisés en raison de leurs bonnes propriétés détergentes. Avec une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive [30].

c. Surfactants amphotères

Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés [12].

d. Surfactants non ioniques

Ce type ne s'ionise pas en solution aqueuse, la tête polaire n'est pas chargée mais possède un moment dipolaire non nul. Cette catégorie d'amphiphile a suscité beaucoup d'intérêts. Ces composés agissent à de plus faibles concentrations que les tensioactifs ioniques [24].

Ils sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale [26].



La plupart des composés non ioniques sont obtenus par la fixation d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène sur des composés hydrocarbonés dotés d'atomes d'hydrogène réactifs. L'oxyde d'éthylène conduit à des produits hydrophiles, solubles dans l'eau alors que l'oxyde de propylène (moins réactif) conduit à des composés hydrophobes, insolubles dans l'eau [21].

3- PROPRIETES DES AGENTS DE SURFACE NON IONIQUES

Les tensioactifs non polaires sont des molécules qui ont une capacité de se structurer dans un solvant donné en fonction de différents paramètres [31].

La structure particulière des surfactifs leur confère deux propriétés fondamentales qui sont responsables pratiquement de toutes les propriétés du système qui les contient : l'adsorption aux surfaces ou interfaces, et l'association polymoléculaire sous forme de micelles ou autres structures [27].

a. Adsorption aux interfaces

Un tensioactif est un composé chimique qui, dissous ou dispersé dans un liquide, possède la propriété surprenante de s'adsorber aux interfaces, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique.

En effet, cette adsorption conduit à deux types d'effets distincts intervenant séparément ou simultanément : diminution d'une ou plusieurs forces de liaisons aux interfaces du système d'une part, stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées qui s'opposent mécaniquement à toute diminution de l'aire interfaciale et à leur disparition d'autre part. Ces deux facteurs provoquent habituellement un abaissement de la tension superficielle du solvant.

De plus, les surfactants modifient non seulement les propriétés de la surface mais également les interactions entre les surfaces [21].

b. Phénomène de micellisation (Comportement des agents de surface dans l'eau)

La structure amphiphile des molécules tensioactifs cause une très forte tendance à migrer aux interfaces de la solution.

Dans un milieu aqueux, si on ajoute une substance soluble, on observe une variation positive ou négative de la tension de surface de ce dernier. Un tensioactif engendre une diminution de la tension superficielle (figure 3) par un effet d'un film

monomoléculaire constitué entre deux phases non miscibles par les molécules tensioactifs (figure 4) [27]

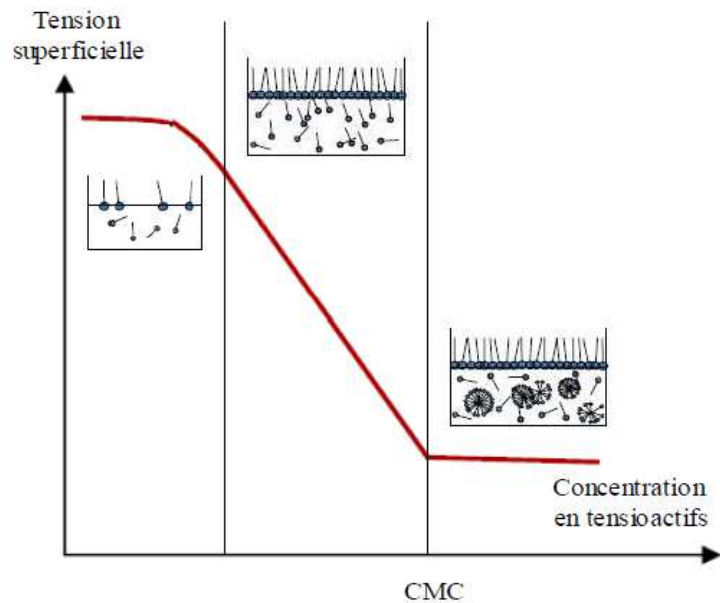


Figure 3 : Diminution de la tension superficielle par addition d'un agent tensioactif [32].

Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en tensioactifs dans la solution, les molécules de surfactants s'organisent préférentiellement à la surface de l'eau de façon à former une monocouche compacte. Puis après une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), l'interface est saturé en molécules tensioactives qui s'arrangent pour adopter la conformation la plus stable en formant des micelles

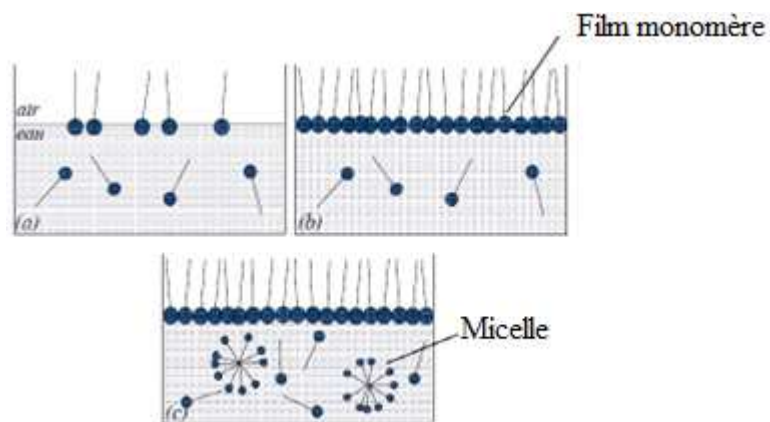


Figure 4 : Comportement des surfactants en milieu aqueux [27].

c. Concentration micellaire critique (CMC)

La concentration micellaire critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse (figure 5). C'est une caractéristique importante d'un surfactant pur en solution.

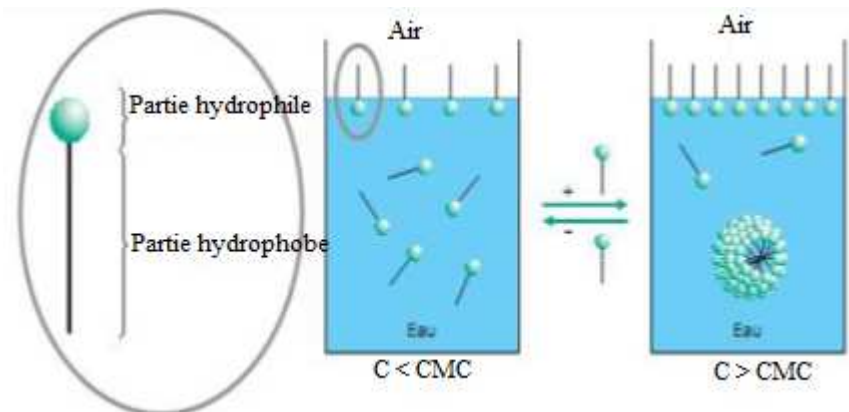


Figure 5 : Organisation des molécules tensioactives sous forme de micelles lorsque la concentration en monomères C est supérieure à la CMC [34]

Sa valeur est une caractéristique du tensioactif, elle dépend de la nature chimique du surfactant mais également des facteurs externes (la concentration en électrolytes ou la température). On peut noter quelques règles générales :

- Les CMC des tensioactifs non ioniques avoisinant 10^{-5} M sont inférieures à celles des ioniques ($\approx 10^{-3}$ M).
- Pour une même classe de tensioactifs, la valeur de la CMC diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente.
- La valeur de la CMC augmente avec le caractère hydrophile du tensioactif.
- La CMC des tensioactifs non ioniques est peu affectée par la présence d'électrolytes.
- La CMC d'un mélange de tensioactifs est inférieure à celles d'un surfactant pris séparément.
- La CMC est influencée principalement par la nature du tensioactif, la température [35], la force ionique du milieu [36,37] et la nature du contre-ion [38,39]. D'autres facteurs interviennent aussi sur la CMC, comme la pression et la présence des traces de l'impureté [40,41].

d. Rapport hydrophile-lipophile (HLB)

Selon Griffin [42], le HLB, compris entre 1 et 20 permet de décrire la polarité des différentes molécules de tensioactifs (figure 6). Sa valeur est une fonction directe de l'importance de la partie hydrophile dans la molécule : elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est importante et faible si la molécule est majoritairement lipophile.

Par conséquent une valeur de HLB proche de 1 caractérise un produit très peu soluble alors qu'une valeur supérieure à 20 indique que le produit est très soluble. Les composés dont le HLB se situe entre 15 et 18 sont les plus efficaces pour détergence puisqu'ils sont relativement solubles dans l'eau tout en possédant un caractère lipophile important, favorable à l'émulsification. Il est nécessaire de préciser que le HLB est déterminée à une température donnée et qu'il peut varier de façon considérable lorsque les conditions changent.

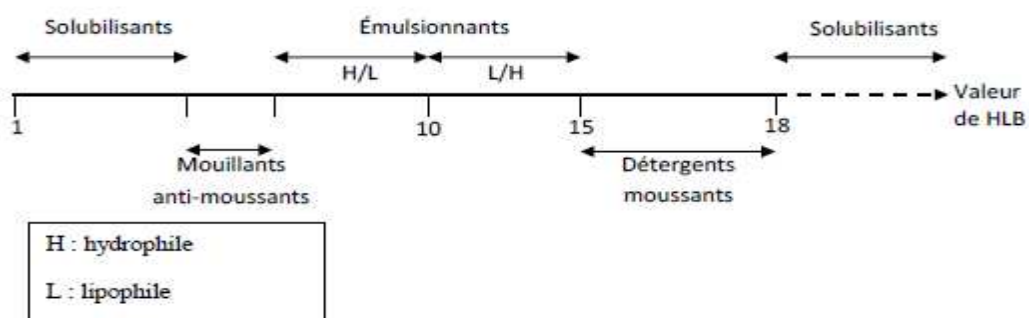


Figure 6 : Classification des surfactants selon leur HLB [27].

f. Point de trouble

C'est un paramètre caractéristique des surfactifs non ioniques. En effet, les solutions micellaires d'agents tensioactifs non-ioniques tendent à devenir troubles à une température bien définie pour une concentration donnée supérieure à la CMC et désignée sous le nom de *point de trouble* [12,24].

Lorsqu'on chauffe une solution micellaire renfermant ces surfactifs, l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile en rompant des liaisons hydrogènes entre les molécules. Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contre balancer l'enchaînement hydrocarboné du tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux phases en équilibre : la plus concentrée en tensioactif étant appelée *coacervat* et l'autre est dite

diluée. La concentration, de cette dernière, en surfactant est en général voisine de la concentration micellaire critique (CMC) (figure 7).

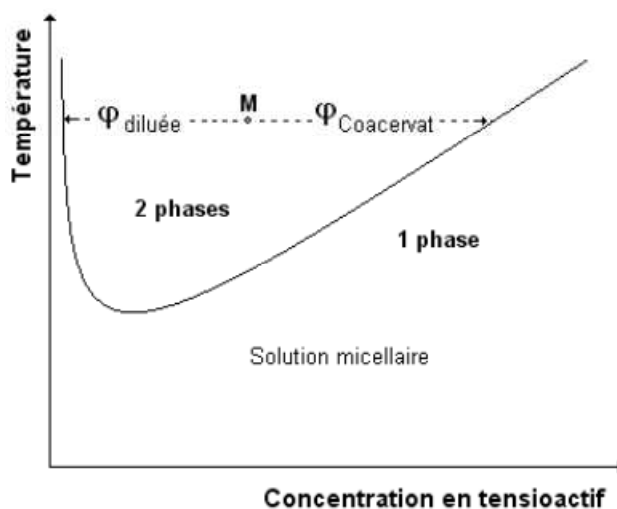


Figure 7 : Diagramme binaire d'un système eau / tensioactif non ionique [14]

De plus, il est connu que la formule chimique des tensioactifs non ioniques a une influence assez importante sur le point de trouble. Signalons également que cette température est très sensible aux agents externes (les électrolytes, les alcools, les additifs organiques et les tensioactifs ioniques) [21]

La température où le point trouble est atteint, diffère selon le pourcentage de surfactant dans la solution en pré-concentration [43].

Dans la majorité des cas, il peut y avoir augmentation de température quand le pourcentage de concentration est plus élevé. Dans le tableau 2, on illustre l'effet des taux de quelques surfactants sur leurs points de trouble.

Tableau 2 : Effet de la variation des taux des surfactants sur leurs point de trouble [44]

Surfactant	Taux (%)	TPT (°C)
Triton X-100 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycole	• 0,25	• 64
	• 7,00	• 65
	• 33,0	• 76
Triton X-114 (1,1,3,3- tétraméthylbutyl)phényl-polyéthylène glycole	• 0,10	• 23,6
	• 5,00	• 25,0
	• 10,0	• 30,0

4- EXEMPLES DES TENSIOACTIFS NON-IONIQUES

La figure 8 décrit quelques exemples de tensioactifs non ioniques.

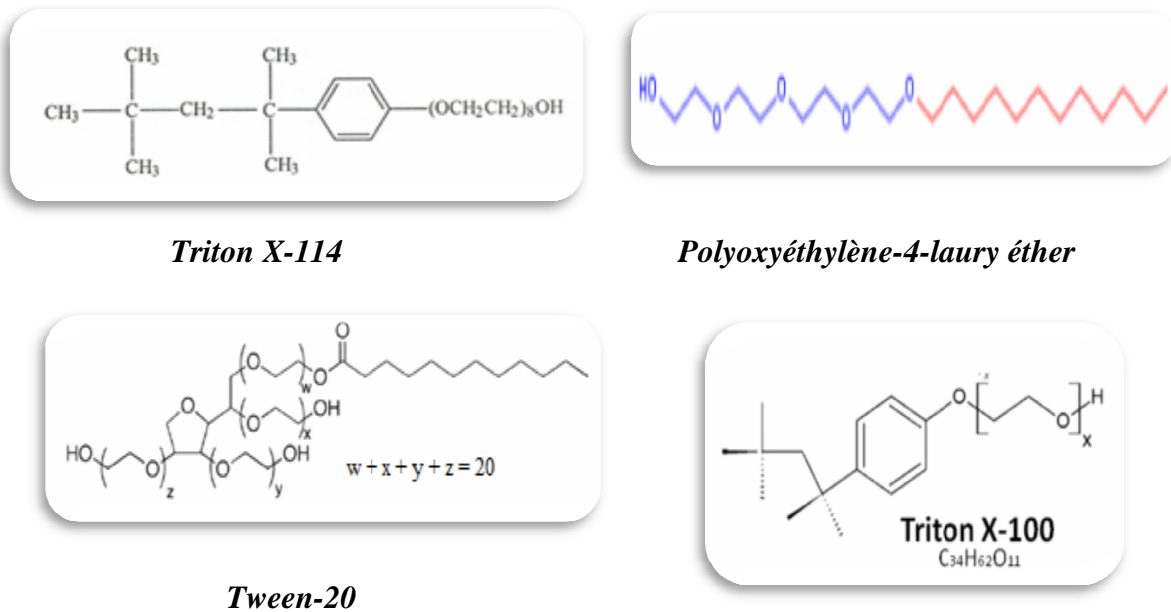


Figure 8 : Quelques exemples de tensioactifs non ionique [45,48].

5- TRITON X-100

Le Triton X-100 est un agent tensioactif non-ionique biodégradable, se présentant sous forme de liquide visqueux. Il s'agit d'un octylphénoxy polyéthoxyéthanol dont sa structure chimique est présentée par la figure 9 [45].

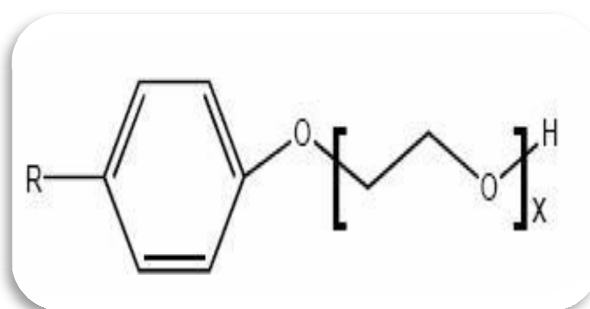


Figure 9: La structure du triton X-100 [3]

Le Triton X-100 s'utilise comme émulsifiant, agent de mouillage et détergent. Il présente les propriétés fascinantes suivantes :

- Il est un bon tensioactif comme le démontre la mesure de la baisse de la tension de surface et de la tension interfaciale de l'eau.
- Il est compatible avec d'autres agents de surface anioniques, cationiques et non ioniques. Comme pour d'autres alcools d'aryl polyether, il se décolore en présence de soude en paillettes et de méta silicate anhydre mais le Triton X-100 peut être utilisé dans les formulations contenant de faibles quantités de ces alcalis sans présenter d'instabilité évidente.
- Il est stable en présence de séquestrant moyennement alcalins généralement utilisés lors de la préparation de produits destinés au nettoyage de métaux [45]
- Le Triton X-100 est un tensioactif non ionique biodégradable et commercial. Il possède un groupe hydrophile d'oxyde de polyéthylène et un groupe lipophile d'hydrocarbure. Il est d'une grande pureté et un liquide soluble dans l'eau, d'excellente compatibilité avec les tensioactifs anioniques, de forte capacité de mouillage, de bonne dispersion et d'émulsion [48]
- Le Triton X-100 est, à 25° C, soluble en toutes proportions dans l'eau, le benzène, le toluène, le xylène le trichloréthylène, l'éthylène glycol, l'éther éthylique, l'éthanol, l'isopropanol, le dichloroéthylène ainsi que dans la plupart des autres solvants. Le produit est insoluble dans le kérosène, les solvants minéraux.
- Il est stable en présence de séquestrant moyennement alcalins généralement utilisés lors de la préparation de produits destinés au nettoyage de métaux.

Ses propriétés physiques sont récapitulées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Différents propriétés du Triton X-100 [3].

Forme	Liquide	Point d'ébullition	>200°C
Couleur	Incolore à jaunâtre	Température d'inflammation	Non disponible
Odeur	Faible	Point d'éclair	251°C
Ph à 10g/l H ₂ O (20°C)	6-8	Pression de vapeur (20°C)	<0.01 hPa
Point de fusion	Non disponible	Densité de vapeur relative	>1
Point de solidification	6°C	Densité (20°C)	1.07 g/cm ³
Point de trouble	65°C	HLB	13,5

6- AVANTAGES DES TENSIOACTIFS NON-IONIQUES

Les tensioactifs non ioniques présentent les avantages suivants [49] :

- Biodégradabilité vérifiée ;
- Une compatibilité avec toutes les autres classes de tensioactifs ;
- De bonnes propriétés toxicologiques ;
- Une facilité d'approvisionnement ;
- Un bon rapport coût/efficacité ;
- Une large variété des produits disponibles

7- APPLICATION DES TENSIOACTIFS NON-IONIQUES

Ils sont utilisés dans tous les domaines industriels (tableau 4), de la détergence domestique au textile, dans les préparations pharmaceutiques et dans l'agriculture. Leurs bonnes propriétés toxicologiques, leur position avantageuse par rapport aux réglementations en vigueur, leur facilité d'approvisionnement, leur bon rapport coût/efficacité, la large variété des produits disponibles, leur compatibilité avec toutes les autres classes de tensioactifs et l'importance de leurs propriétés physico-chimique sont à l'origine de leur emploi toujours croissant [21].

Comme des émulsifiants et détergents à cause de leur stabilité, et de leur faible toxicité.

Tableau 4 : Principaux secteurs d'application utilisant des émulsions [50].

Secteur d'application	Exemples
Cosmétique	Shampoings , crèmes , lotions
Textile	Dégraissage, ensimage, apprêtage, encollage ,impression ,imperméabilisation .
Produits d'entretien	Cires nettoyantes
Peintures	Emulsion alkyle, émulsion-suspension (suspo-émulsion)
Pétrole	Boues de forage

II / EXTRACTION PAR COACERVAT (CPE)

1- INTRODUCTION

Il existe différentes techniques pour extraire les métaux lourds (la lixiviation [5,51], la flottation [6], l'extraction liquide-solide [4], l'extraction liquide-liquide par solvant [21],

l'échange d'ions [12], la précipitation [13], ...) et, il y a l'extraction par point de trouble qui est le sujet de mon travail. Cette méthode analytique a été utilisée initialement par Watanabe et Tanaka (1978) pour l'extraction d'ions métalliques à partir de solutions aqueuses après addition d'un tensioactif non ionique et d'un agent chélatant approprié. L'extraction par point de trouble a été améliorée par de nombreux chercheurs qui ont trouvé en cette opération de nombreux avantages (Hinze, 1992 ; Akita et Takeuchi, 1996) [14].

L'**extraction par point trouble** est un procédé de séparation utilisé généralement pour la pré-concentration d'une solution d'analyte (métal, substance organique ou inorganique) [52].

2- PRNcipe D'EXTRACTION PAR COACERVAT

Le principe d'extraction par coacervat (figure 10) se résume par les points suivants :

- ✓ Le soluté à extraire est solubilisé dans les micelles de tensioactif à une température inférieure au point de trouble,
- ✓ Une augmentation de la température au-dessus du point de trouble induit une séparation de phases: le soluté solubilisé dans les micelles, est entraîné avec le tensioactif dans la phase concentrée.

Le passage du surfactant d'une phase aqueuse à une phase organique par le biais du changement de la température de la solution analysée en constitue la base [52]. Dans un premier temps, l'analyte en solution aqueuse est mélangé à un agent complexant pour former des chélates. Par la suite, un surfactant est ajouté et forme des micelles par complexation. Les micelles formées devient insoluble dans la phase aqueuse provoquant la déshydratation de micelles et la formation d'agrégats de celles-ci. À l'aide d'une méthode de séparation, les phases peuvent donc être séparées pour effectuer des analyses [53-56].

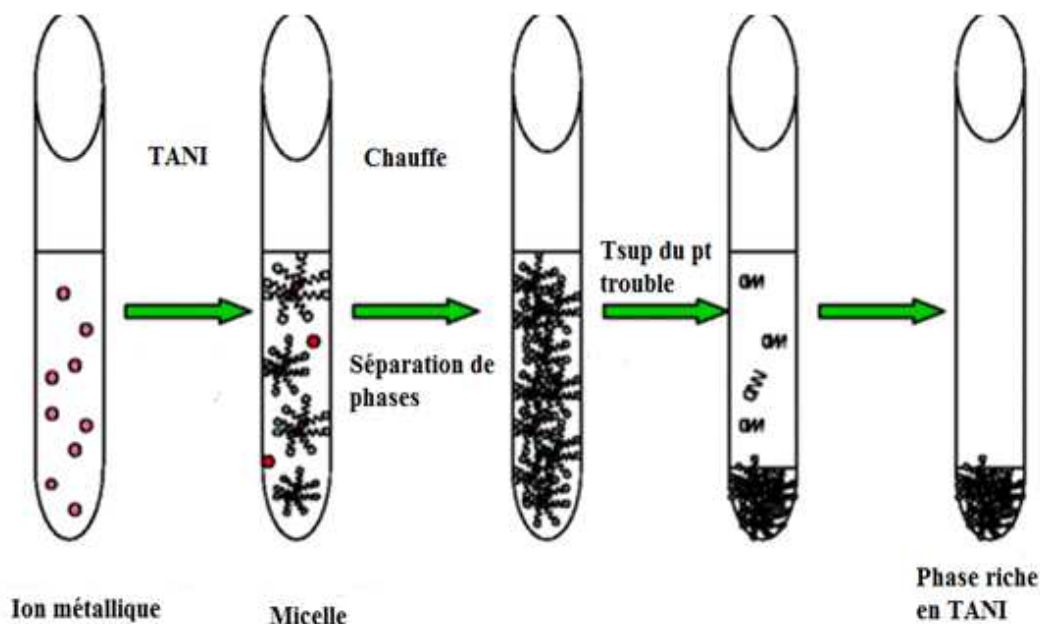


Figure 10 : Une présentation générale d'extraction par point de trouble [57]

Beaucoup des travaux antérieurs sur l'extraction par point de trouble (CPE) ont été fait à l'aide de Triton X-100 et de Triton X-114. Plusieurs espèces métalliques avaient été extraites avec succès dans la phase riche en Triton avec divers agents chélatants à des conditions différentes [58,43]

3- FACTEURS INFLUENTS SUR LA CPE

Il existe plusieurs paramètres influant sur le point de trouble (EPT) et par conséquent sur l'extraction par coacervat (CPE). On distingue :

- **La structure du tensioactif** : L'augmentation du nombre de chaînes favorise la solubilité du tensioactif dans l'eau dans le sens de hausser la TPT. Cette température de TANI est réduite si la chaîne hydrophobe est longue.
- **Ajout de tensioactifs ioniques** : De nombreux auteurs ont montré que l'addition d'un tensioactif ionique à une solution micellaire de tensioactif non ionique repoussait la température de trouble d'une façon progressive.
- **Concentration d'ion métallique** : La TPT varie de paire avec la concentration initiale du métal.
- **pH de la solution initial d'ion métallique** : A des pH acides la TPT augmente, contrairement à des pH basiques [21].

- **Les électrolytes lyotropes/hydropotropes :** Les électrolytes lyotropes (Matériaux formant des phases cristaux liquides par ajout d'un solvant et constitués d'une tête hydrophile ionique ou non-ionique attirés par l'eau tels que NaCl et KCl) ont des propriétés structurantes de l'eau, la rendant ainsi moins disponible pour hydrater les agrégats micellaires (effet de relargage) et abaissent la température de trouble. Par ailleurs, les électrolytes hydropotropes (Un agent hydroprope est une substance qui améliore la solubilité dans l'eau des agents tensio-actifs, ex NaSCN et KSCN) élèvent la température de trouble en raison de leurs propriétés déstructurantes de l'eau, la rendant ainsi plus disponible pour hydrater les micelles [59].
- **Ajout de sel :** En solution aqueuse, la salinité diminue l'activité de l'eau et, par conséquent, l'affinité des tensioactifs pour la phase aqueuse [21].
- **Ajout des liquides organiques polaires :** L'addition de liquides organiques polaires, tels que des alcools partiellement miscibles à l'eau (butan-1-ol, butan-2-ol, 2-méthylpropan-1-ol), abaisse le point de trouble. D'une part, ces alcools sont des agents structurants de l'eau, la rendant ainsi moins disponible pour hydrater les micelles; d'autre part, en raison de leur caractère lipophile plus prononcé, ces solutés sont solubilisés plus profondément dans la palissade de la micelle en favorisant ainsi la réduction du point de trouble. Une hydratation moins importante des micelles favorise la séparation de phases [60].

4- GRANDEURS D'EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE

Dans le but d'optimiser le fonctionnement d'un procédé d'extraction par coacervat, il est extrêmement important de prendre en compte, d'une part, le choix du tensioactif, qui devra être le plus performant possible et, d'autre part, de bien connaître l'évolution des facteurs qui gouvernent l'efficacité de cette technique.

Lors de l'extraction à deux phases aqueuses, il est fondamental d'analyser les paramètres qui contrôlent l'efficacité de cette technique : c'est le cas du pourcentage d'extraction (Rdt %), de la fraction volumique de coacervat (F_{vol}), du facteur de concentration du soluté (F_C), du coefficient de partage du soluté entre les phases coacervat et diluée ($K_{C/D}$).

a. Pourcentage d'extraction (rendement)

L'efficacité de l'extraction se mesure par le pourcentage de soluté initialement dissous extrait par le coacervat :

$$Rdt(\%) = \frac{c_c}{c_i} \cdot 100 = \frac{c_i - c_d}{c_i} \cdot 100 \dots\dots\dots (1)$$

Où : C_i : concentration initiale des ions métalliques.

C_c : concentration des ions métalliques dans la phase coacervat.

C_d : concentration des ions métalliques dans la phase diluée.

b. Fraction volumique de coacervat

La fraction volumique de coacervat, F_{vol} , est le rapport du volume de coacervat, V_C , au volume total ($V_C + V_D$), V_D représentant le volume de la phase diluée :

$$F_{vol} = \frac{V_c}{V_c + V_D} \dots\dots\dots (2)$$

c. Facteur de concentration et coefficient de partage

Des études montrent qu'il existe une variation considérable sur les paramètres de concentration des solutés, à savoir le facteur de concentration et le coefficient de partage. Donc, il serait intéressant de les définir [21]

Le facteur de concentration (F_C) qui s'exprime par le rapport des concentrations en soluté dans le coacervat et dans le mélange initial:

$$F_C = \frac{[S]_c}{[S]_i} ; \begin{cases} [S]_c : \text{concentration du soluté en phase coacervat .} \\ [S]_i : \text{concentration du soluté dans le mélange initial .} \end{cases}$$

D'autre part, le coefficient de partage du soluté entre le coacervat et la phase diluée, $K_{C/D}$, s'écrit :

$$K_{C/D} = \frac{[S]_c}{[S]_D} ; \begin{cases} [S]_c : \text{concentration du soluté dans la phase coacervat .} \\ [S]_D : \text{concentration du soluté dans la phase diluée .} \end{cases}$$

5- AVANTAGES DE L'EXTRACTION PAR COACERVAT

Cette technique d'extraction possède plusieurs avantages :

- Elle est simple et rapide, puisqu'il y a peu d'étapes pour faire l'extraction d'un analyte.

- L'extraction peut se faire à des températures peu élevées (1-65 °C), donc il y a moins de risque de dégrader les échantillons. En effet, selon les surfactants utilisés et leur concentration, les températures pour atteindre le point trouble sont peu élevées.
- L'extraction au point trouble n'est pas un processus trop coûteux, puisqu'il nécessite qu'un système de chauffage, une centrifugeuse ainsi qu'une petite quantité d'agents complexant et de micelles [52].
- Ce type d'extraction permet d'obtenir un facteur de pré-concentration très élevé avec des solutions en concentration élevée d'analyte, puisqu'il y a peu de perte d'analyte et l'extraction est très efficace dans la séparation des phases, ce qui permet d'avoir un bon rendement.
- Tout dépendamment des surfactants utilisés, cette technique est considérée comme « écologique » puisqu'elle n'a peu d'effets sur l'environnement. De plus, les surfactants utilisés peuvent être non-toxiques et non volatils, ce qui rend la technique plus sécuritaire à l'utilisation, contrairement à d'autres techniques utilisant des solvants organiques [43].

6- APPLICATIONS DE L'EXTRACTION A DEUX PHASES AQUEUSES

Le domaine d'application de la CPE est de plus en plus élargi surtout ces dernières années:

- ✓ Opérations de dépollution d'effluents industriels ou de concentration de produits de la chimie fine en vue de leur valorisation. Un tiers corps dissous dans l'eau, tel qu'un composé organique ou une macromolécule biologique, se partagera nettement en faveur du coacervat grâce au phénomène de solubilisation micellaire [59]
- ✓ Isolement de physique antioxydants (phénols) de olive moulin des eaux usées [61].
- ✓ Extraction des métaux lourds.

L'extraction des métaux lourds par points de trouble comme son principe est décrit par la figure 11 est un procédé nécessitant l'emploi d'un agent extractant capable de chélater des ions métalliques. Parmi ces agents, on peut citer les tensioactifs ioniques [28], les composés organophosphorés [62], les liquides ioniques [63],...

Ainsi, les agents complexant utilisés dans l'extraction, par exemple, de Zn (II) et U (VI) est le 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) [37] et pour la séparation de Ni (II), Zn (II), Fe (II) ou Cd (II) sont des dérivés de 2-(2-thiazoloylazo)-4-phénol différemment substitués sur le phénol [64].

Cependant, ce présent travail décrit le procédé d'extraction par coacervat des ions cuivriques (Cu^{2+}) en utilisant un liquide ionique LI_M comme agent extractant.

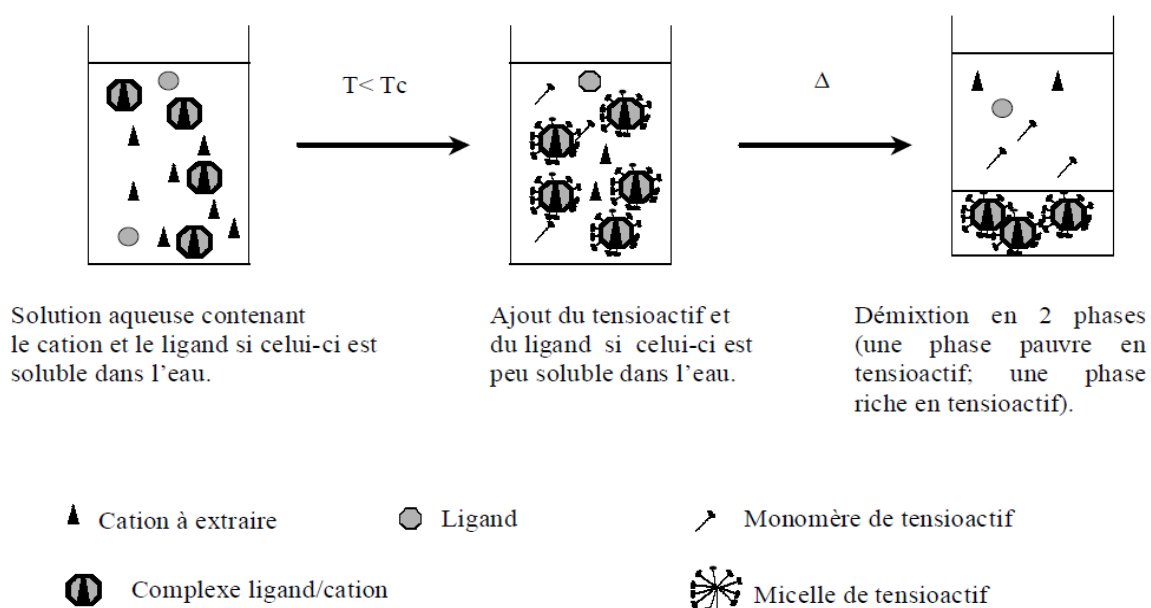


Figure 11 : Principe de l'extraction d'un cation par point de trouble [35]

III / LE CUIVRE ET L'ION CUIVRIQUE

A. LE CUIVRE

1- GENERALITES

Le **Cuivre**, de symbole **Cu** et de numéro atomique **29** (figure 12), est un élément de la colonne **11** et de la 4^{ème} période du bloc **d** du tableau périodique. C'est un métal de transition. Il est **stable**. Sa masse molaire est de 63,546 g/mol [65].

Naturellement, il est présent dans la croûte terrestre sous forme de sulfures (CuFeS_2), (CuS), de carbonates $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ou d'oxyde Cu_2O . Il est appelé le métal rouge et c'est le plus ancien métal utilisé par l'homme. Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs

états d'oxydation, généralement (+2), par lequel il confère une couleur bleue ou verte aux minéraux qu'ils constituent [15].

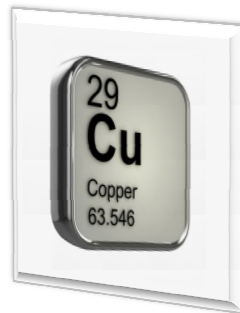


Figure 12 : Symbole du cuivre [66].

Le cuivre est à la fois vital et toxique pour beaucoup de systèmes biologiques. Il joue un rôle important dans les études environnementales et de santé. Il est un micronutriment nécessaire à la croissance des plantes et des animaux. Chez l'Homme, il contribue à la production d'hémoglobine de sang. A des concentrations inférieures à 1,0 mg/L, il peut être toxique pour les plantes aquatiques et les poissons [67].

3- ORIGINE

Le cuivre est un métal largement répandu dans la nature. Sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est comprise entre 45 et 70 mg/kg. On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite, soit sous forme d'oxyde de sulfure. Il est particulièrement abondant dans les roches mafiques (riches en magnésium et en fer) et intermédiaires. Les teneurs les plus élevées (> 80 mg/kg) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens. Il est au contraire très peu représenté dans les roches carbonatées [68].

4- QUELQUES COMPOSES DU CUIVRE ET LEURS UTILISATIONS

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques, particulièrement, sa conductibilité électrique et thermique. Il est très largement employé :

- Dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs) (figure 13.a);
- Dans la plomberie, dans les équipements industriels (figure 13.b);

- Dans l'automobile et en chaudronnerie (figure 12.c).

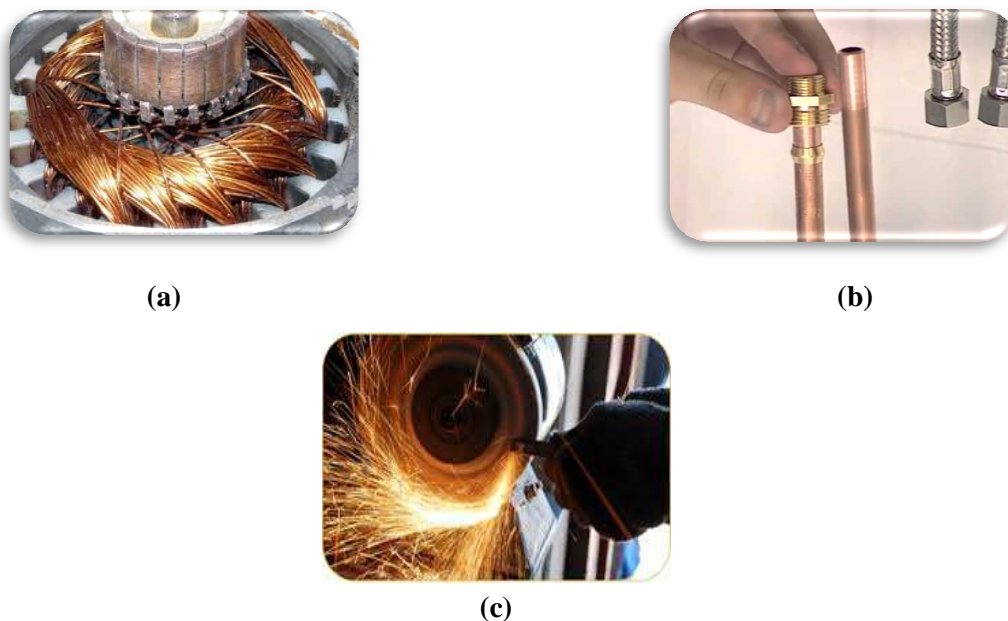


Figure 11 : Quelques utilisations du cuivre (a-b-c).

5- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CUIVRE

Le cuivre possède des propriétés physico-chimiques citées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Quelques propriétés physico-chimiques du cuivre [69].

Numéro Atomique	29	T.ébullition	2562 °C	Ee de 1 ^{ere} ionisation	745,49 kJ.mol ⁻¹
Masse Atomique	63,546 g.mol ⁻¹	T. Fusion	1084,62 °C	Ee de 2 ^{ere} ionisation	1957,93 kJ.mol ⁻¹
Electronégativité	1,9	Rayon atomique	1,291 A°	Ee de 3 ^{ere} ionisation	3554,64 kJ.mol ⁻¹
Masse Volumique	8.96 g.cm ⁻³ à 20°C	Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 5s ¹	Etat d'oxydation	+1, +2, +3

6- NORMES ET REGLEMENTATIONS

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être éclairé, voire prouvé pour certains. Les tableaux 6 et 7 présentent les normes concernant les effluents qui fixent les charges polluantes limites (métaux lourds) qui peuvent-être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices (tableau 6).

Tableau 6 : Qualité d'une eau potable selon l'OMS [70].

Elément	Recommandations de l'O M S
As	10µg/L
Cd	3,0µg/L
Cr	50µg/L (chrome total)
Cu	2,0µg/L
Hg	1,0µg/L
Ni	20µg/L
Pb	10µg/L
Se	10µg/L

Tableau 7: Normes Algériennes des rejets [71].

Paramètres	Unités	Valeurs limites
pH	/	5,5-8,5
Pb	mg/L	0,5
Cu	mg/L	0,5
Ni	mg/L	0,5
Fe	mg/L	3
Mn	mg/L	1

7- ION CUIVRIQUE (Cu²⁺)

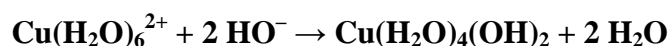
Les composés de cuivre présentent quatre états d'oxydation: le cuivre (I), souvent nommé cuivreux, le cuivre (II), appelé cuivrique, le cuivre (III), le cuivre (IV). Les deux

premiers sont les plus fréquents.

Le cuivre (II) se rencontre très couramment dans notre vie de tous les jours. Le carbonate de cuivre (II) constitue le dépôt vert qui donne leur aspect spécifique aux toits ou coupoles recouverts de cuivre des bâtiments anciens. Le sulfate de cuivre (II) est constitué d'un pentahydrate bleu cristallin qui est peut-être le composé de cuivre le plus commun au laboratoire. Il est blanc sous sa forme anhydre et bleu sous sa forme hydratée, il peut ainsi servir de test à la présence d'eau. En lui ajoutant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, on obtient la précipitation d'hydroxyde de cuivre (II), bleu, solide. L'équation simplifiée de la réaction est :



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



Une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$) provoque la formation du même précipité. Lorsqu'on ajoute un excès de cette solution, le précipité se redissout, formant un composé d'ammoniaque bleu foncé, le cuivre (II) tétraamine:



Ce composé était jadis important dans le traitement de la cellulose. D'autres composés bien connus de cuivre (II) comprennent l'acétate de cuivre (II), le carbonate de cuivre (II), le chlorure de cuivre (II), le nitrate de cuivre (II) et l'oxyde de cuivre (II). Il existe de nombreuses méthodes de détection des ions cuivre, l'une faisant intervenir le ferrocyanure de potassium, qui donne un précipité brun et des sels de cuivre [72].

L'ion cuivrique est un ion biologiquement actif et essentiel, possèdent un potentiel redox positif lui permettent la participation aux transports de réactions biologiques [10].

Les complexes de Cu (II) possèdent une large gamme d'activité biologique et sont parmi les agents antiviraux les plus efficaces, anti tumoraux et agents anti-inflammatoires [73].

IV / LES LIQUIDES IONIQUES

1- INTRODUCTION

Par définition, les liquides ioniques sont des sels purs possédant un point de fusion inférieur à 100°C. Les plus courants sont constitués d'un cation organique volumineux et d'un contre-anion, organique ou non. Leurs propriétés physico-chimiques sont très attrayantes : elles dépendent fortement de la nature de la paire anion-cation.

2- PROPRIETES DES LIQUIDES IONIQUES

Passons en revue les propriétés des liquides ioniques dont dépendent souvent les applications :

- **Grande stabilité thermique** : Les liquides ioniques possèdent une température de décomposition comprise généralement entre 350°C et 450°C. A ces températures, un mécanisme d'attaque nucléophile de l'anion est suspecté, conduisant à une rétro-synthèse.
- **Point de fusion faible** : L'un des principaux facteurs intervenant dans la température de fusion est la taille des ions : l'augmentation de la taille des ions entraîne une diminution de l'attraction coulombienne dans le sel et donc une diminution du point de fusion. Cependant, selon la structure du liquide ionique, d'autres facteurs peuvent influencer le point de fusion: longueur de la chaîne alkyle portée par l'hétéroatome (N, P ou S), ramifications des chaînes alkyles, ...
- **Densité** : La densité de certains liquides ioniques peut-être très proche de celle de l'eau telle que celle du tétrafluoroborate de 1-Octyl-3-MéthylImidazolium $OMImBF_4$ à 25°C qui est de 1,08. Mais la plupart ont une densité située dans la gamme 1,20 à 1,50 à 25°C.
- **Viscosité plus ou moins importante** : Les liquides ioniques présentent des viscosités relativement importantes par rapport à celles des solvants utilisés traditionnellement. La viscosité dépend fortement de la nature de l'anion et du cation formant le liquide ionique. Il reste assez difficile de prévoir la viscosité de liquide ionique par avance. Cette viscosité pose problème pour des applications en chimie organique.

- **Solubilité dans l'eau variée** : Certains liquides ioniques sont solubles dans l'eau (exemple du chlorure d'octylméthylimidazolium *OMImCl*) tandis que d'autres sont totalement non miscibles (exemple du bis(trifluorométhylsulfonyl)imide d'octylméthylimidazolium *OMImNTf2*). Cette propriété peut être utilisée lors d'extractions en synthèse. Elle dépend de la solubilité de l'anion et du cation, de la longueur de la chaîne alkyle portée par l'hétéroatome, etc. La plupart des liquides ioniques sont solubles dans le chloroforme, l'acétonitrile, le méthanol et l'acétone.
- **Conductivité intéressante** : Ils possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris généralement entre -3 et 3V et présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de 10^{-1} S.m^{-1} .

3- CONTRAINTES DES LIQUIDES IONIQUES

L'utilisation des liquides ioniques à l'échelle industrielle présentent actuellement quelques contraintes:

- **Contraintes économiques** : l'utilisation comme solvants des liquides ioniques impliquent souvent un large excès dans les réactions chimiques. Leur coût reste une des barrières principales à leur utilisation à l'échelle industrielle.
- **Problèmes de stabilité** : des liquides ioniques posent des difficultés de stockage. Certains réagissent violemment au contact de l'eau, d'autres sont instables en milieu basique, d'autres encore se détériorent en présence d'acides forts.
- **Contraintes opératoires** : lors de leur utilisation, certains liquides ioniques doivent être introduits à chaud (à cause de leur viscosité importante) ou nécessitent de travailler en l'absence d'humidité (à cause de leur caractère hygroscopique).
- **Viscosité** : certains liquides ioniques trop visqueux, voire solides ne peuvent être utilisés comme solvants ou posent des problèmes pour les applications en électrochimie.

- **Effet d'impuretés sur les liquides ioniques** : ces impuretés peuvent provenir de sous-produits de synthèse ou de dégradations dues à l'humidité de l'air. Des étapes de purification sont nécessaires afin d'éliminer l'eau résiduelle présente, les composés organiques volatils, les halogénures provenant de la synthèse des liquides ioniques de première génération, ou encore les protons piégés dans le réseau ionique [74].

6- APPLICATIONS DES LIQUIDES IONIQUES EN CHIMIE ANALYTIQUE

En extraction, les premiers travaux utilisant les liquides ioniques ont été publiés par RD Rogers et coll. Ils utilisaient l'hexafluorophosphate de 1-butyl- 3-méthylimidazolium (bmimPF_6). Ils ont démontré la réversibilité, selon le pH, du phénomène de séparation liquide/liquide pour les systèmes contenant des LIs, permettant d'adapter adroitement le processus de partition en changeant la structure du LI [75,76]. Dans d'autres travaux les LIs ont été utilisés pour extraire des composés d'intérêt (bioéthanol, antibiotique telle l'érythromycine-A) à l'issue de bioprocédés ou bien encore des biopolymères à partir de la biomasse [77].

Dans une autre étude, M. Matsumoto et coll. ont examiné le remplacement des solvants organiques conventionnels par les LIs dans le cadre de la fermentation extractive du lactate. Les résultats obtenus suggèrent que cette substitution peut être effectivement réalisée. Toujours dans le cadre des procédés d'extraction, le bmIm PF_6 a été employé avec succès pour l'extraction directe de l'ADN double brin [78].

En outre et en électrochimie, ils peuvent être utilisés [79]:

- la réduction du cation est très difficile et cela permet de travailler dans une large fenêtre électrochimique.
- certains liquides ioniques étant hydrophobes, la production de bulles d'hydrogène est évitée et les dépôts métalliques effectués par électrodéposition sont de meilleure qualité que dans l'eau.

Partie expérimentale

Matériel et méthodes

I - INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la présentation du matériel utilisé, ainsi la description de l'ensemble des manipulations effectuées au cours de ce présent travail. Elles se basent sur l'extraction par point de trouble des ions Cu (II) par le Triton X-100 et le liquide ionique à base d'imidazolium pré-préparé noté **LI_M** [80].

Pour se faire, plusieurs expériences d'extraction ont été réalisées afin de cerner les différents paramètres régissant ce processus d'extraction. Il s'agit donc d'étudier les effets des facteurs suivants :

- pH ;
- Concentration initiale du liquide ionique LI_M ;
- Taux de Triton X-100 ;
- Force ionique (effet du taux de KNO₃) ;
- Temps d'extraction.

Par ailleurs, la quantification des ions cuivriques Cu²⁺ est accomplie à l'aide d'un dosage spectrométrique d'absorption atomique à flamme.

II - PRODUITS CHIMIQUES UTILISES

Le nitrate de cuivre trihydraté (Cu(NO₃)₂.3H₂O) et l'acide nitrique (HNO₃) de pureté ≥ 69 % sont fournis par SIGMA-ALDRICH. Le Triton X-100 (4-otylphénolpolyéthoxylate) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) sont obtenus par Fluka. L'éthanol C₂H₅OH est acheté de BIOCHEM.CHEMOPHARMA. Le nitrate de potassium est fourni par Gerhard Buchman. L'eau ultra-pure est préparée au laboratoire.

III - APPAREILS ET INSTRUMENTS ANALYTIQUES

Les mesures de pH ont été effectuées par un pH-mètre HANNA instruments HI 1131 REMOVE. La quantification des ions Cu²⁺ est déterminée par un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme type PERKIN ELMER Pin AAcle 900H. L'agitation a été assurée par un agitateur magnétique type VELP. Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type Carat Series OHAUS Item : PAJ1003. La préparation d'eau ultra-pure est réalisée par le distillateur YOUNG LIN. Les volumes sont prélevés à l'aide de micropipettes Accumax de 100 et 1000 µL. Les expériences d'extraction sont réalisées dans

des tubes à essais gradués de 20 mL. La préparation des solutions est exécutée dans des fioles jaugées de 100, 200 mL.

IV- PREPARATION DES SOLUTIONS

1. Préparation de 200 mL d'une solution d'ion cuivrique de concentration $10^{-4}M$

Dans une fiole jaugée de 200 mL contenant une petite quantité d'eau ultra-pure, on dissout 4,8 mg de nitrate de cuivre tri-hydraté (le calcul de masse est expliqué ci-après). Puis, on complète le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau ultra-pure.

- Calcul de la masse de nitrate de cuivre tri-hydraté ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)

Connaissant les masses molaires de Cu^{2+} ($M_{Cu} = 63,546 \text{ g/mol}$) et de nitrate de cuivre ($M_{Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O} = 214,546 \text{ g/mol}$), le calcul de la masse se fait comme suit :

$$\left. \begin{array}{l} 10^{-4} \text{ mol de } Cu^{2+} \rightarrow 1000 \text{ mL} \\ x \text{ mol de } Cu^{2+} \rightarrow 200 \text{ mL} \end{array} \right\} \rightarrow x = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol de } Cu^{2+}$$

$$m_{Cu(II)} = n \cdot M_{Cu(II)} \rightarrow m_{Cu(II)} = 127,092 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

$$1 \text{ mol de } Cu^{2+} \rightarrow 1 \text{ mol de } Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$$

$$63,546 \text{ g de } Cu^{2+} \rightarrow 241,546 \text{ g de } Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$$

$$127,092 \cdot 10^{-5} \text{ g de } Cu^{2+} \rightarrow m \text{ de } Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$$

$$m_{Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O} = 4,8 \text{ mg}$$

2. Préparation de 200 mL d'une solution d'ion cuivrique de concentration $10^{-3}M$

Le mode de préparation de cette solution est le même que celui décrit précédemment à l'exception de la masse de nitrate de cuivre utilisée. Elle est de **48,3 mg**.

3. Préparation de 250 mL d'une solution d'acide nitrique dans l'éthanol de concentration 0,5 M

A partir d'une solution de HNO_3 commercial de concentration 15,47 M, on prélève un volume de 8,08 mL dans une fiole de 250 mL contenant une petite quantité d'éthanol. Ensuite, on agite, puis on complète par EtOH jusqu'au trait de jauge.

- Calcul de la concentration d'acide nitrique (HNO_3 commercial)

En connaissant la densité ($d = 1,413$), le degré de pureté (69%) et la masse molaire $M_{HNO_3} = 63,01$ g/mol, le calcul de la concentration se fait comme suit :

$$1,413 \text{ g } HNO_3 \rightarrow 1 \text{ mL de solution} \rightarrow 1 \text{ g de solution}$$

$$69 \text{ g de } HNO_3 \text{ pur} \rightarrow 100 \text{ g de solution}$$

$$\left. \begin{array}{l} 0,69 \text{ g } HNO_3 \text{ pur} \rightarrow 1 \text{ g de solution} \\ m \text{ } HNO_3 \text{ pur} \rightarrow 1,413 \text{ g de solution} \end{array} \right\} \rightarrow m \text{ } HNO_3 \text{ pur} = 0,97497 \text{ g}$$

$$C_m = 0,97497 \text{ g/mL avec } C_m : \text{La concentration massique}$$

$$C_{HNO_3} = C_m / M_{HNO_3}$$

$$C_{HNO_3} = 15,47 \text{ mol/L}$$

- Calcul de volume prélevé d'acide nitrique (HNO_3)

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 ; V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1}$$

$$V_1 = \frac{0,5 \cdot 250}{15,47}$$

$$V_1 = 8,08 \text{ mL}$$

4. Préparation de 250 mL d'une solution aqueuse d'acide nitrique de concentration 0,5 M

Le mode de préparation de cette solution est le même que celui décrit précédemment ; à l'exception du solvant employé. L'éthanol est remplacé par l'eau ultra-pure et le volume prélevé est de 3,23 mL.

5. Préparation de 100 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 1 M

Dans une fiole jaugée de 100 mL contenant une petite quantité d'eau ultra-pure, on dissout 4 g d'hydroxyde de sodium (le calcul de masse est décrit ci-dessous). Puis, on complète le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau ultra-pure.

- Calcul de la masse d'hydroxyde de sodium (NaOH)

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol de NaOH} \rightarrow 1000 \text{ mL de solution} \\ n \text{ mol de NaOH} \rightarrow 100 \text{ mL de solution} \end{array} \right\} \rightarrow n_{NaOH} = 0,1 \text{ mol}$$

En connaissant la masse molaire de NaOH ($M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$), la masse à peser est :

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} \rightarrow m_{\text{NaOH à peser}} = 4 \text{ g}.$$

V- PROCEDURE GENERALE D'EXTRACTION DES IONS Cu^{2+} PAR POINT DE TROUBLE

Dans un tube à essai gradué de 20 mL, on introduit le Triton X-100, le liquide ionique LI_M et le nitrate de potassium KNO_3 en proportions bien déterminées. Ensuite, on ajoute une petite quantité de la solution de cuivre. On agite rigoureusement afin de dissoudre ces réactifs puis on ajuste le volume total à 15 mL par la même solution de cuivre. On laisse reposer le mélange pendant 24 heures à température ambiante.

Après écoulement du temps, une séparation de phase apparaît. On sépare la phase diluée de la phase coacervat que l'on dose, par la suite, par la spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

La figure 1 décrit les différentes étapes suivies lors de l'extraction des ions Cu^{2+} par point de trouble.

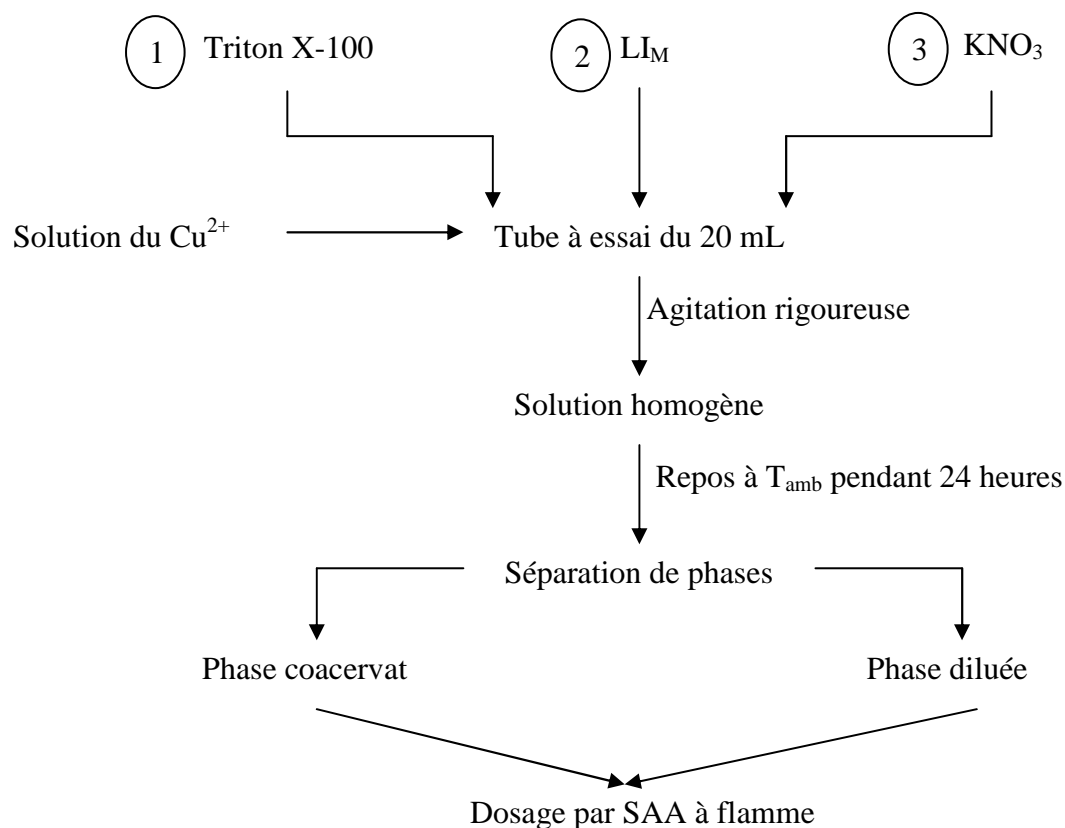


Figure 1 : Schéma explicatif de la procédure générale d'extraction des ions Cu^{2+} par coacervat.

VI- OPTIMISATION DES PARAMETRES D'EXTRACTION de Cu^{2+} PAR CPE

1. Effet du pH

Dans six tubes à essai gradués de 20 mL, on introduit dans chacun 2% de Triton X-100, 20% de KNO_3 et 0,1 M de LI_M et la solution aqueuse de Cu^{2+} à 10^{-4} M. L'ensemble est dissout dans un volume de 15 ml. Ensuite, on ajuste le pH des solutions à 2, 4, 5, 7, 8 et 10 à l'aide des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium NaOH (1M) et d'acide nitrique (0,5 M) et du montage mentionné sur la figure 2. On laisse les solutions au repos durant 24 heures à température ambiante. Après écoulement du temps, on dose la phase coacervat par SAA à flamme.



Figure 2 : Montage d'ajustement du pH

2. Effet de concentration initiale du liquide ionique

Dans six tubes à essai gradués de 20 mL, on introduit dans chacun 2% de Triton X-100, 20% de KNO_3 et LI_M en variant sa concentration : 0,01 - 0,02 - 0,04 - 0,06 - 0,08 - 0,10 M. On complète le volume total (15mL) avec la solution aqueuse de Cu^{2+} à 10^{-3} M. Puis, on ajuste le pH des solutions à 2 à l'aide d'une solution aqueuse d'acide nitrique (0,5 M). On laisse les solutions au repos pendant 24 heures à température ambiante. Ensuite, on dose la phase coacervat par SAA à flamme.

- Calcul de différentes concentrations du LI_M

En connaissant la masse molaire du LI_M ($M_{LI_M} 404,53 \text{ g/mol}$)

$$\left. \begin{array}{l} 0,01 \text{ mol de } LI_M \rightarrow 1000 \text{ mL de solution} \\ n \text{ mol de } LI_M \rightarrow 15 \text{ mL de solution} \end{array} \right\} \rightarrow n = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m_{LI_M} = n_{LI_M} M_{LI_M} \rightarrow m_{LI_M} = 0,0606 \text{ g}$$

En suivant le même calcul que précédemment, les masses de LIM à peser sont mentionnées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Masses de LIM à peser

$[LI_M]$ (g/mol)	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
LI_M (mg)	60,6	121,3	242,7	364	485,4	606,7

3. Effet du taux de Triton X-100

Dans huit tubes à essai gradués de 20 mL, on introduit dans chacun Triton X-100 à des taux massiques variés de 0,1 à 10%, 20% de KNO_3 et 0,08 M de LI_M . On complète le volume total (15 mL) avec la solution aqueuse de Cu^{2+} à 10^{-3} M. Puis, on ajuste le pH des solutions à 2 à l'aide d'une solution aqueuse d'acide nitrique (0,5 M). On laisse les solutions au repos pendant 24 heures à température ambiante. Ensuite, on dose la phase diluée par SAA à flamme.

- Calcul de différentes quantités du Triton X-100

$$\left. \begin{array}{l} 0,1 \text{ g Triton X-100} \rightarrow 100 \text{ g de solution} \\ m \text{ de Triton X-100} \rightarrow 15 \text{ g de solution} \end{array} \right\} \rightarrow m_{\text{Triton X-100}} = 0,015 \text{ g}$$

En suivant le même calcul que précédemment, les masses de Triton X-100 à peser sont mentionnées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Masses de Triton X-100 à peser

Triton X-100 (%)	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	6,0	8,0	10,0
Triton X-100 (mg)	15,0	75,0	150,0	300,0	750,0	900,0	1200,0	1500,0

4. Effet de taux du KNO_3

Dans six tubes à essai gradués de 20 mL, on introduit dans chacun KNO_3 à des taux massiques variés de 0,1 à 20%, 0,1% de Triton X-100 et 0,08 M de LI_M . On complète le volume total à 15 mL avec la solution aqueuse de Cu^{2+} à 10^{-3} M. Puis, on ajuste le pH des solutions à 2 à l'aide d'une solution aqueuse d'acide nitrique (0,5 M). On laisse les solutions au repos pendant 24 heures à température ambiante. Ensuite, on dose la phase diluée par SAA à flamme.

- Calcul des quantités de KNO_3

$$\left. \begin{array}{l} 0,1 \text{ g de } \text{KNO}_3 \rightarrow 100 \text{ g de solution} \\ m \text{ de } \text{KNO}_3 \rightarrow 15 \text{ g de solution} \end{array} \right\} \rightarrow m_{\text{KNO}_3} = 0,015 \text{ g}$$

En suivant le même calcul que précédemment, les masses de KNO_3 à peser sont mentionnées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Masses de KNO_3 à peser

KNO_3 (%)	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
KNO_3 (g)	15,0	75,0	150,0	300,0	750,0	1500,0	3000,0

5. Effet du temps

Dans dix tubes à essai gradués de 20 mL, on introduit dans chacun 1% de KNO_3 , 0,1% de Triton X-100 et 0,08 M de LI_M . On complète le volume total (15 mL) avec la solution aqueuse de Cu^{2+} à 10^{-3} M. Puis, on ajuste le pH des solutions à 2 à l'aide d'une solution aqueuse d'acide nitrique (0,5 M). On laisse les solutions au repos pendant différents temps de 1 min à 48 heures à température ambiante. Ensuite, on dose la phase diluée par SAA à flamme.

VII- DOSAGE DES IONS CUIVRIQUES PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE A FLAMME

1. Principe de la technique d'analyse

Le principe de la spectrométrie d'absorption atomique est décrit par la figure 4 qui illustre le parcours d'analyte dans ce type de dosage.

La solution contenant l'élément à doser est aspirée à travers un capillaire et dirigée vers le nébuliseur. Elle est ensuite pulvérisée à très grande vitesse à travers une chambre où s'éliminent les grosses gouttes grâce à une bille brise-jet. La solution ainsi vaporisée est entraînée par le combustible à travers le brûleur à la sortie duquel lieu la combustion [81]. **En mode flamme**, l'équipement peut être utilisé en spectrométrie d'absorption et d'émission. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché qui sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme [82].

Après dissociation thermique dans la flamme, les radiations incidentes, qui sont fournies par une lampe à cathode creuse qui émet le spectre de l'élément que l'on veut doser, sont absorbées. La mesure de cette absorption permet de déterminer la concentration de l'élément à doser [83]. La limite de détection est de l'ordre de **ppm** [82].

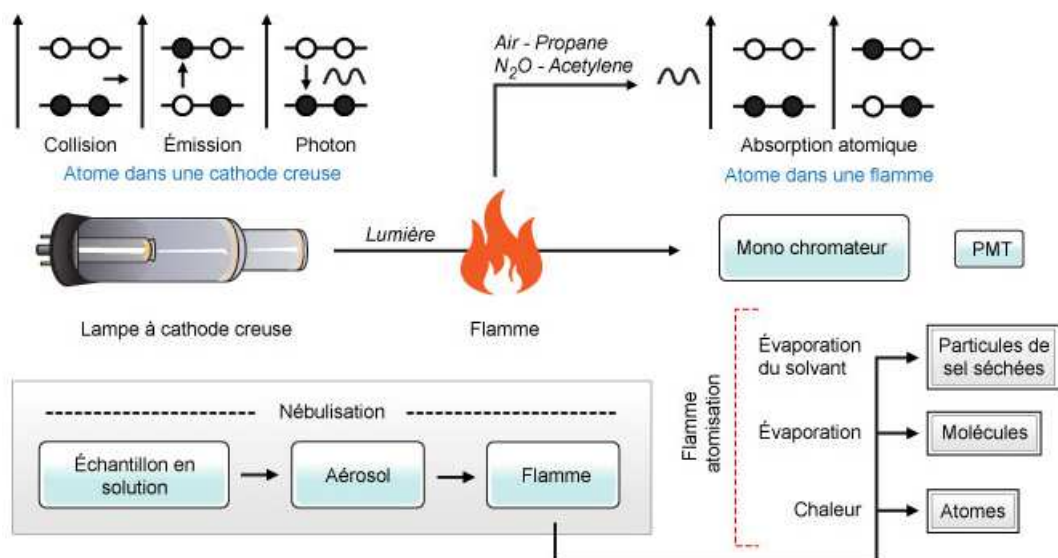


Figure 3 : Principe de spectrométrie atomique à flamme.

2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La quantification des ions Cu^{2+} par la SAA nécessite l'établissement d'une courbe d'étalonnage à une longueur d'onde bien déterminée de l'ordre de 324,75 nm qui correspond à une gamme de concentrations en Cu^{2+} de 0,077 ppm à 4 ppm.

De ce fait, il est obligatoirement nécessaire de préparer des solutions filles de concentrations appartenant à cet intervalle. Pour ce faire, Une solution mère de Cu^{2+} à 4 ppm est préparée. A partir de laquelle des dilutions ont été faites afin d'arriver aux concentrations des solutions filles désirées.

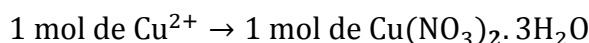
- **Préparation de la solution mère de Cu^{2+} à 4 ppm**

Dans une fiole jaugée de 100 mL contenant une petite quantité d'eau ultra-pure, on dissout 1,5 mg de nitrate de cuivre tri-hydratés. Puis, on complète le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau ultra-pure, le calcul de la masse est effectué comme suit :

$$[\text{Cu}^{2+}] = 4 \text{ ppm} = 6,29 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

$$\left. \begin{array}{l} 6,29 \cdot 10^{-5} \text{ mol de } \text{Cu}^{2+} \rightarrow 1000 \text{ mL} \\ x \text{ mol de } \text{Cu}^{2+} \rightarrow 100 \text{ mL} \end{array} \right\} \rightarrow x = 6,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol de } \text{Cu}^{2+}$$

$$m_{\text{Cu(II)}} = n \cdot M_{\text{Cu(II)}} \rightarrow m_{\text{Cu(II)}} = 3,997 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$



$$63,546 \text{ g de } \text{Cu}^{2+} \rightarrow 241,546 \text{ g de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$3,997 \cdot 10^{-4} \text{ g de } \text{Cu}^{2+} \rightarrow m \text{ de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\mathbf{m_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \text{ mg}}$$

- **Préparation des solutions filles de Cu^{2+}**

En appliquant la loi de la dilution $C_1V_1 = C_2V_2$, les volumes à prélever de la solution mère pour préparer les différentes solutions filles sont mentionnés dans le tableau 4. Un fois préparées, elles sont dosées par SAA à flamme.

Tableau 4 : Concentrations et volumes à prélever pour la préparation des solutions filles

[Cu ²⁺] ppm	0,100	0,254	0,381	0,635	1,270	2,000	3,000	4,000
[Cu ²⁺] mol/L	$1,57 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,14 \cdot 10^{-5}$	$4,72 \cdot 10^{-5}$	$6,29 \cdot 10^{-5}$
V prélevé ml	0,2496	0,6359	0,9538	1,5898	3,1796	4,9920	7,5039	10,0000

3. Dosage de la phase coacervat et la phase diluée

La phase diluée, une fois séparée, est dosée directement par SAA. Par contre, la phase coacervat doit subir un prétraitement avant qu'elle soit titrée.

- Prétraitement de la phase coacervat

Dans un tube à essai, on introduit 300 μ L de la phase coacervat et 3mL d'une solution d'acide nitrique dans l'éthanol à 0,5 M. On agite puis on centrifuge le mélange pendant une demi-heure à 3000 tours par minute. Ensuite on prélève 1 mL de surnageant qu'on le dilue 10 fois avec HNO₃/EtOH. La solution ainsi préparée est dosée par SAA.

Résultats et discussions

I - INTRODUCTION

Notre travail porte sur l'extraction des ions cuivriques à partir d'une solution aqueuse du nitrate de cuivre tri-hydraté ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). L'extraction est faite par le tensioactif Triton X-100, l'extractant est le liquide ionique LI_M à base d'imidazolium et le sel KNO_3 . Pour doser les ions Cu^{2+} , on a choisi la technique de spectrométrie d'absorption atomique à flamme.

II - LA COURBE D'ETALONNAGE DU CUIVRE (II)

Différentes concentrations en ions cuivriques connues avec précision ont été utilisées pour tracer la courbe d'étalonnage correspondante.

Les résultats obtenus sont explicités dans le tableau 1 et représentés sur la figure 1.

Tableau 1: Evolution de l'absorbance des solutions de Cu(II) en fonction de leurs Concentrations.

$[\text{Cu}^{2+}]$ lue en ppm	0,069	0,229	0,373	0,628	1,222	1,968	2,985	4,045
Absorbance	0,0026	0,0086	0,0141	0,0236	0,0460	0,0741	0,1125	0,1524

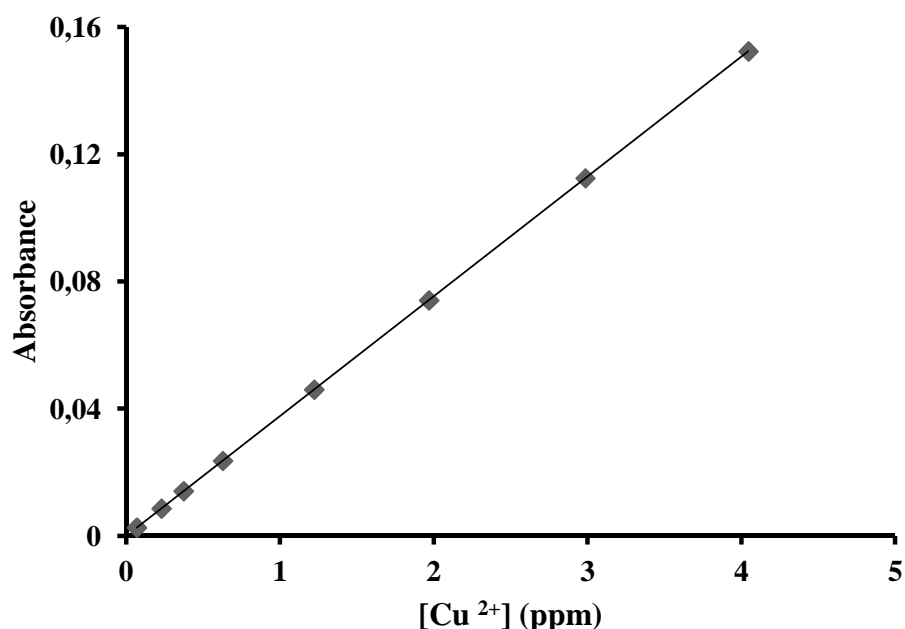


Figure 1: Courbe d'étalonnage des solutions de Cu (II) en fonction de leurs concentrations établie par SAA à flamme

La courbe de la figure 1 est linéaire dans l'intervalle de concentration choisi.

La relation mathématique qui régit cette droite est de la forme:

$$\text{Absorbance} = 0,0377[\text{Cu}^{2+}] + 2.10^{-5} \dots\dots(1)$$

Elle est obtenue avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9997$.

III – ETUDE D'EXTRACTION DES IONS CUIVRIQUES PAR POINT DE TROUBLE

L'extraction des ions cuivriques par point de trouble est un procédé d'extraction liquide-liquide qui consiste à entraîner l'ion métallique présent dans une phase diluée (aqueuse, pauvre en TX-100) dans une autre phase nommée coacervat (riche en Triton X-100) à l'aide d'un agent extractant (LI_M) comme il est indiqué sur la figure suivante :

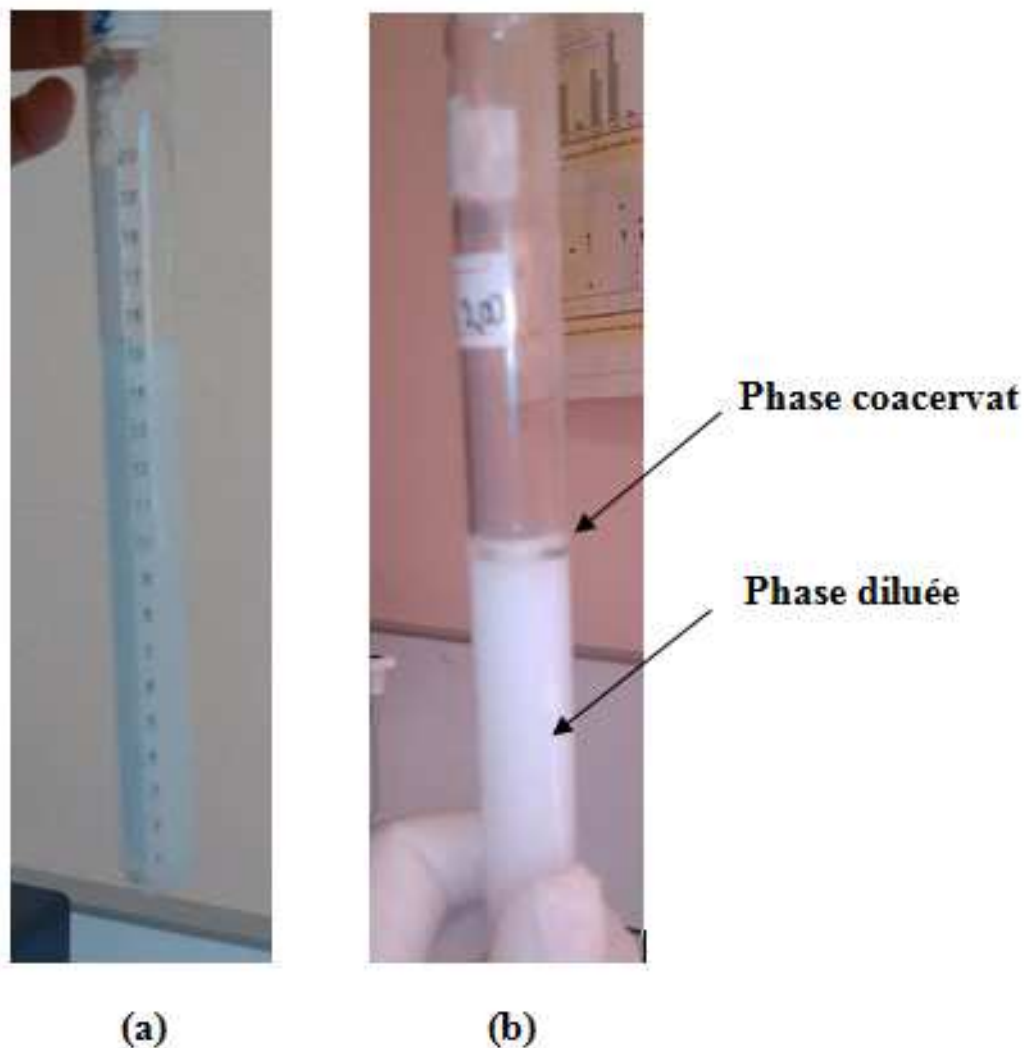


Figure 2 : Extraction par coacervat des ions Cu^{2+} . (a) : avant extraction. (b) : après extraction.

Afin d'optimiser les conditions d'extraction du cuivre (II) par Triton X-100, LI_M et KNO₃, une étude expérimentale est menée en variant un seul paramètre par rapport aux autres qui sont maintenus constants.

Par ailleurs, le rendement d'extraction (R) est calculé selon:

$$R(\%) = \frac{C_c}{C_i} \cdot 100 = \frac{C_i - C_d}{C_i} \cdot 100 \dots\dots\dots(2)$$

Où : C_i : concentration initiale des ions Cu²⁺ dans la phase initial.

C_c: concentration des ions Cu²⁺ dans la phase coacervat.

C_d: concentration des ions Cu²⁺ dans la phase diluée.

1. Effet du pH

Le pH initial du mélange (Triton X-100, KNO₃, et LI_M) est un facteur important dans le contrôle du mouvement des ions cuivriques (d'une phase à une autre). En effet, le pH peut agir simultanément sur la prédominance des espèces de Cu (II) présentes en solution aqueuse. La figure 3 illustre la répartition des différents complexes de l'ion cuivrique. La forme libre Cu²⁺ prédomine alors en pH acide.

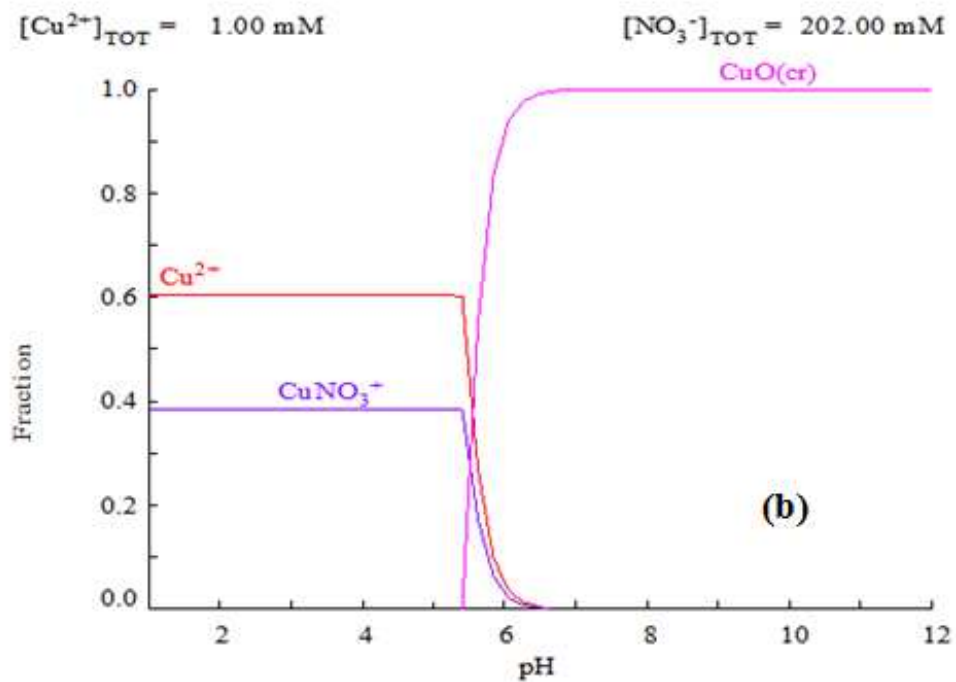
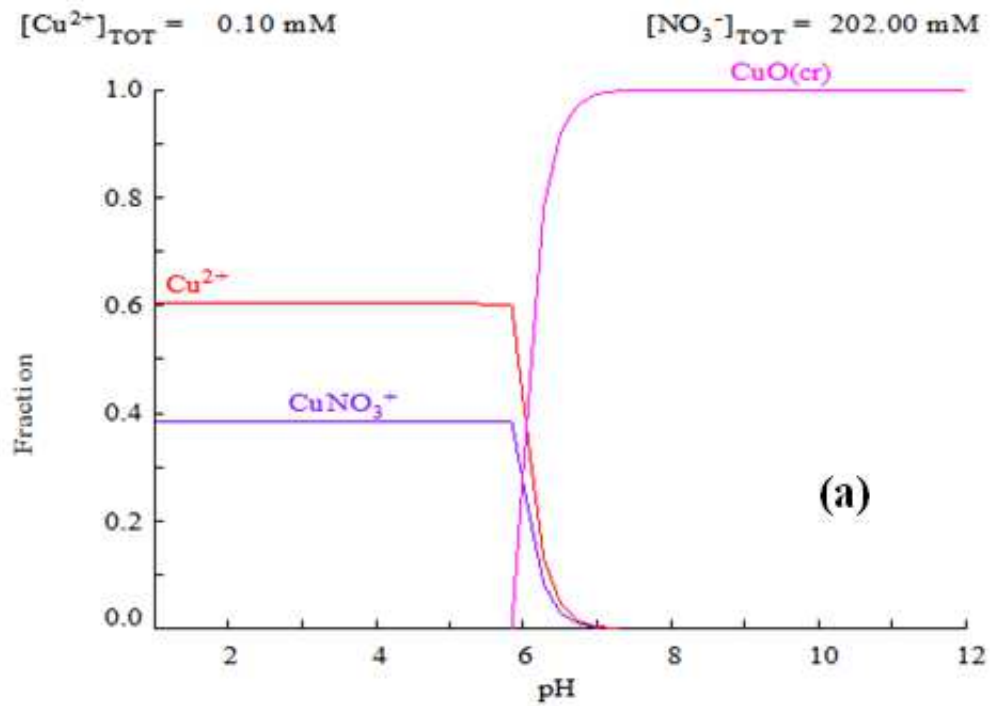


Figure 3 : Prédominance des espèces de cuivre en milieu nitrate en fonction du pH.
(a) : pour une concentration des ions cuivriques 10^{-4} M . (b) : pour une concentration des ions cuivriques 10^{-3} M [203].

En outre, l'étude de l'effet du pH initial sur l'extraction de Cu (II) a été réalisée en faisant des extractions à des pH allant de 2 à 10. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure 4.

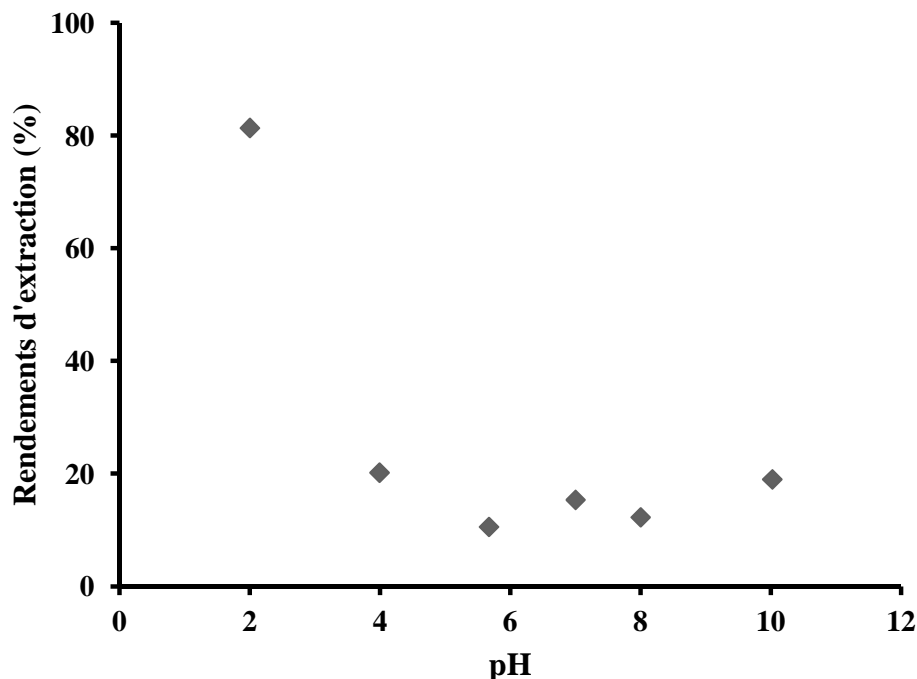


Figure 4 : Effet du pH initial sur le rendement d'extraction de Cu(II)

D'après la figure 4, le rendement d'extraction des ions Cu (II) atteint son maximum à pH égal à 2. Il est de 81,4 %. Au-delà de ce pH le rendement d'extraction diminue et devient presque constant dans un intervalle de pH compris entre 4 et 10. Le minimum d'extraction obtenu est de 10,6 %. Il est réalisé par le pH réel de la solution initiale qui est 5,67 (sans ajustement du pH).

Par ailleurs, les grandeurs d'extraction : fraction volumique de coacervat, facteur de concentration, et coefficient de partage sont décrits par la figure 5.

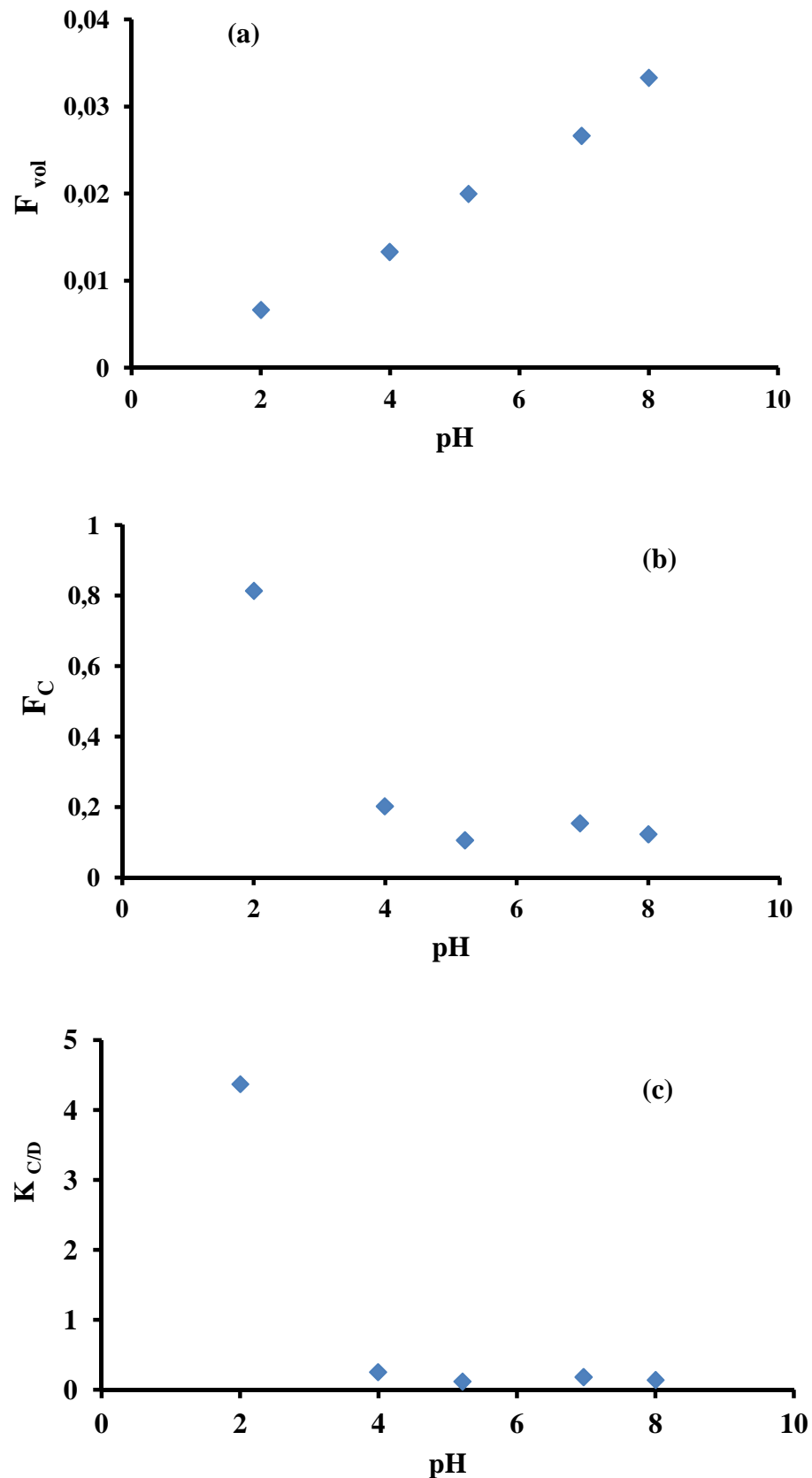


Figure 5 : Variation des grandeurs d'extraction des ions Cu^{2+} en fonction du pH.
(a): Fraction volumique de la phase coacervat. (b): facteur de concentration. (c) : coefficient de partage.

D'après cette dernière, on remarque que le coefficient de partage ($K_{C/D}$) et le facteur de concentration (F_C) possèdent la même évolution. On remarque que le maximum de $K_{C/D}$ et de F_C est obtenu à pH égal à 2. Ils sont respectivement égaux à 4,37 et 0,81. Au-delà de ce pH, ils diminuent jusqu'à atteindre le pallier à partir de pH égal à 4. Les minimums de $K_{C/D}$ et F_C sont de l'ordre 0,10 et 0,11 respectivement.

Tandis que, la fraction volumique de la phase coacervat augmente au fur et à mesure que le pH passe de milieu acide au milieu basique. La fraction volumique la plus élevée est de 0,03, concrétisée à pH égal à 8.

2. Effet de la concentration du liquide ionique LI_M

Le choix du transporteur est un critère déterminant dans l'extraction. En effet, l'agent transporteur ou l'extractant forme des complexes avec le métal qui doivent être solubles dans la phase organique et insolubles dans la phase aqueuse.

A cet effet, l'agent extractant choisi est un liquide ionique à base d'imidazolium, noté LI_M . L'étude de son effet sur l'extraction est procédée en variant sa concentration de 0,01 M à 0,10 M tout en maintenant le pH constant à 2.

La figure 6 indique l'influence de la concentration de LI_M sur le rendement de l'extraction des ions Cu^{2+} .

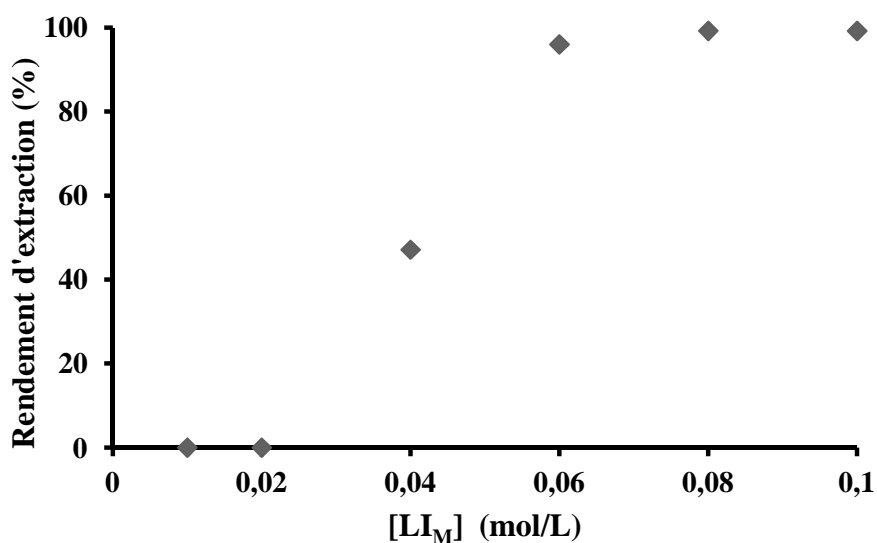


Figure 6 : L'évolution du rendement d'extraction en fonction des concentrations de LI_M

On remarque que le rendement d'extraction augmente en augmentant la concentration du liquide ionique. En plus, on constate qu'aux faibles concentrations ($[LI_M] \leq 0,02 \text{ mol/L}$) il n'y a pas d'extraction des ions métalliques. La meilleure extraction est concrétisée avec $0,08 \text{ mol/L}$ de LI_M . Elle est de $99,2\%$.

D'autre part, selon la figure 7, on observe un comportement typique de l'évolution de $K_{C/D}$ et de F_C identique à celui du rendement d'extraction vis-à-vis la concentration de LI_M . Le maximum de $K_{C/D}$ et de F_C respectivement est de $127,9$ et $0,99$ à concentration de LI_M égale à $0,08 \text{ M}$. Quant à la fraction volumique, on ne remarque pas de pallier. La variation de F_{vol} croît avec l'augmentation de la concentration de LI_M .

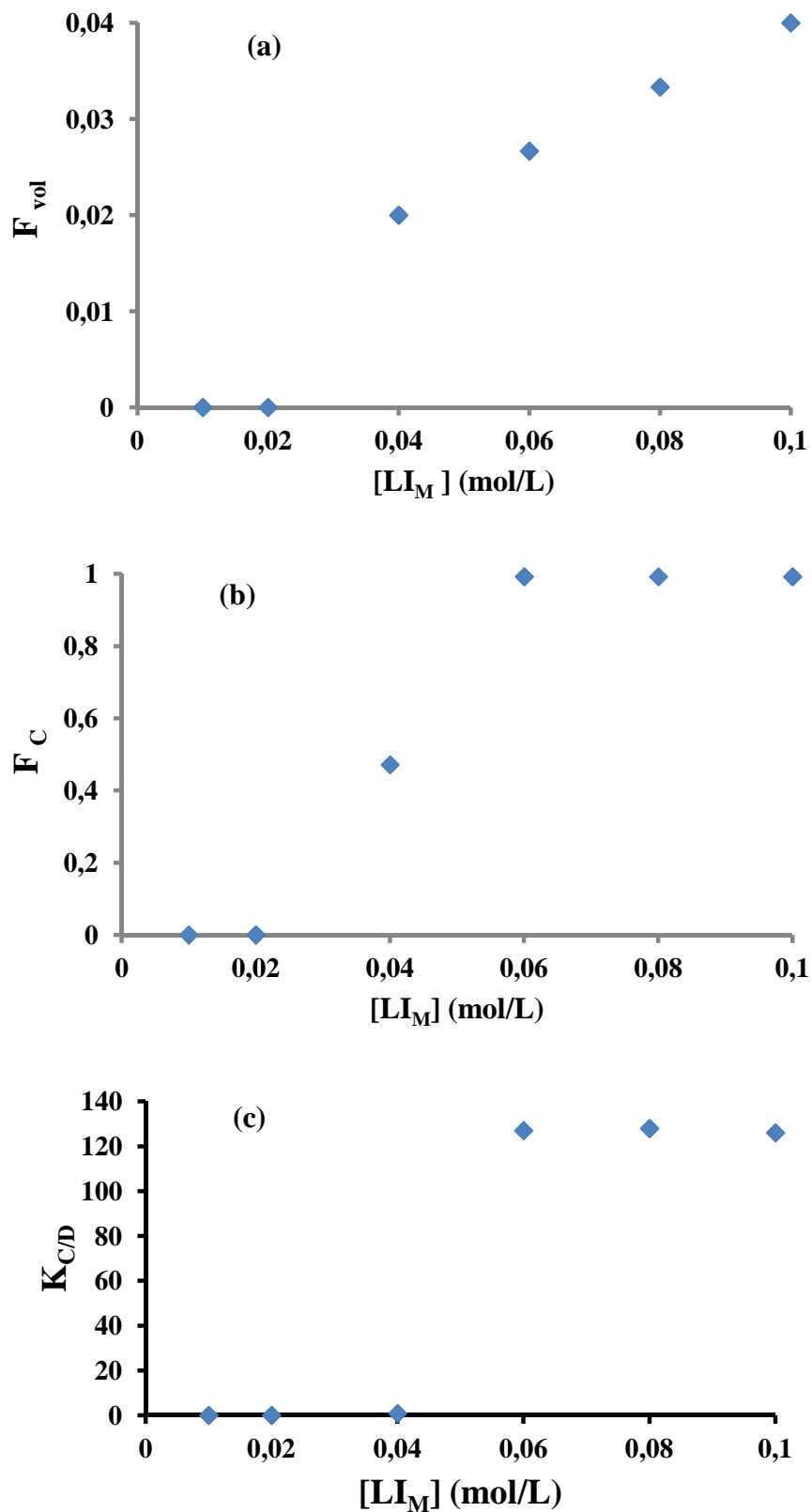


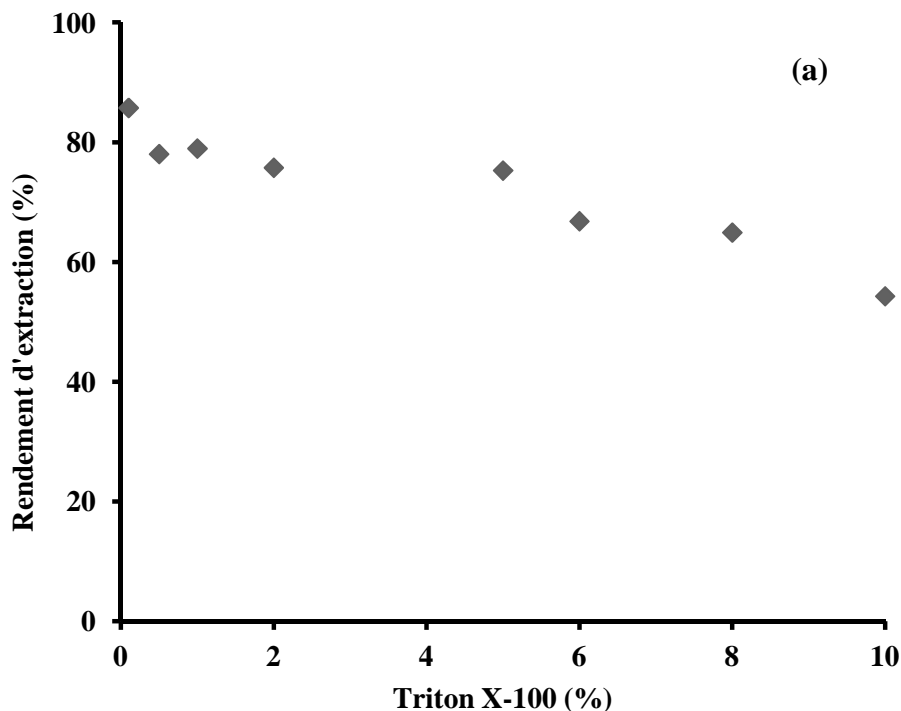
Figure 7 : Variation des grandeurs d'extraction des ions Cu^{2+} en fonction de concentration de LI_M . (a): Fraction volumique de la phase coacervat. (b): facteur de concentration. (c) : coefficient de partage

3. Effet de la quantité du tensioactif

Le tensioactif joue un rôle très important dans la conception du processus d'extraction par CPE. Le surfactant employé dans ce présent travail est le Triton X-100. Il trouve un large domaine d'application surtout en biomédical (séparation d'ADN) [84-85].

Ainsi, l'analyse de son effet est primordiale. Elle consiste à faire varier son taux 0,1 à 10 % tout en gardant le pH égal à 2 et la concentration en LI_M égale à 0,08 M.

Les résultats indiqués sur la figure 8 signalent une variation idem du rendement d'extraction, du coefficient de partage et du facteur de concentration vis-à-vis le taux massique de Triton X-100, contrairement à celle observée avec la fraction volumique. On constate une décroissance du Rdt, de $K_{C/D}$ et de F_C dans un intervalle de 0,1 à 10 % de surfactant. Le rendement diminue de 85,8 % à 54 %, le coefficient de partage décroît de 6,02 à 1,18 et le facteur de concentration s'abaisse de 0,85 à 0,54. Par contre, F_{vol} augmente de 0,01 à 0,1 dans le même domaine d'étude.



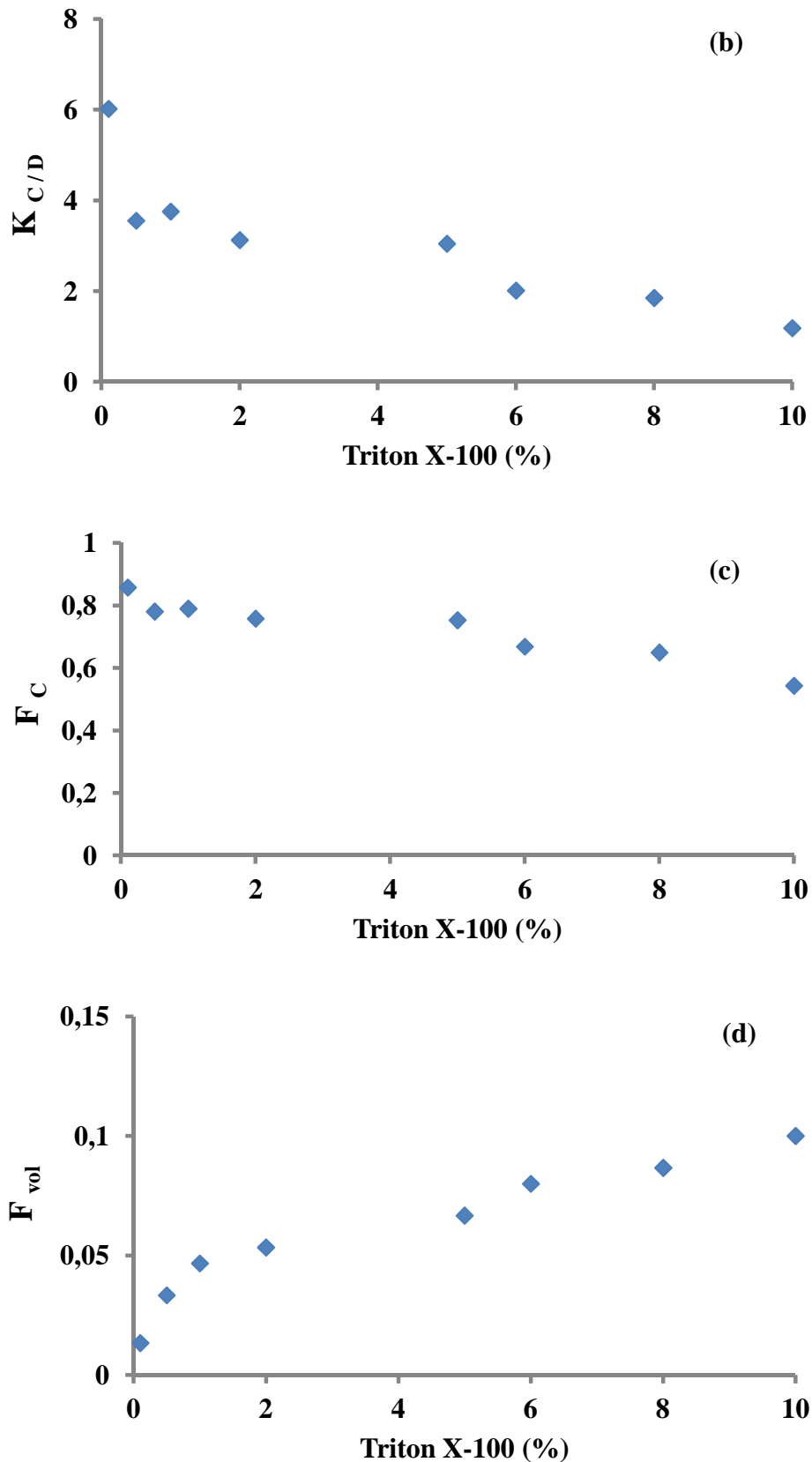


Figure 8 : Variation des grandeurs d'extraction des ions Cu^{2+} en fonction de taux massique de TX-100. (a) : rendement d'extraction. (b) : coefficient de partage. (c): facteur de concentration. (d): Fraction volumique de la phase coacervat.

4. Effet de la force ionique (KNO_3)

L'extraction d'un ion métallique à partir d'une solution réelle est souvent influencée par la présence d'éléments interférents tels que les sels. La présence de ces composés dans la phase aqueuse influe sur la force ionique de la solution.

L'effet de la nature du sel ajouté est étudié en fixant le taux massique de TX-100 à 0,1 %, la concentration de LI_M à 0,08 M et le pH à 2. Et en variant son taux massique de 0,1 à 20 %.

En plus, l'examen de la figure 9 illustre une croissance du rendement de 0,1 à 1% de KNO_3 puis une décroissance de 1 à 10%. Au dessus de ce dernier, le rendement d'extraction des ions Cu^{2+} est constant. Les résultats sont portés sur la figure 9.

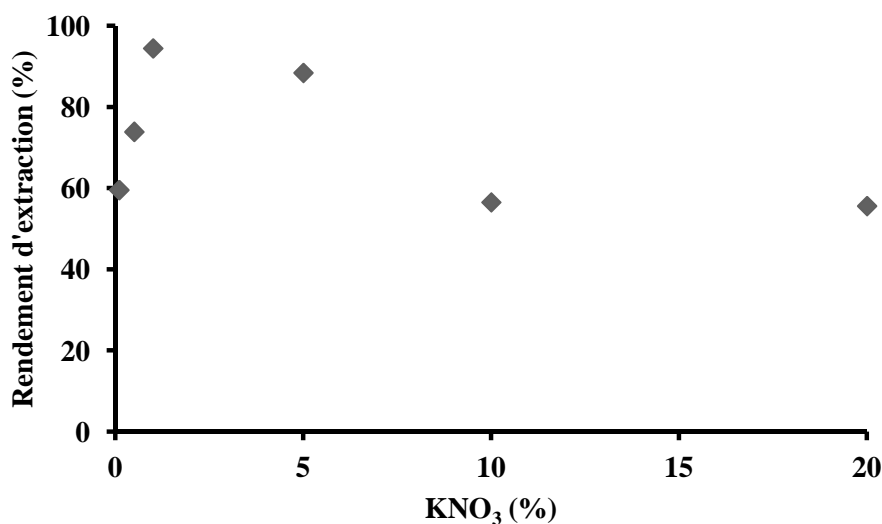


Figure 9 : Effet de la quantité du KNO_3 ajoutée sur le rendement d'extraction de Cu(II).

L'influence de la force ionique sur les rendements d'extraction du Cu(II) par les liquides ioniques synthétisés, a été étudiée en ajoutant le nitrate de potassium (KNO_3). Les effets de ce sel à différents taux sur le rendement d'extraction du Cu(II) ont été évalués. Les résultats ont montré que le rendement augmente jusqu'à un optimum de 94,73% à un taux de 2%, suivi par une diminution.

D'autre part, selon la figure 10, on observe un comportement typique de l'évolution de F_C identique à celui du rendement d'extraction vis-à-vis le taux massique de KNO_3 . Le maximum de F_C est de 0,94 avec 1% de KNO_3 . Par ailleurs, le coefficient de partage augmente rapidement, entre 0,1 à 1 % de sel pour atteindre le maximum de 17,11. Ensuite, il diminue jusqu'à l'obtention d'un pallier à 10 % de KNO_3 . A ce stade là, le

$K_{C/D}$ est de l'ordre de 1,25. Enfin, La fraction volumique de la phase coacervat augmente graduellement entre 0,1 et 10 % de sel pour aboutir à un maximum qui est de 0,13. Puis, elle s'abaisse entre 10 et 20 % de KNO_3 .

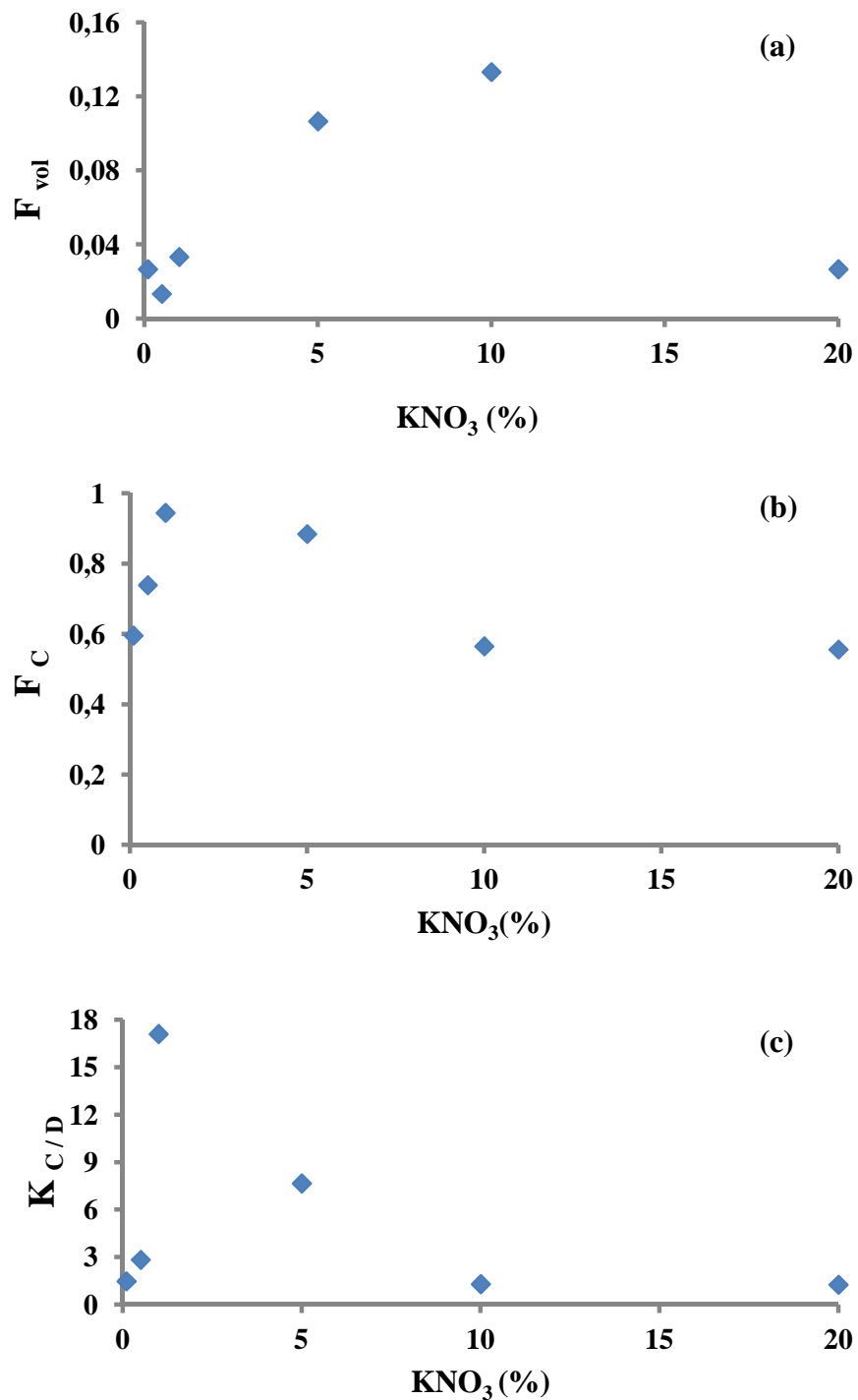


Figure 10 : Variation des grandeurs d'extraction des ions Cu^{2+} en fonction du taux massique de KNO_3 . (a): Fraction volumique de la phase coacervat. (b): facteur de concentration. (c) : coefficient de partage

5. Effet du temps d'extraction

Le temps d'extraction des ions Cu (II) est l'un des paramètres les plus importants. Il est étudié en variant le temps de repos d'une minute à 48 heures des échantillons pris à pH égal à 2 et comprenant 0,1 % (m/m %) de TX-100, 0,08 M de LI_M et 1 % (m/m %) de KNO₃.

La figure 11 représente la variation du rendement d'extraction en fonction du temps. Elle montre que l'extraction de Cu (II) est instantanée. Dès la première minute, 93,24 % des ions cuivriques sont extraits. L'optimum 94,30 est réalisé après 6 heures.

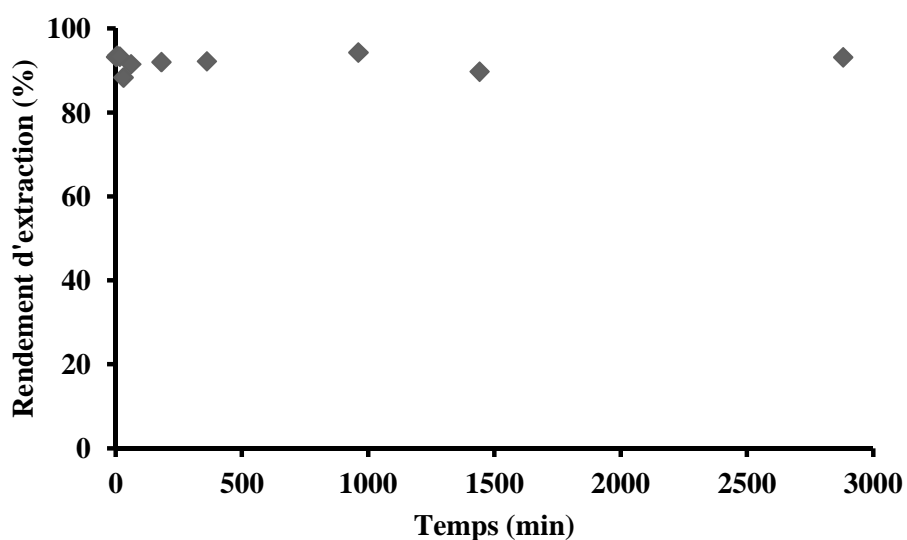


Figure 11 : L'évolution du rendement d'extraction du Cu(II) en fonction du temps de repos du mélange.

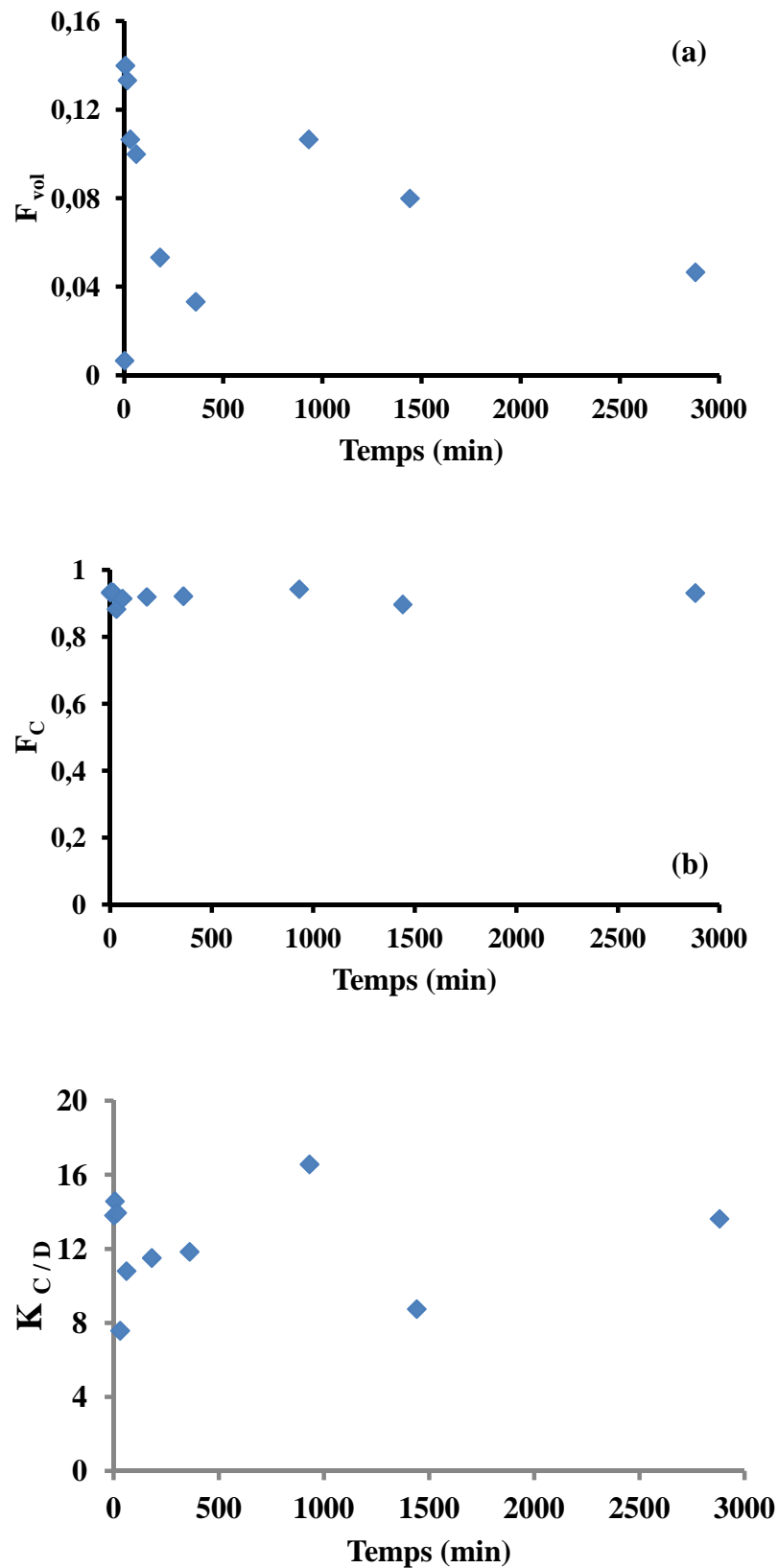


Figure 12 : Variation des grandeurs d'extraction des ions Cu^{2+} en fonction de concentration de LI_M . (a): Fraction volumique de la phase coacervat. (b): facteur de concentration. (c) : coefficient de partage

Conclusion générale

Conclusion générale

L'extraction par coacervat des cations métalliques a été réalisée à l'aide d'un tensioactif non ionique, qui permet l'obtention de deux phases distinctes : une phase riche en surfactant nommée *coacervat* et une autre pauvre en tensioactif appelée *diluée*, et un liquide ionique qui joue le rôle d'agent complexant de ces ions.

En effet, des investigations sur l'extraction des ions cuivriques (Cu^{2+}) par le Triton X-100, le liquide ionique noté LI_M et le nitrate de potassium (KNO_3) ont été réalisées en utilisant la technique d'extraction par point de trouble (coacervat). Les résultats ont permis d'établir les conclusions citées ci-après.

- ❖ Le dosage a été contrôlé par la spectrométrie d'absorption atomique. D'où les ions Cu (II) ont détectés à une longueur d'onde de 324,75 nm. La courbe d'étalonnage est linéaire dans le domaine de concentration choisi avec un coefficient de corrélation égal à 0,9997.
- ❖ Les expériences d'extraction ont montré que les ions cuivriques sont extraits avec les paramètres optimaux suivants:
 - pH = 2 ;
 - Concentration de LI_M égale à 0,08 M ;
 - Taux massique de Triton X-100 égal à 0,1 % ;
 - Taux massique de KNO_3 égal à 1 % ;
 - Température ambiante.
- ❖ La réaction d'extraction des ions cuivriques, par coacervat est instantanée. Dès la première minute, on obtient un bon rendement de 93,2% (presque le maximum).
- ❖ Dans ces conditions optimales, l'extraction par coacervat permet d'extraire 5000 fois la concentration maximale admissible en Cu^{2+} , dans les rejets industriels, en une seule opération et sans apport d'énergie (pas de chauffage).

- ❖ L'efficacité de la séparation dépend alors du coefficient de partage du complexe entre l'eau et la phase micellaire. Dans la plupart des cas, les travaux ont été conduits avec un objectif d'analyse de traces, l'extraction par point de trouble étant utilisée comme étape de pré-concentration.

Références Bibliographiques

- [1] K. MOUEDDEN, Extraction liquide-solide de l'ion cadmium par la resine lewattit TP 208, MEMOIRE DE MASTER, ABOU BEKR BELKAID, TLEMCEN. ALGERIE, 2014.
- [2] B. GUEZZEN, Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II), THESE DE DOCTORAT, ABOU BEKR BELKAID, TLEMCEN. Algérie, 2014.
- [3] Z. SEFROU, Etude de la formation d'émulsion dans l'extraction du plomb(II) par membrane liquide émulsionnée (MLE), MEMOIRE DE MASTER, ABOU BEKR BELKAID, TLEMCEN. Algérie, 2012.
- [4] A. KADOUS, Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée, THESE DE DOCTORAT, ABOU BEKR BELKAID, TLEMCEN. Algérie, 2011.
- [5] W. KITOBO SAMSON, Dépollution et valorisation des rejets miniers sulfurés du katanga « cas des tailings de l'ancien concentrateur de kipushi, THESE DE DOCTORAT, Liège, 2009, p 27-35.
- [6] P. MELANIE, Amélioration du rendement des particules grossières par la stratégie d'addition des réactifs dans un banc de flottation, Laval, CANADA, 2000, p 3-5.
- [7] Myroslav Sprynskyy, Solid-liquid-solid extraction of heavy metals (Cr, Cu, Cd, Ni and Pb) in aqueous systems of zeolite-sewage sludge, Journal of Hazardous Materials, Volume 161, Issues 2-3, 2009, p 1377-1383.
- [8] I. Belbachir, Extraction liquide-solide de Samarium(III) par la résine chelex 100, MEMOIRE, ABOU BEKR BELKAID, TLEMCEN. Algérie, 2014, p 2-3.
- [9] G. DERAFA, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, MEMOIRE DE MASTER, FERHAT ABBAS- SETIF-1-, SETIF, 2014, p 7-9.
- [10] H. HAKIM, Extraction liquide-liquide de Pb(II) et de Cu(II) par amine quaternaire, MEMOIRE DE MASTER, ABOU BEKR BELKAID, TLEMCEN. Algérie, 2014, p 6-7.
- [11] N. Belkhouche, M. A. Didi et D. Villemin, Original Articles Separation of Nickel and Copper by Solvent Extraction Using Di-2 Ethylhexylphosphoric Acid-Based Synergistic Mixture Solvent Extraction and Ion Exchange, Volume 23, Issue 5, 2005, p 677-693.
- [12] N. GUETTAF, Synthèse d'un ester à base d'anhydride maléique. Application à l'extraction du plomb, MEMOIRE DE MAGISTER, M'HAMED BOUDARA, BOUMERDES. Algérie, 2010, p 35.
- [13] H. SAOULI, Etude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphate de calcium, MEMOIRE MAGISTER, MOULOUD MAMMERI, TIZI OUZOU. Algérie. p 17.

- [14] H. BENKHEDJA, Extraction au point de trouble de substances organiques et d'électrolytes à l'aide de mélangeurs decanteurs, THESE DE DOCTORAT, TOULOUSE, 2015, p 28.
- [15] I. AIT KHALDOUN, Optimisation du transport des cations Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par le tri-n-butylphosphate (TBP) à travers les membranes d'affinité, MEMOIRE MAGISTER, MOULOUD MAMMERI, TIZI OUZOU, Algérie, 2011, p 6-12.
- [16] Sekkal Amina Rim, Didi Mohamed Amine, Belkhouche Nasr-Eddine, Jean Paul Canselier, Removal of chromium (III) by two-aqueous phases extraction', Journal of Hazardous Materials, OATAO, 2009, p 896–903.
- [17] S.A.M. Fathi, M.R. Yaftian, Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry determination of trace amounts of copper(II) ions in water samples, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 334, Issue 2, 2009, p 167–170.
- [18] Charles Labrecque, Application de l'extraction au point trouble pour l'analyse radio chimique, THESE DE DOCTORAT, Charles Labrecque , Québec, Canada, 2015, p 58.
- [19] K. TEIXEIRA DA SILVA DE LA SALLES, Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide de tensioactifs non ioniques, THESE DE DOCTORAT, L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, UFRN-BRESIL, 2004, p 31.
- [20] George Z. Tsogas, Dimosthenis L. Giokas, Evangelos K. Paleologos, and Athanasios G. Vlessidis , Nicholaos P. Evmiridis, Single-step coacervate-mediated preconcentration of metals and metal-chelates in supramolecular vesicular surfactant assemblies and determination by flame atomic absorption spectrometry, In Analytica Chimica Acta 537, 2005, p 239–248.
- [21] NOGUEIRA DUARTE, Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxyles en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques, THESE DE DOCTORAT, L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, BRESIL, 2005.
- [22] C. Tondre, S. G. Son, M. Hebrant, P. Scrimin, P. Tecilla, Micellar extraction: removal of copper(II) by micelle-solubilized complexing agents of varying HLB using ultrafiltration, Langmuir, Volume 9, Issue 3, 1993, p 950–955.
- [23] Reza Golbedaghi, Samira Jafari, Mohammad Reza Yaftian and Reza Azadbakht, Sadegh Salehzadeh, Babak Jaleh, Determination of cadmium(II) ion by atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, Journal of the Iranian Chemical Society, Volume 9, Issue 3, 2012, p 251-256.
- [24] C. ZELMAT, Micellisation d'un système modèle tensioactif mixte cationique/non ionique, MEMOIRE DE MAGISTER, ES-SENIA, ORAN. Algérie, 2008.

- [25] H. AYAD, Caractérisation physico-chimique d'un polyélectrolyte anionique dans un milieu aqueux par viscosimétrie et pototimétrie, MEMOIRE DE MASTER, ABOU BEKR BELKAID, TLEMCEN. Algerie, 2013.
- [26] C. RONDEL, Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives, THESE DE DOCTORAT, TOULOUSE, 2009, p 17.
- [27] A. HADJ MOHAMMED, Etude des propriétés thermodynamique d'un surfactant, MEMOIRE DE MASTER, ABOU BEKR BELKAID, TLEMCEN. Algerie, 2013.
- [28] Y. MAMERI, Phototransformation de tensioactif anionique induite par un oxyhydroxyde de fer(III) (goethite) en solution aqueuse , MEMOIRE DE MAGISTER, MENTOURI, CONSTANTINE. Algérie, 2010.
- [29] E.JASPARD, biochimej.univ-angers.fr/Page2/COURS/3CoursdeBiochSTRUCT/4BiochimieIndustrielle/1BiochIndust.htm 2012.
- [30] V. NETO, Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactifs glycosylés par métathèse croisée et cycloaddition 1,3-dipolaire Limoges, 2007, p 27.
- [31] M. AGACH, Synthèse et étude des propriétés structurales, physico-chimiques et fonctionnelles d'oligoesters tensioactifs branchée à base d'acide succinique biosourcé et de glycérol THESE DE DOCTORAT, LILLE1, FRANCE, 2012, p 30.
- [32] J. DAUVERGNE, Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs utilisables pour la cristallisation 2D sur film lipidique et l'étude des protéines membranaires, THESE DE DOCTORAT, Avignon et des Pays du Vaucluse, 2010, p 10.
- [33] R.CHAGHI, Etude de la solubilisation des produits organiques à faibles masses moléculaires dans un système micellaire Interaction soluté-micelle par résonance magnétique nucléaire de proton et microcalorimétrie de dilution, THESE DE DOCTORAT, MONTPELLIER II, 2007, p 8.
- [34] Hinze, W, Pramauro, E, A Critical Review of Surfactant-Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions): Theory and Applications Critical Reviews in Analytical Chemistry, Volume 24, Issue 2, 1993, p 133-177.
- [35] H. COULOMBEAU, Etude physico-chimique de nouveaux tensioactifs complexants thermoréversibles. -Influence d'ions reconnus et non reconnus sur les propriétés d'agrégation, THESE DE DOCTORAT , VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES, 2003, p 42-43.
- [36] B. Morteza, Somayeh , Sakineh Khezri, Khezri, Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of nickel in water samples using dimethylglyoxime, ISSN 1927-730x (Online) - ISSN 1927-7296 (Print) Quarterly Publication, Volume 2, Issue 1 ,2013, p 49-56.
- [37] Watanabe, H., Tanaka, H, A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. Talanta 25 (1978), p 585-589.

- [38] Fei Ge, Meng-Meng Li, Hui Ye, Bao-Xiang Zhao, Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials* 211-212, 2012, p 366-372.
- [39] S. Nekouei, Nekouei, Tyagi, Shilpi Agarwal, Gupta Farzin, Inderjeet, Vinod Kumar, Mixed cloud point/solid phase extraction of lead(II) and cadmium(II) in water samples using modified-ZnO nanopowders *Process Safety and Environmental Protection* 99, 2016, 175–185.
- [40] Zhongqi Ren, Weidong Zhang, Huilin Meng, Junteng Liu, Shuguang Wang, Extraction separation of Cu(II) and Co(II) from sulfuric solutions by hollow fiber renewal liquid membrane *Journal of Membrane Science* 365, 2010, p 260–268.
- [41] Ramazan GÜRKAN, Halil Âbrahim ULUSOY and Mehmet AKÇAY, Surfactant Enhanced-Spectrophotometric Determination of Uranium (VI) at Trace Levels by Using Eriochrome Black T as a Chelating Agent *University of Cumhuriyet, Faculty of Sciences & Arts, Department of Chemistry, TR–58140, Sivas, TURKEY* 36 (3), 2011, p 37-46.
- [42] Griffin WC, Classification of Surface-Active Agents by HLB, *Journal of the society of Cosmetic Chemists*, 1949, p 311-326.
- [43] P. Samaddar, K Sen, Cloud point extraction: a sustainable method of element preconcentration and speciation. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 2014, pages 1209-1219.
- [44] Carabias-Martinez R et al, Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis *Journal of chromatography Science Direct*, 2000, p 251-265.
- [45] Boulevard F. Mitterrand – B.P. 395 – 44819, FICHE TECHNIQUE TRITON X 100. Saint-Herblain Cedex www.grosseron.com, Mar-2010.
- [46] Drilland Nicolas, Banaszak-Leonard Estelle .al Agroressources et photorégulation vers la synthèse des nouveaux chromophores intégrant le concept de développement durable. Colloque federation GAY LUSSAC- chimie pour un développement durable: procédés, énergies et environnement, 2011, p 6
- [47] SIGMA-ALDRICH Triton X-114 JB, CKV, MAM 12/09-1.
- [48] M. BENMANSOUR, Séparation et pré-concentration du Pb(II) et du Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE), MEMOIRE DE MAGISTER, ABOU BEKR BELKAID, 2012, TLEMCEN. Algérie, p 61.
- [49] Royer Estelle, Technologie des produits d'hygiène capillaire les tensioactifs, p 3.
- [50] M. BENHAMZA, Nouvelles formulations pour peintures, résines et adjuvants à base de tensioactifs biodégradables. Université 08 Mai 1945 – Guelma. P15.
- [51] A. BENHADJI, Elimination du chrome des boues industrielles par voies électrochimique, MEMOIRE DE MAGISTER, M'HAMED BOUDARA, BOUMERDES. Algérie, 2008, p 19-21.

- [52] Bezerra M., Arruda M. A. et Ferreira S, Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review Volume 40, Issue 4, 2005, p 269–299.
- [53] Stege P. W. et al, Environmental monitoring of phenolic pollutants in water by cloud point extraction prior to micellar electrokinetic chromatography May 2009, Volume 394, Issue 2, p 567-573.
- [54] P. Liang, H. Sang, Z. Sun, J, Cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry determination of manganese(II) and iron(III) in water samples.2006 , p 304-486.
- [55] Evangelos K. Paleologos, Dimosthenis L. Giokas, Miltiades I. Karayannis, Micelle-mediated separation and cloud-point extraction Trends Trends in Analytical Chemistry, Vol. 24, No. 5, 2005 p 426.
- [56] Naït-Tahar Sanaa • Mohamed Amine Didi • and Didier Villemin, Uranium Micelle-Mediated Extraction In Acetate Medium: Factorial Design Optimization. J Radioanal Nucl Chem 2012, 293, 789–795.
- [57] A. Reza Zarei ,Reza Sovizi, Mohammad, Application of cloud point extraction technique to preconcentration and spectrophotometric determination of free chlorine in water samples,'Journal of Analytical Chemistry Volume 66, Issue 3 , p 269-274.
- [58] V.A Lemos, P.X Balizab, A.L Caralhoa, R.V Oliveiraa, L.S.G Teixeirac, M.A Bezerraa, Development of a new sequential injection in-line cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of manganese in food samples,Talanta 77, 2008, p 388-393.
- [59] Schott, H. Royce A.E, Han S.K Effect of ionorganic Additives on solutions Nonionic surfactants VI. Further Cloud point Relations .J. Pharm . Sci . 73(6), 1984, p 793-799.
- [60] Eui Jung Kim and Dinesh O. Shah, A cloud point study on the micellar growth of an amphiphil drug in the presence of alcohol and ionic surfactant J Phys. Chem. B, 2003, 107(33), p 8689-8693.
- [61] Evangelos Katsoyannos¹ , Arhontoula Chatzilazarou¹ , Olga Gortzi² , Stavros Lalas² , Spiros Konteles¹ and Panagiotis Tataridis¹, Application of cloud point extraction using surfactants in the isolation of physical antioxidants (phenols) from olive mill wastewater, Vol 15, No 9b,2006, p 1122 – 1125.
- [62] DIDI Mohamed Amine, ELIAS Abdel Hamid, MEDDOUR Laaldja, ATTOU Mouloud, AZZOUZ Abdelkrim Sciences & Technologie des agents extractants organophosphorés ; OPU Office des Publications Universitaires 1, Place centrale de Ben-Aknoun.(Alger); EDITION :1.02.4655. ISBN : 9961.0.0757.3. Dépôt légal : 1824/2004. 09-2004 .Page : 41-42.
- [63] Thibaut Gutel, Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de reaction catalytique,THESE DE DOCTORAT. 2007, p 70.
- [64] B. Morteza, Somayeh , Sakineh Khezri, Khezri, Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of nickel in water

samples using dimethylglyoxime ISSN 1927-730x (Online) - ISSN 1927-7296 (Print) Quarterly Publication Volume 2 Issue 1 ,2013 Pages 49-56.”

[65] Muller Rémy, Tableau-periodique.fr/element-cuivre.php.2016-2012.

[66] Travaux pratiques de cristallographie 3 : structure cubique à face centrée du cuivre' Ressources.Unisciel.fr.

[67] M. Shahab and Golshekanb Shariati, Optimization of cloud point extraction of copper with neocuproine from aqueous solutions using Taguchi fractional factorial design Journal of Analytical Chemistry March 2014, Volume 69, Issue 3, p 248-254.

[68] D.-E.-D. KADEM, Evaluation et comportement des métaux lourds (cd – cr – cu – ni – pb – zn et mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (el-hadjar – annaba – est algérien). influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux' THESE, MENTOURI, CONSTANTINE.Algérie, 2005. p 10.

[69] F. Ghebghoub, Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique' THESE, Mohamed Khider, BISKRA.Algérie, 2012. p 64.

[70] Chapitre-I.pdf, Généralités sur les métaux lourds et leurs effets sur l'environnement.

[71] H. KHELFAOUI, CHAFFAI,HANI,LAOUAR Hicham,Azzedine,Rabah, Impacts des rejets industriels sur les eaux de la région de Berrahal (Nord Est Algérien),Rev. Sci. Technol., Synthèse 25, 2012 p 71- 81.

[72] F. TOURI, Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphorylation des dérivés aminés et étude de leurs propriétés électrochimiques et complexantes, MEMOIRE DE MAGISTER, FERHAT ABBAS, SETIF.Algérie, 2012. p 17-19.

[73] Kerry K. Karukstis, Daniel A. Savin, Christine T. Loftus, Noel D. D'Angelo, Spectroscopic Studies of the Interaction of Methyl Orange with Cationic Alkyltrimethylammonium Bromide Surfactants Journal of Colloid and Interface Science Volume 203, Issue 1, 1998, p 157–163.

[74] CHATEL Grégory, Synthèse de liquides ioniques à faible viscosité pour l'élaboration de cellules photovoltaïques , Rapport de stage Encadrement du stage : DRAYE Micheline PAPAICONOMOU Nicolas, MEMOIRE, SAVOIE, France, 2008, p 4-7.

[75] CULL SG, HOLBREY JD, VARGAS-MORA V, SEDDON KR, LYE GJ, Room-temperature ionic liquids as replacements for organic solvents in multiphase bioprocess operations, Biotechnol. Bioeng., 2000, p 227-233.

[76] ARCE A., RODRIGUEZ H, SOTO A, Effect of anion fluorination in 1-ethyl-3-methylimidazolium as solvent for the liquid extraction of ethanol from ethyl tert-butyl ether, Fluid Phase Equilib., 2006, p 164-168.

[77] Hour KRAJIAN, Nadine MOFADDEL, Paul-Louis DESBÈNE, Liquides ioniques et sciences analytiques .Technique instrumentale. spectra analyse n° 268. p 35-37.

- [78] WANG JH, CHENG DH, CHEN XW, DU Z., FANG ZL, Direct extraction of double-stranded DNA into ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and its quantification, *Anal. Chem.*, 2007, p 620-625.
- [79] Hour KRAJIAN, Nadine MOFADDEL, Paul-Louis DESBÈNE, 'Liquides ioniques et sciences analytiques Technique instrumentale SPECTRA ANALYSE n° 268, 2009, p 35-38.
- [80] S. NAIT TAHAR, Extraction par coacervat des polluants inorganiques UO_2^{2+} , NO_3^- , La^{3+} . Optimization des paramètres, THESE, ABOU BEKR BELKAID, TLEMCEN. Algérie, 2016. p 35
- [81] Minoque Dilhan , David Bourrier, Centrale technologique pour la Recherche Technologique de Base LAAS-CNRS . Spectroscopie par absorption atomique AAS.
- [82] Francis Rouessac, Annick Rouessac avec la collaboration de Daniel Cruché, analyse chimique méthodes et techniques instrumentales modernes 6e édition Dunod, Paris, 2004 © Masson, Paris, 1992 pour la 1ère édition ISBN 2 10 048425 7. .
- [83] CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT UVED Méthodes analytiques.
- [84] Sumaira Khana, Tasneem G. K , Jameel A. Baig, Nida F. Kolachia, al, Cloud point extraction of vanadium in pharmaceutical formulations, dialysate and parenteral solutions using 8-hydroxyquinoline and nonionic surfactant *Journal of Hazardous Materials* Volume 182, Issues 1–3, 2010, p 371–376.
- [85] Cecilia Kepka, Jenny Rhodin, Raf Lemmens, Folke Tjerneld, Per-Erik Gustavsson, Extraction of plasmid DNA from *Escherichia coli* cell lysate in a thermoseparating aqueous two-phase system *Journal of Chromatography A* Volume 1024, Issues 1–2, 2004, p 95–104.

Résumé

La détermination de l'ampleur de la contamination métallique, à l'échelle de traces, des échantillons environnementaux est d'actualité. L'extraction par point de trouble (EPT) s'avère une technique très prometteuse pour l'élimination des métaux lourds. La méthodologie appliquée se base sur la séparation entre deux phases aqueuses suite à la déshydratation des surfactants non ioniques, causée par l'agrégation des micelles à une température supérieure à celle du point de trouble. En plus, elle permet la récupération d'ions, préalablement complexés, présents dans un faible volume coacervat (riche en surfactant).

Ainsi, l'objectif de ce travail porte sur l'extraction par coacervat des ions Cu^{2+} en présence d'un surfactif non ionique (Triton X-100), un agent extractant (LI_M) et un sel (KNO_3). L'étude expérimentale a permis d'illustrer l'influence de ces paramètres et de déterminer les conditions optimales d'extraction des ions cuivrique par coacervat. Les résultats ont montré que la rétention de Cu (II) est optimale dans les conditions suivantes : $\text{pH} = 2$, $[\text{LI}_M] = 0,08 \text{ M}$, les taux massiques de Triton X-100 = 0,1% et de $\text{KNO}_3 = 1\%$ et température ambiante.

Mots clés: Extraction par point de trouble, tensioactif non ionique, ion cuivrique, liquide ionique.

Abstract

The determination of metallic contamination extent at trace levels in environmental samples is topical. The cloud point extraction turns out a very promising technique for the removal of heavy metals. The methodology is based on the separation into two aqueous phases through dehydration of nonionic surfactants molecules, caused by aggregation of micelles at temperature higher than the cloud point temperature. In addition, it allows the recovery of ions, previously complexed which are present in low coacervate volume (rich in surfactant).

Thus, the objective of this work is based on the coacervate extraction of Cu^{2+} ions in the presence of a nonionic surfactant (Triton X-100), an extracting agent (LI_M) and a salt (KNO_3). The experimental studies have allowed the determination of optimum cupric ions extraction conditions. The results showed that the retention of Cu (II) is realized in the following conditions: $\text{pH} = 2$, $[\text{LI}_M] = 0,08 \text{ M}$, %Triton X-100 = 0,1% (w/w%) and $\text{KNO}_3 = 1\%$ (w/w%) and ambiente temperature.

Keywords: Extraction cloud point, non-ionic surfactant, Cupric ion, ionic liquid.

ملخص

أصبح تحديد مدى التلوث في مستويات ضئيلة جدا في العينات البيئية في مقدمة الاهتمامات الحديثة. تعتبر تقنية الاستخلاص عن طريق نقطة التعكر تقنية واعدة جدا لإزالة المعادن الثقيلة. وتقوم هذه المنهجية على الفصل إلى طورين مائيين من خلال إزالة ماء عن المادة الفعالة الغير ايونية بتجميع المذيلات على درجة حرارة فوق نقطة الضباب وتسمح باسترجاع الأيون المعقد سابقا في حجم صغير (غني بالمادة الفعالة).

وبالتالي، فإن الهدف من هذا العمل يتعلق باستخلاص أيونات النحاس بواسطة المادة الفعالة الغير ايونية (تريتون X-100)، سائل ايوني (LI_M)، و ملح (KNO_3). وقد أوضحت الدراسة التجريبية تأثير هذه المعايير وتحديد شروط استخراج المثلى أيونات النحاسيك وأظهرت النتائج أن الاستخلاص الأمثل على أيونات النحاس (II) يتم وفقا للشروط التالية: الرقم الهيدروجيني

$\text{X-100} = 1\%$ ، ونسبة التريتون 1 % ، $[\text{LI}_M] = 0.08 \text{ مول / لتر}$ ، $\text{pH} = 2$ ،

0.1 % = % = 1 % KNO_3 % ودرجة حرارة الغرفة

الكلمات المفتاحية : الاستخلاص عن طريق نقطة الضباب، المادة الفعالة الغير ايونية، شاردة النحاس، السائل الشاردي