

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle

Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الكيمياء الصناعية

المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de

## Doctorat en sciences en : Chimie Industrielle

Option : Génie Chimique

### *Extraction par solvant du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide caprique*

Présentée par :

**BENALIA Houria**

Soutenue publiquement le : 03/05/2018

**Devant le jury composé de :**

<b>DIBI Ammar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>	<b>Université de Batna</b>
<b>BARCAT Djamel</b>	<b>Professeur</b>	<b>Rapporteur</b>	<b>Université de Biskra</b>
<b>LAHRACH Boualem Mokhtar</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Djelfa</b>
<b>OMARI Mahmoud</b>	<b>Professeur</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Biskra</b>
<b>DJEKHABA Salim</b>	<b>Maitre de conférences</b>	<b>Examineur</b>	<b>Université de Biskra</b>

## REMERCIEMENTS

*Je remercie Dieu qui m'a aidé et qui m'a donné la force pour effectuer ce modeste travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes sincères remerciements à mon encadreur, le professeur BARKAT Djamel, pour ses nombreuses qualités humaines : son attention et sa compréhension, son support scientifique tant sur le plan moral que matériel, l'entière confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour m'avoir appris à être moins élève et plus autonome tout au long de ce travail de recherche.*

*Mes profonds remerciements vont également à Monsieur DIBI Ammar, professeur à l'université de Batna, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Monsieur LAHRACH Mokhtar, professeur à l'université de Djelfa, et à Monsieur LANEZ Touhami, professeur à l'université d'el-oued, qui m'ont fait l'honneur d'accepter l'examinasson de ce travail.*

*Je remercie vivement mon professeur OMARI Mahmoud, chef de département des sciences de la matière et directeur du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse.*

*Mes sincères remerciements s'adressent également à mon enseignant DJEKHABA Salim, Maître de conférences à l'université de Biskra, qui me fait l'honneur de siéger parmi les membres de mon jury.*

*Mes gratitudes vont aussi à tous les membres du laboratoire et à tous mes collègues de la faculté des sciences et technologie, ainsi que toutes les personnes responsables des laboratoires de chimie et chimie industrielle.*

*Tous mes sentiments de gratitude éternelle vont à mon regretté père et à ma très chère mère, qui ont œuvré pour ma réussite, de par leur amour, leur soutien, ainsi que pour tous les sacrifices consentis.*

*Aussi, je ne saurai passer sous silence l'apport inestimable des autres membres de ma famille (frère, sœurs, oncles, cousines et cousins, etc.) qui m'ont soutenu, de près ou de loin tout au long de ces années.*

*Enfin, ces remerciements ne peuvent s'achever, sans une pensée pour ma chère cousine Amina. En effet, sa disponibilité et ses encouragements m'ont été d'un grand appui.*

# *RESUME*

## RESUME

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique (l'acide décanoïque) dans une large gamme de concentration de 0.005 à 2 M dissous dans le chloroforme à 25°C.

La stœchiométrie des complexes organométalliques extraits est déterminée par la méthode graphique des pentes.

Les complexes de cuivre(II) formés dans la phase organique existent sous la forme d'espèces monomériques (mononucléaires)  $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$  dans la gamme de faible concentration en acide caprique et en tant qu'espèces dimériques (dinucléaires)  $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$  dans la gamme de forte concentration. Cependant, les deux formes d'espèces monomérique et dimérique, en équilibre dans la phase organique, sont extraites à une concentration totale d'acide caprique de 0.1–0.2 M.

Les complexes de cobalt(II) extraits dans la phase organique sont du type :  $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL}$  et  $(\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$  dans la gamme de faible et forte concentration en extractant, respectivement.

Les complexes de nickel(II) extraits dans la phase organique ont, respectivement, pour stœchiométrie :  $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL}$  et  $(\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$  dans la gamme de faible et forte concentration en acide caprique. La formation des complexes de caprate du nickel(II) monomériques (mononucléaires) est du type,  $\text{NiL}_2 \cdot 4\text{HL}$ , aux concentrations en extractant les plus élevées de 1.6–2 M.

Les constantes d'extraction pour chaque espèce sont déterminées. Une étude comparative des résultats de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) est réalisée.

L'ordre de l'extraction pour les trois métaux par l'acide caprique est le suivant :  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$ .

La spectroscopie UV-visible et infrarouge est également réalisée pour l'étude du ligand et leurs complexes métalliques. Les spectres électroniques et infrarouge de ces espèces métalliques suggèrent la géométrie octaédrique.

**Mots clés :** Stœchiométrie, Complexe, Cuivre(II), Cobalt(II), Nickel(II), Acide caprique, Effet de concentration, Dimérisation, Spectroscopie.

## ABSTRACT

This work focuses on the study of the extraction of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) in sulfate medium by capric acid (decanoic acid) in a large range of concentration from 0.005 to 2 M dissolved in chloroform at 25°C.

The stoichiometry of the extracted organometallic complexes was determined by the graphical method of slopes.

Copper(II) complexes exist as monomeric (mononuclear) species  $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$  in the lower concentration range of capric acid and as dimeric (binuclear) species  $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$  in the higher concentration range, while both monomer and dimer, in equilibrium in the organic phase, were extracted at a total capric acid concentration of 0.1–0.2 M.

Cobalt(II) complexes extracted in the organic phase are of the type:  $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL}$  and  $(\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$  in the range of low and high extractant concentration, respectively.

Nickel(II) complexes extracted in the organic phase were found to have the stoichiometry:  $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL}$  and  $(\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$  in the low and high concentration range of capric acid, respectively. The formation of the monomeric nickel(II) caprates complexes (mononuclear) is of the type,  $\text{NiL}_2 \cdot 4\text{HL}$ , at the highest extractant concentrations of 1.6–2 M.

The extraction constants for each species were determined. A comparative study of the results of the extraction of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) was carried out.

The order of extraction for the three metals by capric acid is as follows:  $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$ .

UV-visible and infrared spectroscopy has also been performed for the study of the ligand and their complexes. Electronic and infrared spectra of these metallic species suggest the octahedral geometry.

**Keywords:** Stoichiometry, Complex, Copper(II), Cobalt(II), Nickel(II), Capric acid, Concentration effect, Dimerization, Spectroscopy.

## ملخص

هذا العمل يتناول دراسة إستخلاص النحاس (II)، الكوبالت (II) والنيكل (II) في وسط سلفاتي بواسطة حمض الكابريك (حمض الديكانويك) في نطاق كبير من التراكيز من 0.005 إلى 2 مول/ل المذاب في الكلوروفورم عند 25°م.

المعاملات الستوكيومترية للمعقدات العضوية المعدنية المستخلصة تم تحديدها باستخدام طريقة الميل للرسوم البيانية.

معقدات النحاس (II) التي تشكلت في الطور العضوي تتواجد على الشكل الأحادي  $CuL_2 \cdot 2HL$  في نطاق التراكيز المنخفضة لحمض الكابريك و تتواجد على الشكل الثنائي  $(CuL_2 \cdot HL)_2$  في نطاق التراكيز العالية. في حين تم استخراج كل من المركبات الأحادية و الثنائية، و هي في حالة توازن في الطور العضوي، عندما يكون تركيز حمض الكابريك 0.1–0.2 مول/ل.

مركبات الكوبالت (II) المستخرجة في الطور العضوي هي من نوع:  $CoL_2 \cdot 2HL$  و  $(CoL_2 \cdot 2HL)_2$  في مجال التراكيز المنخفضة و العالية للحمض، على التوالي.

معقدات النيكل (II) المستخلصة في الطور العضوي ذات المعاملات الستوكيومترية  $NiL_2 \cdot 2HL$  و  $(NiL_2 \cdot 2HL)_2$  تتواجد في نطاق التراكيز المنخفضة و العالية لحمض الكابريك، على الترتيب. تشكل مركبات كابرات النيكل (II) الأحادية من نوع،  $NiL_2 \cdot 4HL$  عند التراكيز الأعلى لهذا الحمض عند 1.6–2 مول/ل.

تم تحديد ثوابت الإستخراج لكل من المعقدات المعدنية الثلاثة. أجريت دراسة مقارنة لنتائج إستخراج النحاس (II)، الكوبالت (II) والنيكل (II). ترتيب درجة إستخراج المعادن الثلاثة بواسطة حمض الكابريك هو كما يلي:  
 $Co < Ni < Cu$ .

وقد أجري أيضا التحليل الطيفي للأشعة ما فوق البنفسجية-المرئية والأشعة تحت الحمراء لدراسة حمض الكابريك ومعقداته المعدنية العضوية الثلاثة. الأطياف الإلكترونية و أطياف الأشعة تحت الحمراء لهذه المعقدات يشير إلى أنها مركبات ذات هندسة ثمانية السطوح.

**كلمات مفتاحية:** معامل ستوكيومتري، معقد، نحاس (II)، كوبالت (II)، نيكل (II)، حمض الكابريك، تأثير التركيز، ثنائية، تحليل الطيفي.

# *SOMMAIRE*



# ***SOMMAIRE***

## **LISTE DES FIGURES**

## **LISTE DES TABLEAUX**

## **INTRODUCTION GENERALE 02**

### **CHAPITRE I**

#### ***GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES***

#### ***SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX***

<b>I.1 GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX</b>	<b>06</b>
<b>I-1-1. Introduction</b> .....	<b>06</b>
<b>I-1-2. Principe de base de l'extraction liquide-liquide</b> .....	<b>07</b>
<b>I-1-3. Paramètres de l'extraction</b> .....	<b>08</b>
I-1-3-1. Expression du partage .....	08
I-1-3-2. Efficacité d'une extraction .....	10
I-1-3-3. Facteur de séparation .....	10
I-1-3-4. Constante de dimérisation de l'extractant .....	11
<b>I-1-4. Mécanisme d'extraction</b> .....	<b>12</b>
I-1-4-1. Extraction par solvataion .....	12
I-1-4-2. Extraction par échange de cations .....	13
I-1-4-3. Extraction par chélation .....	13
I-1-4-4. Extraction par échange d'anions .....	14
<b>I-1-5. Les diluants et leur rôle</b> .....	<b>14</b>
<b>I-1-6. Phénomène de synergie et antagonisme</b> .....	<b>15</b>
I-1-6-1. Définition .....	15
I-1-6-2. Equilibre synergique .....	15
I-1-6-3. Système synergique .....	16
<b>I-2. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>16</b>
<b>I-2-1. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels</b>	<b>17</b>

I-2-1-1. Composés azotés .....	17
I-2-1-2. Composés oxygénés .....	27
I-2-1-3. Composés organophosphorés .....	31
<b>I-2-2. Les grandes classes d'agents extractants et de complexes .....</b>	<b>37</b>
I-2-2-1. Classification d'agents extractants .....	37
I-2-2-2. Classification de complexes .....	38
<b>I-2-3. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les acides</b>	<b>39</b>
<b>carboxyliques</b>	
I-2-3-1. Distribution de l'acide carboxylique entre les deux phases aqueuse et	39
organique	
I-2-3-2. Extraction par solvant d'ions métalliques par des acides carboxyliques	41
I-2-3-3. Conclusion .....	54
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>54</b>

## CHAPITRE II

### *ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II)*

#### *PAR L'ACIDE CAPRIQUE*

<b>II-1. INTRODUCTION .....</b>	<b>59</b>
<b>II-2. PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>59</b>
<b>II-2-1. Produits et solutions .....</b>	<b>59</b>
<b>II-2-2. Techniques et appareillages .....</b>	<b>60</b>
<b>II-2-3. Procédure analytique de l'extraction (Mode opératoire) .....</b>	<b>60</b>
<b>II-3. RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>61</b>
<b>II-3-1. Traitement mathématique d'équilibre d'extraction du cuivre(II) par</b>	<b>61</b>
<b>l'acide caprique</b>	
<b>II-3-2. Etude de l'extraction du cuivre(II) à faible concentration d'acide caprique</b>	<b>63</b>
II-3-2-1. Effet du pH .....	63
II-3-2-2. Degré de polymérisation du complexe métallique extrait .....	63
II-3-2-3. Nombre de molécules de ligand incorporées dans le complexe	64
métallique monomérique	
<b>II-3-3. Etude de l'extraction du cuivre(II) à forte concentration d'acide caprique</b>	<b>66</b>
II-3-3-1. Effet du pH sur ( $\log D - \log C_{\text{Cu,aq}}$ ) .....	66

II-3-3-2. Degré de polymérisation du complexe métallique extrait .....	66
II-3-3-3. Nombre de molécules de ligand incorporées dans le complexe métallique dimérique	68
<b>II-3-4. Etude de l'extraction du cuivre(II) à des concentrations moyennes d'acide caprique</b>	<b>70</b>
<b>II-3-5. Effet de la concentration d'acide caprique sur l'extraction du cuivre(II)</b>	<b>72</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>75</b>

## CHAPITRE III

### *ETUDE DE L'EXTRACTION DU COBALT(II)*

#### *PAR L'ACIDE CAPRIQUE*

<b>III-1. INTRODUCTION .....</b>	<b>77</b>
<b>III-2. PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>77</b>
<b>III-2-1. Produits et solutions .....</b>	<b>77</b>
<b>III-2-2. Techniques et appareillages .....</b>	<b>77</b>
<b>III-2-3. Procédure analytique de l'extraction (Mode opératoire) .....</b>	<b>78</b>
<b>III-3. RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>78</b>
<b>III-3-1. Traitement mathématique d'équilibre d'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique</b>	<b>78</b>
<b>III-3-2. Etude de l'extraction du cobalt(II) à faible concentration d'acide caprique</b>	<b>79</b>
III-3-2-1. Effet du pH .....	79
III-3-2-2. Degré de polymérisation du complexe métallique extrait .....	79
III-3-2-3. Nombre de molécules de ligand incorporées dans le complexe métallique monomérique	81
<b>III-3-3. Etude de l'extraction du cobalt(II) à forte concentration d'acide caprique</b>	<b>82</b>
III-3-3-1. Effet du pH sur ( $\log D - \log C_{Co,aq}$ ) .....	82
III-3-3-2. Degré de polymérisation du complexe métallique extrait .....	82
III-3-3-3. Nombre de molécules de ligand incorporées dans le complexe métallique dimérique	84
<b>III-3-4. Effet de la concentration d'acide caprique sur l'extraction du cobalt(II)</b>	<b>85</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>88</b>

**CHAPITRE IV**  
**ETUDE DE L'EXTRACTION DU NICKEL(II)**  
**PAR L'ACIDE CAPRIQUE**

<b>IV-1. INTRODUCTION</b> .....	90
<b>IV-2. PARTIE EXPERIMENTALE</b> .....	90
<b>IV-2-1. Produits et solutions</b> .....	90
<b>IV-2-2. Techniques et appareillages</b> .....	90
<b>IV-2-3. Procédure analytique de l'extraction (Mode opératoire)</b> .....	90
<b>IV-3. RESULTATS ET DISCUSSION</b> .....	91
<b>IV-3-1. Traitement mathématique d'équilibre d'extraction du nickel(II) par l'acide caprique</b>	91
<b>IV-3-2. Etude de l'extraction du nickel(II) à faible concentration d'acide caprique</b>	92
IV-3-2-1. Effet du pH .....	92
IV-3-2-2. Degré de polymérisation du complexe métallique extrait .....	93
IV-3-2-3. Nombre de molécules de ligand incorporées dans le complexe métallique monomérique	93
<b>IV-3-3. Etude de l'extraction du nickel(II) à forte concentration d'acide caprique</b>	95
IV-3-3-1. Effet du pH sur $(\log D - \log C_{Ni,aq})$ .....	95
IV-3-3-2. Degré de polymérisation du complexe métallique extrait .....	95
IV-3-3-3. Nombre de molécules de ligand incorporées dans le complexe métallique dimérique et monomérique	97
<b>IV-3-4. Effet de la concentration d'acide caprique sur l'extraction du nickel(II)</b>	99
<b>IV-3-5. Comparaison de l'extraction de caprates de nickel(II), de cobalt(II) et de cuivre(II)</b>	102
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	106

**CHAPITRE V*****ETUDE PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE ET INFRAROUGE******DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES EXTRAITS******DU CUIVRE(II), COBALT(II) ET NICKEL(II)***

<b>V-1. INTRODUCTION</b> .....	108
<b>V-2. TECHNIQUES GENERALE UTILISEES</b> .....	108
<b>V-2-1. UV-Visible</b> .....	108
<b>V-2-1. Infrarouge à transformée de Fourier</b> .....	109
<b>V-3. PARTIE EXPERIMENTALE</b> .....	110
<b>V-3-1. Produits et solutions</b> .....	110
<b>V-3-2. Techniques et appareillages</b> .....	110
<b>V-3-3. Mode opératoire (synthèse des complexes par voie extractive)</b> .....	110
<b>V-4. RESULTATS ET DISCUSSION</b> .....	111
<b>V-4-1. Caractérisation des complexes par l'UV-visible</b> .....	111
V-4-1-1. Introduction .....	111
V-4-1-2. Caractérisation de caprate du cuivre(II) .....	111
V-4-1-3. Caractérisation de caprate du cobalt(II) .....	113
V-4-1-4. Caractérisation de caprate du nickel(II) .....	114
<b>V-4-2. Caractérisation des complexes par l'infrarouge à transformée de Fourier</b> .....	115
V-4-2-1. Introduction .....	115
V-4-2-2. Caractérisation de l'acide caprique (ligand seul) .....	116
V-4-2-3. Caractérisation de caprate du cuivre(II) .....	118
V-4-2-4. Caractérisation de caprate du cobalt(II) .....	122
V-4-2-5. Caractérisation de caprate du nickel(II) .....	125
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	129
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b> .....	132

*LISTE DES FIGURES  
ET DES TABLEAUX*

## LISTE DES FIGURES

### *LES FIGURES DU CHAPITRE I*

Figure I-1: Schéma de la distribution en termes de différence de potentiels chimiques standards entre la phase aqueuse et organique	8
Figure I-2: Structure des acides carboxyliques dimériques dans les solvants non polaires	11
Figure I-3: Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime. Avec $R > R_1$ et R ou $R_1$ et un groupement hydroxyle	18
Figure I-4: Formule semi-développée de la LIX 63 .....	18
Figure I-5: Formule semi-développée de la LIX 84-I .....	20
Figure I-6: La formule semi-développée de la LIX 860 ou HDSO .....	20
Figure I-7: Isomères Syn et Anti de l'oxime .....	21
Figure I-8: Formule générale des quinolinols .....	23
Figure I-9: Formule développée générale des pyrazolones .....	23
Figure I-10: Structure des anilinesalicylidènes .....	25
Figure I-11: Acides organophosphorés oxygénés .....	32
Figure I-12: Formules développées du Cyanex 272, du Cyanex 301 et du Cyanex 302 ....	36
Figure I-13: Le traçage $\log D$ en fonction - $\log [H^+]$ pour l'extraction d'ions métalliques par l'acide décanoïque dans le benzène	43
Figure I-14: Le traçage $\log C_{M,org}$ en fonction de $(\log [(M^{n+})] - n \log [(H^+)])$ pour l'extraction d'ions métalliques par l'acide décanoïque dans le benzène	44

### *LES FIGURES DU CHAPITRE II*

Figure II-1: Influence du pH sur le coefficient de distribution à $[(HL)_2]_{org}$ constant .....	63
Figure II-2: Degré de polymérisation de caprate du cuivre(II) à faible concentration d'acide caprique	64
Figure II-3: Nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du cuivre (II) monomérique	65
Figure II-4: Structure de caprate du cuivre(II) monomérique extrait dans la phase organique	66
Figure II-5: Influence du pH sur $\log D - \log C_{Cu,aq}$ .....	67
Figure II-6: Degré de polymérisation de caprate du cuivre(II) à forte concentration d'acide caprique	67

Figure II-7: Nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du cuivre (II) dimérique	68
Figure II-8: Structures proposées de caprate du cuivre(II) dimérique extrait dans la phase organique	69
Figure II-9: Détermination du degré de polymérisation de caprate du cuivre(II) à $[C_{HL}] = 0.1-0.2M$	70
Figure II-10: Schéma de l'équilibre monomère-dimère du complexe extrait .....	71
Figure II-11: Extraction du cuivre(II) par l'acide caprique .....	73
Figure II-12: Le degré de polymérisation des complexes extraits du cuivre(II) .....	73

### ***LES FIGURES DU CHAPITRE III***

Figure III-1: Influence du pH sur le coefficient de distribution à $[(HL)_2]_{org}$ constant .....	80
Figure III-2: Degré de polymérisation de caprate du cobalt(II) à faible concentration d'acide caprique	80
Figure III-3: Nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du cobalt(II) monomérique	81
Figure III-4: Structure de caprate du cobalt(II) monomérique extrait dans la phase organique	82
Figure III-5: Influence du pH sur $\log D - \log C_{Co,aq}$ .....	83
Figure III-6: Degré de polymérisation de caprate du cobalt(II) à forte concentration d'acide caprique	83
Figure III-7: Nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du cobalt(II) dimérique	84
Figure III-8: Structure de caprate du cobalt(II) dimérique extrait dans la phase organique	85
Figure III-9: Extraction du cobalt(II) par l'acide caprique .....	86
Figure III-10: Le degré de polymérisation des complexes extraits du cobalt(II) .....	86



## LES FIGURES DU CHAPITRE IV

Figure IV-1: Influence du pH sur le coefficient de distribution à $[(HL)_2]_{org}$ constant .....	92
Figure IV-2: Degré de polymérisation de caprate du nickel(II) à faible concentration d'acide caprique	93
Figure IV-3: Nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du nickel(II) monomérique	94
Figure IV-4: Structure de caprate du nickel(II) monomérique extrait dans la phase organique	95
Figure IV-5: Influence du pH sur $\log D - \log C_{Ni,aq}$ .....	96
Figure IV-6: Degré de polymérisation de caprate du nickel(II) à forte concentration d'acide caprique	96
Figure IV-7: Nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du nickel(II) dimérique	97
Figure IV-8: Structure de caprates du nickel(II) extraits à forte concentration d'acide caprique	98
Figure IV-9: Extraction du nickel(II) par l'acide caprique .....	99
Figure IV-10: Le degré de polymérisation des complexes extraits du nickel(II) .....	100
Figure IV-11: Effet du pH sur l'extraction des ions métalliques de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) utilisant l'acide caprique à différentes concentrations	103
Figure IV-12: Représentation graphique avec barres pour l'ordre de sélectivité de l'acide caprique des trois métaux Cu(II), Co(II) et Ni(II)	105
Figure IV-13. Variation du $pH_{50\%}$ en fonction de la concentration en acide caprique. $C_{HL} = 0.01-0.08$ M	105

## LES FIGURES DU CHAPITRE V

Figure V-1: Spectre d'absorption UV-visible des complexes de caprate du cuivre(II) .....	112
Figure V-2: Spectre d'absorption UV-visible des complexes de caprate du cobalt(II) .....	113
Figure V-3: Spectre d'absorption UV-visible des complexes de caprate du nickel(II) .....	114
Figure V-4: Schéma de dimerisation de l'extractant dans les diluants apolaires .....	116
Figure V-5: Spectre d'absorption infrarouge de l'acide caprique .....	117
Figure V-6: Spectres infrarouge de ligand et leurs complexes du cuivre(II) à faible (a) et forte (b) concentrations en acide caprique	120

Figure V-7: Structure moléculaire de (a) caprate de cuivre(II) monomérique et (b) caprate de cuivre(II) dimérique	121
Figure V-8: Spectres infrarouge de ligand et leurs complexes du cobalt(II) à faible (a) et forte (b) concentrations en acide caprique	123
Figure V-9: Structure moléculaire de (a) caprate de cobalt(II) monomérique bidenté, (b) caprate de cobalt(II) monomérique monodenté et (c) caprate de cobalt(II) dimérique bidenté	125
Figure V-10: Spectres infrarouge de ligand et leurs complexes du nickel(II) à faible (a) et forte (b) concentrations en acide caprique	126
Figure V-11: Structure moléculaire de (a) caprate de nickel(II) monomérique à faible concentration en ligand, (b) caprate de nickel(II) dimérique et (c) monomérique à forte concentration en ligand	128

## LISTE DES TABLEAUX

### *LES TABLEAUX DU CHAPITRE I*

Tableau I-1: pH de demi-extraction de différents ions métalliques ( $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ ) par la HNPz ( $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ )	24
Tableau I-2: Valeurs de constantes d'extraction ( $K_{\text{ex}}$ ) de différents substituants d' SAN.	26
Tableau I-3: Valeurs de constantes d'extraction ( $K_{\text{ex}}$ ) à différents diluants .....	27
Tableau I-4: Valeurs de constants d'extraction ( $K_{\text{ex}}$ ) et la composition du complexe extrait dans différents solvants polaire et non polaire	35
Tableau I-5: Les constantes de distribution ( $K_D$ ) et de dimérisation ( $K_2$ ) de certains acides carboxyliques à $25^\circ \text{ C}$	40
Tableau I-6: Extraction des ions métalliques par les acides carboxyliques .....	46
Tableau I-7: Stœchiométrie des espèces extraites à différents solvants .....	53

### *LES TABLEAUX DU CHAPITRE II*

Tableau II-1: Valeurs de $\log K_{\text{ex}}$ pour l'extraction de cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide caprique et à $25^\circ \text{ C}$	74
--	----

### ***LES TABLEAUX DU CHAPITRE III***

Tableau III-1: Valeurs de  $\log K_{\text{ex}}$  pour l'extraction de cobalt(II) en milieu sulfate par l'acide caprique et à 25°C 87

### ***LES TABLEAUX DU CHAPITRE IV***

Tableau IV-1: Valeurs de  $\log K_{\text{ex}}$  pour l'extraction de nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique et à 25°C 101

Tableau IV-2: Comparaison des stœchiométries, des équilibres d'extraction et des constantes d'extraction de caprates du nickel(II), du cuivre(II) et du cobalt(II) 102

Tableau IV-3: Les valeurs de  $\text{pH}_{50\%}$  pour l'extraction des trois métaux avec l'acide caprique 104

### ***LES TABLEAUX DU CHAPITRE V***

Tableau V-1: Valeurs de  $\Delta\nu$  de différents modes de coordination des ions acétates d'après Nakamoto 63 115

Tableau V-2: Les bandes d'absorption caractéristiques en infrarouge pour l'acide caprique et les acides carboxyliques ( $\text{cm}^{-1}$ ) 117

Tableau V-3: Les bandes d'absorption des principales vibrations pour les complexes de caprate du cuivre(II) 119

Tableau V-4: Les bandes d'absorption des principales vibrations pour les complexes de caprate du cobalt(II) 122

Tableau V-5: Les bandes d'absorption des principales vibrations pour les complexes de caprate du nickel(II) 127

# *INTRODUCTION GENERALE*

L'extraction liquide-liquide connue sous le terme d'extraction par solvant, est parmi les procédés physico-chimiques qui ont connu un développement considérable, en comparaison à d'autres méthodes de séparation.

Elle représente l'une des techniques prometteuses pour séparer, concentrer et récupérer les ions métalliques à partir de solutions aqueuses en raison de sa simplicité, rapidité et applicabilité à diverses gammes de concentration et de pureté des produits [1]. Elle est également considérée comme étant l'une des méthodes la plus puissante pour des applications hydrométallurgiques [2], environnementales [3–4] et analytiques [5].

Cette technique est dominée par l'extraction par chélation ou la formation de complexe. Elle a reçu une attention maximale en raison d'un éventail de réactifs disponibles aux fins de séparation dans l'extraction par solvant pendant une longue période.

Pour cela, différents types d'extractants organiques, dotés d'un fort pouvoir de coordination par rapport aux ions métalliques, ont été utilisés. Parmi ces extractants, nous trouvons les acides carboxyliques qui ont été utilisés, de façon significative, dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la séparation, la purification et la récupération d'un certains nombres de métaux.

Le développement de ce procédé est de plus en plus sophistiqué, grâce à l'optimisation de plusieurs paramètres qui la régissent tel que le pH, le diluant, le milieu aqueux, la concentration et la structure de l'extractant. Récemment, les recherches ne sont pas seulement intéressées par le développement de nouveaux réactifs pour des métaux spécifiques, mais aussi par la détermination de la composition et la structure moléculaire des complexes extraits, les mécanismes d'extraction ainsi que les caractéristiques de transfert de masse [6–8].

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique. Le but consiste à déterminer et optimiser les principaux paramètres d'extraction de ces métaux en faisant varier le pH et la concentration de l'extractant.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à l'étude de la structure et la nature des complexes extraits dans la phase organique dans une large gamme de concentration en acide caprique allant de 0.005 jusqu'à 2 M.

Afin de bien cerner le phénomène de dimérisation, la géométrie et le type de coordination de ces complexes organométalliques extraits, nous avons utilisé, respectivement, la méthode graphique des pentes, la spectroscopie UV-visible et infrarouge.

Le travail réalisé, comprend dans un premier temps une introduction puis dans un deuxième mouvement, nous étudierons les cinq chapitres suivants :

Le premier chapitre concerne les généralités et les éléments bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par différents extractants usuels et les acides carboxyliques en particulier.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide caprique en fonction du pH et de la concentration de l'extractant.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation des résultats obtenus lors de l'étude de l'extraction du cobalt(II) en milieu sulfate par l'acide caprique en variant les mêmes paramètres.

Le quatrième chapitre traite l'étude de l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique en fonction des même paramètres ainsi qu'une étude comparative de l'extraction de caprates du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II).

Enfin, le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'étude par spectroscopie UV-visible et infrarouge des complexes organométalliques extraits du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide caprique, avec différentes concentrations de ce dernier.

Afin de conclure notre étude, nous vous proposons une conclusion générale, qui récapitulera les principaux résultats issus de ce travail.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] D. F. Peppard, *Inorg. Chem. Radiochem.*, 9, 1 (1966).
- [2] D. S. Flett, *Chem. Eng. (London)*, 370, 321 (1981).
- [3] L. Cecille, M. Casarci, L. Pietrelli, *New Separation Chemistry Techniques for Radioactive Waste and Other Specific Applications*, London, Elsevier Applied Science (1991).
- [4] G. Kyuchoukov, D. Hadjiev, L. Boyadzhiev, *Chem. Eng. Commun.*, 17, 219 (1982).
- [5] J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczynski, *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*, Chichester, John Wiley (1982).
- [6] P. R. Danesi, R. Chiarizia, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf. ISEC 77, CIM Special*, 21, 219 (1979).
- [7] J. A. Golding, V. M. Saleh, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf. ISEC 80, University of Liege, Belgium, vol. 1, Mass Transfer*, 80 (1981).
- [8] R. J. Whewell, M. A. Hughes, C. Hanson, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf. ISEC 77, CIM Special*, 21, 185 (1979).

# *CHAPITRE I*

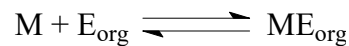
## *GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX*



## I-1. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

### I-1-1. Introduction

L'extraction liquide-liquide, encore appelée extraction par solvant, consiste en un transfert de matière entre deux phases liquides non ou partiellement miscibles. L'une de ces phases peut être une solution aqueuse et l'autre une solution organique contenant un ou plusieurs extractant(s) (E) et un diluant. Le soluté (M) à extraire de la phase aqueuse, par exemple, se partage alors entre les deux phases suivant l'équilibre :



Le pouvoir d'extraction peut être caractérisé par le coefficient de distribution D, exprimé dans les solutions très diluées par le rapport des concentrations :

$$D_M = \frac{[ME]_{\text{org}}}{[M]} \quad (\text{I-1})$$

[M] : concentration du soluté M dans la phase aqueuse à l'équilibre.

[ME]<sub>org</sub> : concentration de l'espèce ME dans la phase organique à l'équilibre.

Dans les solutions concentrées, les concentrations sont remplacées par les activités (exemple :  $a_M = [M] \gamma_M$ ,  $a_M$  : l'activité du soluté M et  $\gamma_M$  : le coefficient d'activité correspondant).

Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ( $D < 1$ ). Une forte extraction correspond, quant à elle, à un coefficient de distribution élevé ( $D \gg 1$ ).

Dans la pratique, pour caractériser un équilibre de partage, et évaluer le degré d'extraction, on utilise le coefficient de distribution D qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément M (sous toutes ses formes) dans chaque phase. D est défini par le rapport de sa concentration en phase organique à sa concentration en phase aqueuse à l'équilibre.

$$D_M = \frac{\sum [M]_{\text{org}}}{\sum [M]} \quad (\text{II-2})$$

$[M]_{org}$  : désigne la concentration de M dans la phase organique.

$[M]$  : désigne la concentration de M dans la phase aqueuse.

Si l'on favorise le passage du soluté de la phase aqueuse à la phase organique, on dit que l'on réalise une "extraction", dans le cas inverse on parle de "désextraction".

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages; c'est une méthode dont la mise en œuvre est relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé, tant pour l'isolement de quantités importantes de substance que pour des traces infimes [1].

### I-1-2. Principe de base de l'extraction liquide-liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur la distribution d'une espèce métallique M entre les deux phases aqueuse et organique non miscibles.

Les potentiels chimiques des espèces métalliques M dans les deux phases organique et aqueuse sont représentés par :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (I-3)$$

$$\mu_{org} = \mu_{org}^\circ + RT \ln a_{org} \quad (I-4)$$

$\mu$ ,  $\mu_{org}$  : respectivement les potentiels chimiques de M dans les phases aqueuse et organique.  
 $a$  : activité chimique de M.

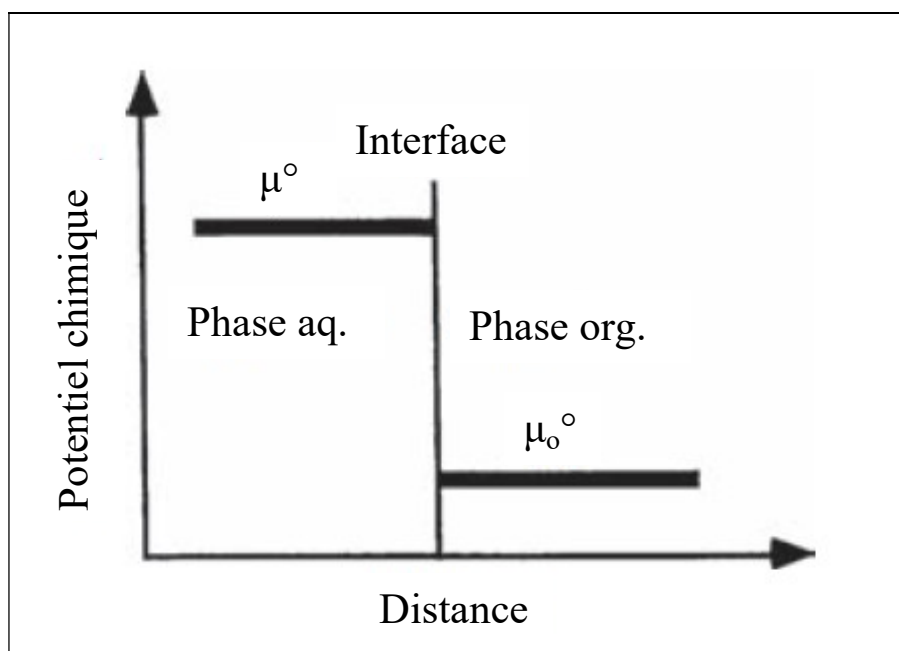
Lorsque l'équilibre de distribution est atteint, les potentiels chimiques de l'espèce M dans les deux phases sont égaux,  $\mu = \mu_{org}$ , et la relation suivante est calculée comme suit :

$$\frac{a_{org}}{a} = \exp\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right) = P \quad (I-5)$$

$\Delta\mu^0$  : enthalpie libre standard de Gibbs de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

$P$  : la constante de distribution ou le coefficient de partage.

Une présentation schématique de la relation entre  $\mu_{org}$  et  $\mu$  est illustrée dans la figure I-1, (voir l'équation I-5) :



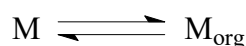
**Figure I-1** : Schéma de la distribution en termes de différence de potentiels chimiques standards entre la phase aqueuse et organique [2].

### I-1-3. Paramètres de l'extraction

#### I-1-3-1. Expression du partage

Généralement, une solution peut contenir plusieurs solutés. La présence de chacun d'entre eux peut influencer sur l'extraction des autres. Par souci de clarté, nous n'envisagerons ici qu'une seule espèce extractible M.

Nous supposons dans un premier temps, un partage par simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple) selon [3] :



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique K :

$$K = \frac{a_{M_{org}}}{a_M} \quad (I-6)$$

avec :

$a_M$  et  $a_{M_{org}}$  : respectivement les activités de M dans les phases aqueuse et organique.

On définit les activités dans l'échelle des molarités. L'expression de l'activité de M devient alors :

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_0} \quad (\text{I-7})$$

avec :

$\gamma_M$  : coefficient d'activité de M.

$[M]$  : concentration molaire de M.

$C_0$  : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.l<sup>-1</sup>.

L'expression (I-6) devient alors :

$$K = \frac{[M_{org}] \gamma_{M_{org}}}{[M] \gamma_M} \quad (\text{I-8})$$

Trois cas peuvent se présenter :

- 1) Les solutions sont très diluées; concentrations très inférieures à 1 mol.l<sup>-1</sup>, on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (\text{I-9})$$

- 2) La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants. L'expression de la constante d'équilibre devient :

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]} \cdot cte \quad (\text{I-10})$$

On définit dans ce cas une constante apparente K' (sans unité) qui s'écrit :

$$K' = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (\text{I-11})$$

- 3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'équation (I-8).

### I-1-3-2. Efficacité d'une extraction

L'extraction liquide-liquide peut être exprimée par son efficacité ou le taux du métal extrait :

$$E\% = 100 \cdot \frac{C_{org} V_{org}}{C_{org} V_{org} + CV} = 100 \frac{D}{D + \left( \frac{V}{V_{org}} \right)} \quad (\text{I-12})$$

Quand les volumes des deux phases sont égaux ( $V=V_{org}$ ) :

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

Deux types de facteurs influencent sur le pourcentage d'extraction :

- Facteur chimique : modifiant les équilibres de distribution, donc modifiant les valeurs des coefficients de distribution  $D$ .
- Facteur physique : le rapport  $\frac{V}{V_{org}}$  des volumes des deux phases mises en contact.

### I-1-3-3. Facteur de séparation

Le facteur de séparation  $\alpha_{MN}$  de deux éléments M et N défini comme étant le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (\text{I-14})$$

$D_M$  : coefficient de distribution de l'espèce M.

$D_N$  : coefficient de distribution de l'espèce N.

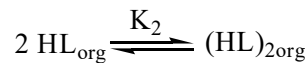
Le facteur de séparation  $\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N}$  de deux cations métalliques  $M^{m+}$  et  $N^{n+}$  obéit à la relation :

$$\text{Log} \alpha_{MN} = \text{Log} \frac{D_M}{D_N} = \text{Log} \frac{K_M}{K_N} + (m-n)pH + (m-n)\text{Log}[(HL)_{org}] \quad (\text{I-15})$$

Ce facteur indique que la sélectivité de séparation augmente avec le pH et la molarité de l'extractant si  $m$  diffère de  $n$ . Par contre, pour deux métaux de même valence ( $m = n$ ), le facteur de séparation ne dépend essentiellement que de la différence des constantes  $K$  d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait.

#### I-1-3-4. Constante de dimérisation de l'extractant

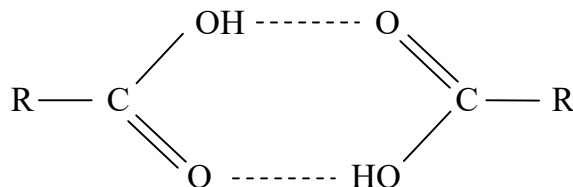
Certaines molécules extractantes peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre [4] :



La constante de dimérisation  $K_2$  est exprimée par la relation suivante :

$$K_2 = \frac{[(\text{HL})_{2org}]}{[(\text{HL})_{org}]^2} \quad (\text{I-16})$$

Les acides carboxyliques et les acides organophosphorés par exemple peuvent subir une dimérisation par formation des liaisons d'hydrogènes.



**Figure I-2 :** Structure des acides carboxyliques dimériques dans les solvants non polaires.

### I-1-4. Mécanisme d'extraction

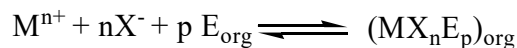
Suivant la nature chimique de l'extractant et de la composition de la phase aqueuse. Les phénomènes d'extraction peuvent être classés en quatre catégories essentielles [5] :

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

#### I-1-4-1. Extraction par solvation

L'extractant agit par son pouvoir donneur. Il s'agit d'une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métallique neutres dans la phase aqueuse.

L'espèce extraite se trouve solvatée sous une forme moléculaire électriquement neutre. Dans le cas d'extractant E, d'un cation métallique  $M^{n+}$  et d'un anion  $X^-$ , l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



dont la constante est :

$$K_{ex} = \frac{[(MX_nE_p)_{org}]}{[M^{n+}][X^-]^n[E_{org}]^p} \quad (I-17)$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D = \frac{[(MX_nE_p)_{org}]}{[M^{n+}]} = K [X^-]^n [E_{org}]^p \quad (I-18)$$

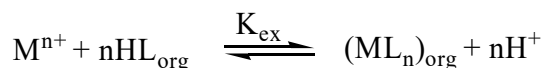
donc :

$$\text{Log}D = \text{Log}K + n \text{Log}[X^-] + p \text{Log}[E_{org}] \quad (I-19)$$

L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre.

### I-1-4-2. Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides carboxyliques et des acides phosphoriques. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse. Cette réaction est régie par l'équilibre suivant :



de constante d'équilibre :

$$K_{ex} = \frac{[(ML_n)_{org}][H^+]^n}{[M^{n+}][(HL)_{org}]^n} \quad (I-20)$$

et de coefficient de distribution :

$$D = \frac{[(ML_n)_{org}]}{[M^{n+}]} \quad (I-21)$$

d'où la relation :

$$\text{Log}D = \text{Log}K_{ex} + n \text{pH} + n \text{Log}[(HL)_{org}] \quad (I-22)$$

L'étude des courbes  $\text{Log}D = f(\text{pH})$  et  $\text{Log}D = f(\text{Log}[(HL)_{org}])$  nous renseigne sur le nombre de protons échangés et par conséquent sur la stœchiométrie du complexe extrait.

L'extraction est favorisée par un pH élevé tandis que la desextraction s'effectue avec des solutions suffisamment acides.

### I-1-4-3. Extraction par chélation

La molécule extractante se comporte ici à la fois comme échangeur de cation et comme solvant, elle possède donc une fonction acide et un groupement donneur.

L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique, ce qui neutralise ses charges. Le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination. La formation du complexe crée ainsi un cycle qui sera d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six liaisons.

L'extraction sera particulièrement facilitée si la charge et la coordinence du métal sont simultanément neutralisées et saturées.

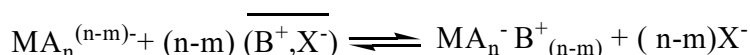


#### I-1-4-4. Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. Ce type d'extraction est régi par l'équilibre :



Les espèces anioniques formées ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé par l'anion métallique. L'équilibre d'extraction s'écrit :



#### I-1-5. Les diluants et leur rôle

Généralement, on emploie les solvants appelés aussi diluants, pour solubiliser et diluer les extractants. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces extractants à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions. Cependant, ces solvants choisis doivent être dotés d'une haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.

Parmi les caractéristiques généralement souhaitables d'un diluant, on peut citer :

- Le bon pouvoir solvatant vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits.
- La densité éloignée de celle de la phase aqueuse.
- La faible viscosité.
- La tension interfaciale avec l'eau suffisamment élevée pour faciliter la décantation.
- La faible volatilité.
- Le point éclair élevé.

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés. Le diluant est alors non seulement utilisé comme porteur de l'extractant et de complexe organométallique extrait, mais participe aussi au processus d'extraction.

Des interactions de type soluté-solvant peuvent avoir lieu. Selon le type d'interaction on peut voir :

- Une interaction avec la molécule extractante, ce qui affecte l'activité de l'extractant et change la performance de l'extraction de l'extractant.
- Une interaction avec le complexe organométallique extrait, ce qui peut changer la composition du complexe par la coordination et/ou la substitution du diluant.

## I-1-6. Phénomène de synergie et antagonisme

### I-1-6-1. Définition

On parle de synergisme lorsque le rendement observé avec le mélange d'extractant est supérieur à la somme des pouvoirs extractifs des deux extractants pris séparément. La synergie est donc, l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal, et l'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme.

Un coefficient de synergisme a été défini par Taube et coll [6] :

$$SC = \text{Log} \frac{D_{12}}{D_1 + D_2} \quad (\text{I-23})$$

avec :

$D_1$  : coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 1.

$D_2$  : coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 2.

$D_{12}$  : coefficient de distribution de l'espèce extraite par le mélange d'extractants 1 et 2.

SC : représente l'écart à l'additivité du phénomène d'extraction.

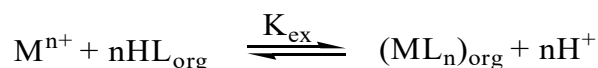
lorsque :

- $SC > 0$  : on a un synergisme positif.
- $SC < 0$  : on a un antagonisme (synergisme négatif).
- $SC = 0$  : pas de synergisme ou synergie nulle.

### I-1-6-2. Equilibre synergique

Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans tel système sont les suivants :

- L'équilibre d'extraction de M par HL seul :



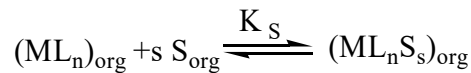
$K_{\text{ex}}$  : constante d'équilibre d'extraction.

- L'équilibre d'extraction de M par le mélange (HL+ S) :



$K_{exS}$  : constante d'équilibre d'extraction synergique.

- De ces deux équilibres déroule l'équilibre synergique suivant :



$K_S$  : constante de synergie.

### I-1-6-3. Système synergique

Cette classification est pour tous les systèmes synergiques par association de deux extractants [7] :

- Extractant échangeur de cations/ Extractant neutre.
- Extractant échangeur de cations/ Extractant échangeur d'anion.
- Extractant échangeur d'anion/ Extractant solvatant.
- Deux extractants échangeurs de cations.
- Deux extractants neutres.
- Deux extractants échangeurs d'anions.

## I-2. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

De nombreuses études ont été effectuées pour développer l'efficacité de la technique d'extraction liquide-liquide des métaux. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques pour cela, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. La littérature notamment prolixe dans ce domaine comporte d'innombrables publications de mises au point et d'ouvrages. Pour cette raison, nous citerons dans ce chapitre introductif les ouvrages anciens et récents et ceux qui semble à nos travaux.

### **I-2-1. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels**

Le choix de l'extractant est un élément clé du procédé d'extraction : il se doit d'extraire bien (aspect thermodynamique) et vite (aspect cinétique) et d'être éventuellement sélectif vis-à-vis du soluté (cas autrement fréquent d'un mélange de solutés). Ces propriétés doivent être satisfaites quelles que soient la nature et la composition des solutions aqueuses traitées.

Une recherche bibliographique exhaustive a permis de sélectionner une famille d'extractants particulièrement prometteuse. Dans tous les cas, on peut toujours différencier les extractants en fonction du type de groupements mis en jeu dans la liaison avec le métal. Ainsi, selon la nature de l'atome mis en jeu dans la liaison métal-extractant (atome d'azote, d'oxygène ou un autre type d'atome donneur), la liaison sera plus ou moins forte, plus ou moins stable. Ceci aura alors une influence sur l'extraction. Cependant, d'autres paramètres influencent sur l'extraction, nous verrons que la structure générale de l'extractant est aussi très importante. Nous nous sommes donc efforcés de recenser ici les composés susceptibles de convenir. Nous les avons différenciés en fonction de leur(s) groupement(s) fonctionnel(s) et réactionnel(s).

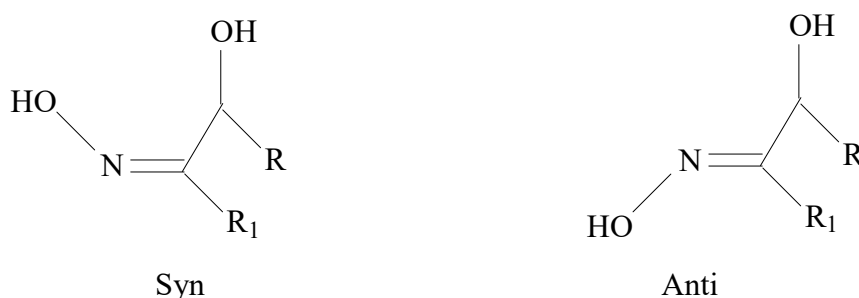
#### **I-2-1-1. Composés azotés**

Dans cette catégorie sont regroupées toutes les espèces contenant au moins un atome d'azote au niveau du site réactionnel de l'extractant. Lorsque l'extraction de l'ion métallique est réalisée par formation de liaison N-métal, l'extractant agit généralement en tant que solvant. Cela est dû au pKa relativement élevé des systèmes azotés. Cependant, d'autres atomes donneurs présents dans la molécule, tels que l'oxygène ou le soufre, sont susceptibles d'induire également une liaison avec le métal à extraire. Dans ce groupe, on trouve essentiellement les hydroxyoximes, les acides hydroxamiques, les oximes, les quinolinols, les pyrazols et les bases de Schiff [3].

- **Extraction par des hydroxyoximes**

Les hydroxyoximes ont la particularité de regrouper en leur sein une partie oximique et une partie alcoolique, leur conférant à la fois la possibilité d'agir en tant qu'agent chélatant (liaison O-métal) et solvant (liaison O-métal et N-métal). De par leur structure, les

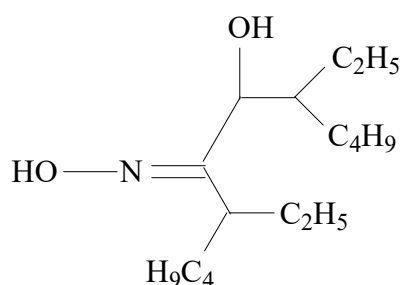
hydroxyoximes sont susceptibles de former des agrégations dans des solvants généralement peu polaires. Elles peuvent exister sous la forme de deux isomères syn et anti [3] :



**Figure I-3** : Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime.  
Avec  $R > R_1$  et R ou  $R_1$  et un groupement hydroxyle.

### LIX 63

La figure I-4, présente la formule semi-développée de la LIX 63 :



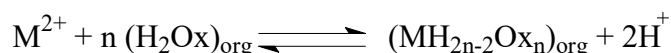
**Figure I-4** : Formule semi-développée de la LIX 63.

Sato et coll. [8] ont étudié l'extraction du nickel ( $0,16 \text{ mol.l}^{-1}$ ) dans une solution d'acide chlorhydrique contenant aussi du cuivre et du cobalt par cette  $\alpha$ -hydroxyoxime ( $0,32 \text{ mol.l}^{-1}$ ) dans le kérosène.

Pour le nickel(II), le cuivre(II) et le cobalt(II), l'extraction est maximale pour un pH de 5 environ. Le cuivre est mieux extrait que le nickel, lui-même mieux extrait que le cobalt ( $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$ ). L'équilibre est atteint en 2 heures pour le nickel et 20 minutes pour le cuivre et le cobalt. Le coefficient de distribution des métaux covalents Cu, Ni, Co, augmente lorsque la concentration de l'acide hydrochlorique augmente, cela jusqu'à des concentrations de 4 à 5  $\text{mol.l}^{-1}$ . Cela suggère que la concentration des ions chlorure est l'un des facteurs contrôlant l'extraction en milieu très acide. Les auteurs ont alors établi différents mécanismes selon l'acidité faible ou forte de la phase aqueuse :

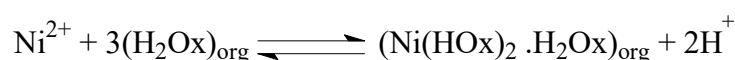
1) Solution faiblement acide ( $pH > 1$ )

L'extraction est attribuée à un mécanisme de chélation similaire à un échange cationique, où  $H_2Ox$  représente l'hydroxyoxime :



La stœchiométrie des complexes extraits est respectivement, pour le cobalt, le nickel et le cuivre :  $Co(AUx)_2$ ,  $Ni(HOx)_2.H_2Ox$ ,  $Cu(HOx)_2$ .

Le mécanisme d'extraction du nickel(II) est donc le suivant :

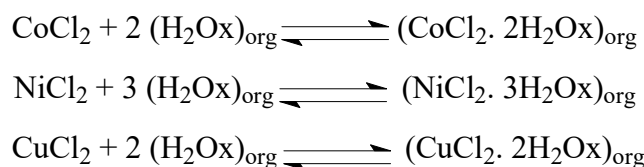


dans ce cas, la concentration des ions chlorure n'influe pas sur l'extraction.

2) Solution acide ( $pH < 1$ )

Pour une concentration de l'extractant fixée ( $0,32 \text{ mol.l}^{-1}$ ), le rapport de concentration métal/chlorure en phase organique tend vers  $\frac{1}{2}$ . Il y a donc coextraction d'ions chlorure.

L'extraction des métaux divalents de la phase aqueuse pour  $[HCl] > 1 \text{ mol.l}^{-1}$  suit les mécanismes ci-dessous :

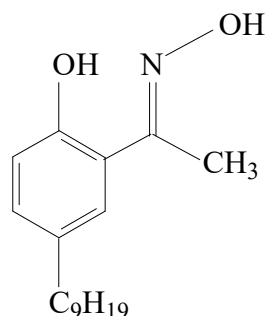


L'analyse IR des complexes extraits ( $[LIX\ 63] = 0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $[Cl^-] = 2$  et  $9 \text{ mol.l}^{-1}$ ) pour tous les métaux, suggère que les espèces formées en phase organique possèdent une structure dans laquelle un groupement oxime est coordonné au métal par un atome d'oxygène et d'azote. Le complexe du cuivre a une structure plane carrée. Le nickel ( $[Cl^-] = 2 \text{ mol.l}^{-1}$  et  $[LIX\ 63] = 0,32 \text{ mol.l}^{-1}$  dans le kérosène) quant à lui, a une symétrie octaédrique. Enfin, le cobalt est à la fois présent sous les formes octaédriques ( $[Cl^-] = 4 \text{ mol.l}^{-1}$  et  $[LIX\ 63] = 0,6 \text{ mol.l}^{-1}$ ) et tétraédrique ( $[Cl^-] = 8 \text{ mol.l}^{-1}$ ).

Bien que la LIX 63 permette l'extraction du nickel(II) d'un milieu relativement acide, l'extraction est beaucoup trop lente. De plus, elle ne permet aucune séparation du cobalt, du nickel et du cuivre.

**LIX 84-I**

La formule semi-développée de la LIX 84-I est représentée dans la figure I-5 :

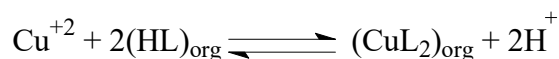


**Figure I-5** : Formule semi-développée de la LIX 84-I.

Il est tout d'abord important de noter que la 2-hydroxy-5-t-nonyl acétophénone oxime (LIX 84) forme des dimères dans des solvants non polaires tel que le tétradécane.

Parija et coll. [9] ont trouvé qu'en milieu sulfate d'ammonium ( $23,6 \text{ kg.m}^{-3}$ ), le nickel(II) ( $20,5 \text{ kg.m}^{-3}$ ) pouvait être extrait par la LIX 84-I (40 % en vol.) dans le kérosène, cela pour des pH neutres ou basiques ( $\text{pH}_{1/2} = 7,3$ ). Le complexe formé n'est pas très stable, ce qui facilite la dés extraction.

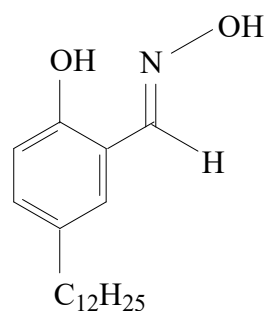
En milieu acide, Bogacki et coll. [10] ont montré que le cuivre était extrait suivant la réaction suivante :



La LIX 84-I est un bon extractant du nickel(II) mais présente le gros inconvénient d'extraire uniquement à partir de milieux basiques.

**LIX 860**

La formule semi-développée de la LIX 860 ou encore dodécylsalicylaldoxime est représentée dans la figure I-6 :



**Figure I-6** : La formule semi-développée de la LIX 860 ou HDSO.

Chen et coll. [11] ont montré que l'extraction du nickel(II) par la LIX 860 (0,02 mol.l<sup>-1</sup>) dans l'hexane s'effectue à des pH supérieurs à 5, suivant la réaction :



Comme dans le cas de la LIX 84-I, le pH d'extraction relativement élevé limite l'utilisation de cet extractant aux milieux basiques. La LIX 860 n'est donc pas viable pour les milieux acides.

### P50

La P50 est une hydroxyoxime dont la substance active est la 5-nonylsalicylaldoxime. Watarai et coll [12] ont étudié l'extraction du nickel(II) d'une solution aqueuse d'acétate de potassium (pH=4,75), à l'aide de cette hydroxyoxime diluée dans l'heptane.

Après la dissociation de l'extractant :  $(\text{HL})_{\text{org}} \leftrightarrow \text{L}^- + \text{H}^+$ , le mécanisme cinétique fait intervenir une réaction interfaciale :  $\text{Ni}^{2+} + \text{L}_i^- \leftrightarrow \text{NiL}_i^+$ . Puis le nickel(II) est extrait en phase organique sous la forme  $\text{NiL}_2$ . Le facteur principal gouvernant le taux d'extraction est l'adsorption à l'interface de la forme neutre de l'extractant.

L'extraction est alors contrôlée par un mécanisme en phase organique. Cependant, pour 10 % de P50 et une concentration de 0,08 mol.l<sup>-1</sup> de nickel(II), le pH d'extraction est très supérieur à 4. Ceci rend inutilisable cet extractant en milieu acide.

- **Extraction par des oximes**

Les oximes (aldoximes et cétooximes), composés de type  $\text{R}(\text{H})\text{C}=\text{NOH}$ , peuvent exister sous deux formes : les isomère syn et anti (figure I-7).



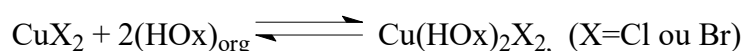
**Figure I-7** : Isomères Syn et Anti de l'oxime.



A l'état solide, l'aldoxime est généralement sous forme anti. Après dissolution dans un solvant organique, elle subit une syn-isomérisation. Or seul l'isomère anti est actif lors de l'extraction de métaux non ferreux. En effet, pour des raisons d'encombrement stérique entre le groupement hydroxyle et alkyl, l'isomère syn est inactif [3].

Afin d'obtenir des informations sur l'isomère responsable de l'extraction des métaux, Bezrukova et coll. [13] ont utilisé l'analyse par RMN. Cependant, cette étude est impossible lors de l'extraction du nickel(II), du cuivre(II) et du cobalt(II) par une aldoxime. En effet, ces métaux sont paramagnétiques lorsqu'ils sont complexés par ce composé en milieu chlorhydrique.

Inoue et coll. [14] ont étudié l'extraction de différents métaux et particulièrement du cuivre(II) en milieu chlorure ou bromure par la 2-éthylhexanal oxime (EHO). Cette dernière permet d'extraire ce métal d'un milieu acide ( $[HCl] > 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ ). Cependant la cinétique de cette extraction est relativement lente puisqu'il faut entre 2 et 6 heures pour atteindre l'équilibre.



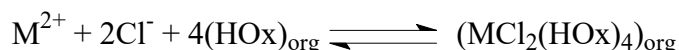
où : HOx représente l'oxime.

Ce milieu fortement acide permet aussi d'extraire le nickel, mais dans des proportions moindres. De plus, il est nécessaire que la concentration de l'acide soit supérieure à 1,5 M.

Une séparation cuivre(II)-nickel(II) est alors envisageable puisque, pour une concentration de  $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$  d'acide, on extrait 50 % du cuivre et 0 % du nickel(II).

L'augmentation de l'acidité implique une augmentation de la concentration des ions halogénés et favorise ainsi l'extraction. Toutefois pour de très fortes concentrations d'acide, le pourcentage d'extraction chute fortement et cela, quel que soit le métal. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'apparition de complexes non extractibles du type :  $\text{CuCl}^{3-}$  et  $\text{CuCl}_4^{2-}$ .

Pour leur part, Bezrukova et coll. [15,13], ont montré qu'en milieu chlorhydrique les complexes  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{CoCl}_2$  étaient extraits par l'heptanal oxime, la nonal oxime, la 2-méthyldecal oxime et la decyl oxime dans le toluène, suivant la réaction :

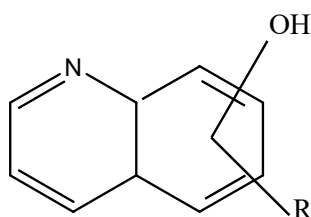


La cinétique de cette réaction est relativement lente, puisque le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est supérieur à une heure. D'autres auteurs confirment ce mécanisme réactionnel général.

La différence des résultats concernant la stœchiométrie du complexe extrait entre Inoue [14] ( $\text{Cu}(\text{Hoxime})_2\text{X}_2$ ) et Bezrukova ( $\text{MCl}_2(\text{HOx})_4$ ) [15] provient sûrement du fait qu'Inoue n'a pas tenu compte de la possibilité d'agrégation de l'oxime et en particulier de la formation de dimères et trimères.

- **Extraction par des quinolinols**

Les quinolinols sont des composés azotés dont la formule générale est illustrée dans la figure I-8 :



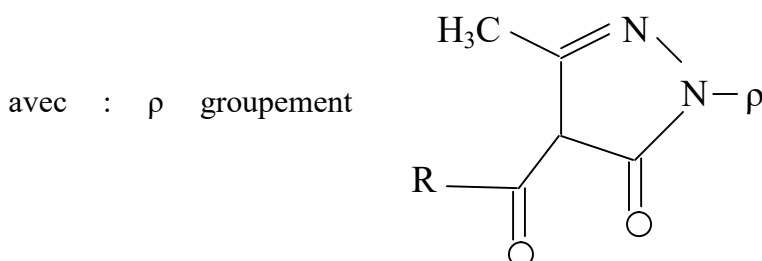
**Figure I-8 :** Formule générale des quinolinols.

Yucki et coll. [16] ont quant à eux étudié l'extraction du nickel(II) avec la 2-méthyl-8-quinolinol (Hmq) dans le chloroforme à l'aide de méthodes radiochimiques. L'extraction du nickel(II) ( $2 \times 10^{-5}$  -  $4 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>) par cet extractant ( $7.5 \times 10^{-3}$  à  $4.8 \times 10^{-1}$  mol.l<sup>-1</sup>) en milieu sulfate est réalisée à des pH compris entre 4,5 et 9.

Tondre et coll. [17] ont montré que l'extraction du nickel(II) par la 8-hydroxyquinoline (ou Kelex 100) est réalisée, suivant la composition de la phase aqueuse, dans une échelle de pH comprise entre 7.2 et 10. Le complexe extrait est du type  $\text{NiK}_2$  (K étant le Kelex 100).

- **Extraction par des pyrazolones**

Mickler et coll. [18] se sont intéressés à l'extraction de métaux tels que le nickel(II) par la 4-acyl-5-pyrazolone, dont la formule développée générale est :



**Figure I-9 :** Formule développée générale des pyrazolones.

Lorsque la concentration des ions métalliques varie de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  mol.l<sup>-1</sup> pour une concentration de l'extractant de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  mol.l<sup>-1</sup> dans le kérosène, les auteurs trouvent pour le nickel(II) un pH de demi-extraction de 6.70, lorsque l'extractant est la 4-stearoyl-pyrazol-5-one ou la 4-2-ethylhexanoyl-pyrazol-5-one.

Mickler et coll. [18] ont également montré que les pyrazolones pouvaient extraire quantitativement le cuivre(II), le zinc(II) et le cadmium(II) dans des milieux plus acides que les β-dicétones.

Plus, ils ont constaté que la longueur des chaînes alkyls greffés avaient une influence sur l'extraction. Le meilleur résultat est obtenu pour un nombre moyen d'atomes de carbone sur le substituant, de l'ordre de 6 à 8.

La composition de la phase aqueuse a également de l'influence. Ainsi le milieu chlorure est le milieu le plus favorable pour l'extraction du cuivre, au regard des milieux ammoniacque, tartrate et cyanhydrique, où l'extraction évolue dans le sens : cyanure < tartrate < ammoniacque < chlorure.

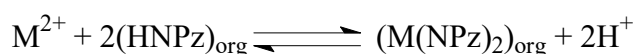
Ogwuegbu et coll. [19] se sont intéressés à l'extraction du nickel(II), du cobalt(II) et du fer(III) ( $0,02$  mol.l<sup>-1</sup>) par la 1-phenyl-3-methyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) utilisé à  $0,02$  mol.l<sup>-1</sup>, dans le chloroforme ou dans un mélange de 80 % de chloroforme et 20% d'alcool benzylique.

L'extraction est effectuée en milieu sulfate dans une cellule agitée mécaniquement durant 1 heure. Les pH de demi-extraction obtenus par les auteurs, sont présentés dans le tableau I-1.

**Tableau I-1 :** pH de demi-extraction de différents ions métalliques ( $0,02$  mol.l<sup>-1</sup>) par la HNPz ( $0,02$  mol.l<sup>-1</sup>).

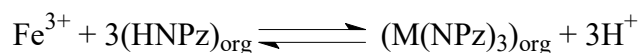
	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(III)
pH <sub>1/2</sub>	3.1	4.0	1.9	1.8

La réaction générale d'extraction est la suivante :



avec : M : Ni(II), Co(II) et Cu(II).

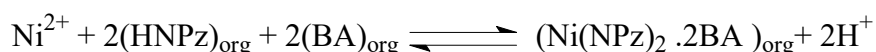
Pour le fer(III) on a :



Le complexe du nickel est jaune, celui du cobalt orange, celui du cuivre vert-gris et le complexe du fer est rouge-bordeaux. Ces couleurs sont généralement signe de la présence de molécules d'eau au sein du complexe extrait.

Le fer(III), le cobalt(II) et le cuivre(II) sont quantitativement extraits par HNPz, quel que soit le diluant utilisé : chloroforme, benzène, toluène ou éthylacétate. L'extraction du nickel dans ces diluants est faible, même après une heure. Par exemple avec le chloroforme seul, moins de 40 % du nickel est extrait. Cependant, un mélange de chloroforme (80 %) et d'alcool benzylique (20%) permet d'extraire 100 % du nickel. La présence d'alcool benzylique crée donc un effet de synergisme permettant d'améliorer le taux d'extraction. Les auteurs ont trouvé que ce synergisme est dû à la formation de complexes chélates entre l'alcool benzylique et le complexe du nickel dihydraté  $\text{Ni}(\text{NPz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Le complexe  $\text{Ni}(\text{NPz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  n'est pas extrait, car les deux molécules d'eau semblent créer une barrière à l'extraction du complexe en phase organique.

L'équation générale de cette réaction d'extraction est la suivante :



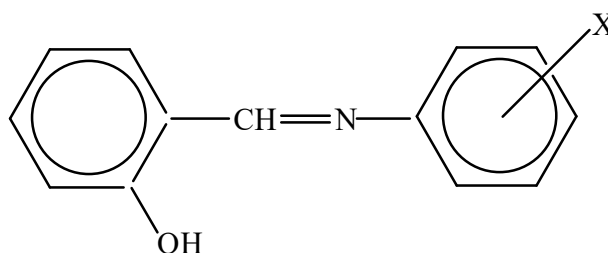
avec : BA : Alcool benzylique.

Il est intéressant de noter que le diluant intervient dans l'extraction.

- **Extraction par des bases de Schiff**

Les bases de Schiff sont des extractants contenant de l'azote et d'autre groupement donneur. L'utilisation de la technique d'extraction liquide-liquide impliquant la base de Schiff reçoit une attention croissante. Les bases de Schiff ont été utilisées pour l'extraction d'ions métalliques à partir des solutions aqueuses vers les solutions organiques. L'anilinesalicylidène (SAN) est un excellent extractant dans l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) en milieu sulfate. Les substituants augmentent l'hydrophobicité des ligands, et l'extractibilité peut être contrôlée par l'introduction de substituants près d'imine-N donneur [20].

avec : X le substituant



**Figure I-10** : Structure des anilinesalicylidènes.

Barkat et Kameche [21] ont étudié l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) ( $10^{-4}$ M) par les bases de Schiff (0.005, 0.01 et 0.02M) à partir de salicyaldéhyde et l'aniline et ces dérivés dans le chloroforme en milieu sulfate de sodium (0.33M), leur objectif est d'étudier l'effet de la position de substituant : *o*-OCH<sub>3</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub> et *o*-CH<sub>3</sub> présentés dans le cycle d'aniline sur l'extraction du cuivre(II). La meilleure extraction est observée avec HSA (l'anilinesalicylidène) non substitué. Le complexe est de type CuL<sub>2</sub>HL.

Une étude similaire est effectuée par Boukraa et Benabdallah [20], qui décrit l'effet de substituant sur l'extraction. Ils ont trouvé qu'avec l'anilinesalicylidène, le cuivre(II) ( $1.575 \times 10^{-3}$  M) est extrait comme un complexe chélate mixte, CuL<sub>2</sub>HL. En présence de substituants, le cuivre est extrait comme chélate simple, CuL<sub>2</sub>. Après la détermination des constantes d'extraction, l'efficacité de l'extraction suit l'ordre suivant :



**Tableau I-2** : Valeurs de constantes d'extraction ( $K_{\text{ex}}$ ) de différents substituants d' SAN.

Extractant	SAN	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> SAN	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub> SAN	<i>p</i> -BrSAN	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> SAN
log $K_{\text{ex}}$	-4.77	6.60	6.66	6.70	6.76

L'effet de température sur l'extraction par solvant a été étudié par Boukraa et al. [22] avec le cuivre(II) ( $1.575 \times 10^{-3}$  M), cobalt(II) ( $1.88 \times 10^{-3}$  M) et le nickel(II) ( $6.81 \times 10^{-3}$  M) par l'anilinesalicylidène (SAN) (0.2 M) dans le chloroforme en milieu sulfate de sodium, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.33 M) de force ionique constante ( $I = 1$ ). Ils ont constaté que l'extraction de chaque métal augmente avec l'augmentation de la température.

Boukraa et al. [23] ont étudié l'extraction du cuivre(II) ( $1.575 \times 10^{-3}$  M), cobalt(II) ( $1.88 \times 10^{-3}$  M) et nickel(II) ( $6.81 \times 10^{-3}$  M) par l'anilinesalicylidène en milieu sulfate de sodium, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.33M). Le but de leur travail est de déterminer les coefficients stœchiométriques des complexes extraits et leurs constantes d'extraction. Les espèces extraites sont : CuL<sub>2</sub>HL, CoL<sub>2</sub>HL et NiL<sub>2</sub>.

Les constantes d'extraction sont évaluées à différents solvants dans le tableau I-3.

**Tableau I-3** : Valeurs de constantes d'extraction ( $K_{ex}$ ) à différents diluants.

Diluant	$\log K_{ex,Cu(II)}$	$\log K_{ex,Co(II)}$	$\log K_{ex,Ni(II)}$
Cyclohexane	-4.24	-11.36	-13.31
Toluène	-4.57	-11.85	-14.55
Chloroforme	-4.77	-12.56	-15.10

L'efficacité de l'extraction est trouvée selon l'ordre suivant :  $Cu(II) > Co(II) > Ni(II)$ .

Aidi et Barkat [24] ont étudié l'extraction par solvant du cuivre(II) ( $1.5 \times 10^{-3}$ ) en milieu sulfate de sodium (0.33M) par N-(2-hydroxybenzylidène)aniline (0.01, 0.02 et 0.04 M) en fonction des paramètres suivants : pH, concentration de l'extractant, la nature de diluant, et la température. Ils ont trouvé que :

- Les espèces extraites est de forme  $CuL_2$  dans le cyclohexane et le toluène et  $CuL_2$  avec peu de  $CuL_2HL$  dans le chloroforme;
- L'extraction augmente avec l'augmentation de la température, ceci implique que l'extraction est endothermique;
- L'extraction est meilleure dans l'ordre suivant : cyclohexane > toluène > chloroforme.

### I-2-1-2. Composés oxygénés

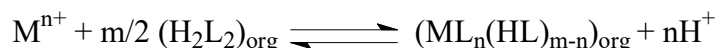
Dans cette catégorie nous référençons uniquement les composés contenant des atomes d'oxygène comme sites actifs.

- **Extraction par des acides carboxyliques**

Les acides carboxyliques ( $R_1(R_2)COOH$ ) peuvent extraire les ions métalliques par échange cationique grâce à leur fonction acide, mais aussi par solvatation en impliquant le doublet libre de la fonction  $C=O$  [3].

Preston [25] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique 10, 2-bromodécanoïque, naphténiq, et diisopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un  $pH_{1/2}$  de 4,49. Avec d'autres composés, le  $pH_{1/2}$  est supérieur à 5,26 et atteint 6,34 dans le cas de l'acide versatique.

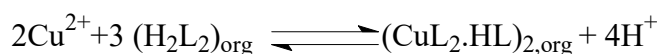
Le mécanisme thermodynamique mis au jour par l'auteur reflète, la possibilité pour ce type d'acide d'extraire à la fois par échange cationique et solvatation :



En milieu sulfate, des auteurs confirment ce mécanisme d'extraction pour le nickel(II), à ceci près que des molécules d'eau sont introduites dans le complexe extrait.

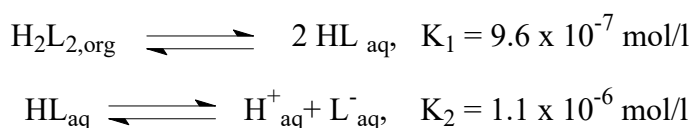
Jaycock et coll. [26] ont étudié l'extraction par solvant du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II), par des acides carboxyliques à longue chaîne, en utilisant des mesures de distribution d'équilibre et la spectroscopie, pour élucider la nature des espèces extraites. Dans les solvants non polaires, tels que l'heptane, les complexes extraits sont de forme :  $(CuL_2.HL)_2$ ,  $(NiL_2.2HL)_2$  et  $(CoL_2.2HL)_2$  semblent être les principaux espèces extraites.

L'équilibre de distribution dans l'extraction par solvant de cuivre(II) ( $1.1 \times 10^{-3}$ - $3.3 \times 10^{-2}$  M) par la solution de n-hexane d'acide versatique (0.10-0.98 M), en milieu nitrate d'ammonium (1M) à 30°C, a été étudié par Inoue et coll. [27]. La relation stœchiométrique de cette réaction d'extraction du cuivre est exprimée comme suit :



où la constante d'équilibre est déterminée comme suit  $K_{ex} = 1.10 \times 10^{-13}$ .

En outre, la solubilité d'acide versatique en phase aqueuse, a été mesurée et interprétée quantitativement en termes de deux équilibres suivants :



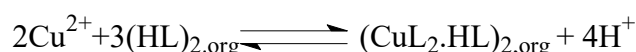
$K_1$  : constante de partition de l'acide carboxylique dans la phase aqueuse

$K_2$  : constante de dissociation de l'acide carboxylique dans la phase aqueuse

Diaz et al. [28] ont étudié l'extraction du cuivre(II) ( $10^{-3}$ - $5 \times 10^{-3}$  M) à partir de solutions aqueuses, contenant du nitrate de sodium ou de sulfate de sodium, par des acides carboxyliques (0.2-0.8 M) à 25°C, en utilisant le toluène, le benzène et le tétrachlorure de carbone comme des diluants. Les acides carboxyliques utilisés sont : l'acide n-myristique, n-laurique et n-caprique. Ils ont trouvé que la composition des espèces extraites correspond à  $(CuL_2.HL)_2$ , étant indépendamment de la nature à la fois de la phase organique et la phase aqueuse. Ils ont aussi montré que l'ajout de sulfate de sodium, au lieu de nitrate de sodium,

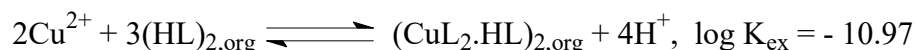
diminue l'efficacité de l'extraction à cause de la formation d'une paire d'ions  $\text{CuSO}_4$  dans la phase aqueuse. L'effet de diluant a été lié à l'activité de l'acide carboxylique dimérisé dans le diluant.

L'extraction du cuivre(II) par les acides carboxyliques aliphatiques dans le benzène à partir de solution de 0,1 M (Na, H)  $\text{ClO}_4$  a été étudiée à 25°C par Kojima et coll. [29]. Les acides carboxyliques aliphatiques utilisés sont : l'acide n-butyrique, n-valérique, n-caproïque, n-heptanoïque, n-caprylique, le n-pélargonique, et n-caprique. Ils ont montré que les espèces extraites étant des complexes dimériques,  $(\text{CuL}_2\cdot\text{HL})_2$ , l'équilibre d'extraction est écrit comme suit :

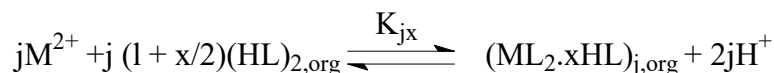


Ils ont confirmé que le coefficient de distribution de l'acide carboxylique augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de cet acide. Par contre, la constante d'extraction  $K_{\text{ex}}$ , reste constante quel que soit le nombre d'atomes de carbone de l'acide carboxylique.

L'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dans le tétrachlorure de carbone à partir de solution de chlorure d'ammonium a été étudiée par Bartecki et Apostoluk [30]. Ils ont déterminé la composition du complexe extrait. Le processus d'extraction peut être décrit par l'équation :

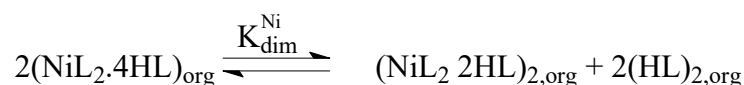


Tanaka et coll. [31] ont montré que les espèces extraites monomériques et dimériques du Ni :  $(\text{NiL}_2\cdot 4\text{HL})$  et  $(\text{NiL}_2\cdot 2\text{HL})_2$  été responsables de l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique dissous dans le benzène (HL : acide caprique).



où :  $\log K_{14} = -11.34$  et  $\log K_{22} = -19.15$ .

L'équilibre monomère-dimère des espèces extraites du nickel dans le benzène peut être écrit comme suit :



avec : la valeur de  $\log K_{\text{dim}} = 3.5 \pm 0.2$ . Le spectre électronique des espèces extraites suggère la structure octaédrique pour le dimère.



Adjel et Barkat [32] ont étudié l'extraction synergique par solvant du cuivre(II) ( $1.57 \times 10^{-3}$  M) en milieu sulfate de sodium (0.33M) par l'acide caprique (HL) (de  $1.25 \times 10^{-3}$  à  $4 \times 10^{-2}$ ), en absence et en présence de tri-n-octylphosphine oxyde (TOPO) dans le chloroforme à 25°C. Les espèces extraites lorsque l'acide caprique a été utilisé seul est  $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$ . En présence de TOPO, le complexe extrait est  $\text{CuL}_2(\text{HL})_2(\text{TOPO})$ , et les constantes d'extraction en absence et en présence de TOPO sont :  $\log K_{\text{ex}} = -7.53$  et  $\log K_{\text{ex,syn}} = -4.63$ , respectivement.

L'extraction du cuivre(II) ( $5 \times 10^{-3}$  M) par l'acide benzoïque (0.1-0.7 M) utilisant plusieurs solvants à 25°C et à partir de solution de 0.1 M ( $\text{NaClO}_4$ ), a été étudiée par Yamada et coll. [33]. Le cuivre(II) a été trouvé comme cuivre(II) benzoate monomérique et dimérique quelque soit le solvant utilisé. La facilité de l'extraction a été selon l'ordre : chloroforme > octanol-1 > 2-octanone > benzène.

La distribution du Cu, Ni, Co et Mn ( $[\text{M}^{2+}] = 0.005-0.01$  M) entre la solution aqueuse de nitrate de sodium,  $\text{NaNO}_3$  (0.1 M) et l'acide versatique 911 (0.1-2.0 M) dilué avec du benzène a été étudiée par Shibata et Nishimura [34]. Ils ont montré que seulement les espèces extraites du cuivre ont une structure dimérique de la composition  $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$ , tandis que les deux formes monomérique et dimérique ont été trouvées dans l'extraction du Ni, Co, Mn. La composition des espèces extraites a été trouvée :  $\text{NiL}_2 \cdot 4\text{HL}$  et  $(\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$ ,  $\text{CoL}_2 \cdot 4\text{HL}$  et  $(\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$ , et  $\text{MnL}_2 \cdot 4\text{HL}$  et  $(\text{MnL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$ , respectivement.

- **Extraction par des cétones**

Les cétones sont des composés de type  $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{R}'$ . Elles permettent l'extraction d'ions métalliques à travers l'atome d'oxygène doublement lié au carbone. L'extraction s'effectue par solvation. En effet, compte tenu qu'aucun hydrogène labile n'est présent sur la cétone, cet extractant ne peut agir comme un échangeur cationique. Outre ces cétones, la littérature recense les  $\beta$ -dicétones, telles que la LIX 54 ou l'Hostarex DK-16 [3].

### **LIX 54**

La LIX 54 est un mélange de  $\beta$ -dicétone dont les principales substances actives sont la 1-phenyldécane-1,3-dione, l'heptane-8,10-dione et la 1,3-diphénylpropane-1,3-dione. La LIX 54 dans "l'Iberluid" permet d'extraire le nickel à partir de pH 7,5. La desextraction totale s'effectue en milieu faiblement acide ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,025 \text{ mol.l}^{-1}$ ).

Le mécanisme d'extraction du nickel(II) déterminé par Alguacil et coll. [35] peut être représenté par l'équilibre général ci-dessous :



La réaction d'extraction est exothermique. Cette réaction est valable pour le zinc(II).

### **HOSTAREX DK-16**

L'Hostarex DK-16 est une  $\beta$ -dicétone permettant notamment l'extraction du cobalt, du zinc, du cuivre, du fer et du nickel. Przeszlakowski et coll. [36] se sont intéressés à ces métaux. En milieu ammoniacal ( $[\text{NH}_4\text{SO}_4] = 0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ ), pour une concentration des ions métalliques de  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  et pour une concentration d'Hostarex de 2,5 % (v/v), les auteurs ont montré que le fer(II) était le premier extrait pour un  $\text{pH}_{1/2}$  de 1.55, suivi du cobalt(II) pour un  $\text{pH}_{1/2}$  de 4,0. Le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) ont approximativement le même  $\text{pH}_{1/2}$  d'extraction ( $\text{pH}_{1/2} = 6,6$ ).

A partir d'un pH de 8, l'extraction diminue fortement, en raison de l'apparition de complexes ammoniacaux non extractibles. La desextraction est rapide (3 minutes maximum) en solution diluée d'acide sulfurique.

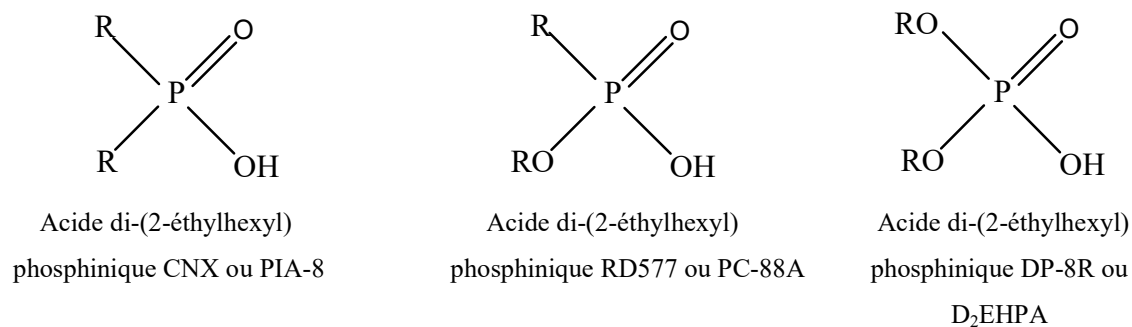
#### **I-2-1-3. Composés organophosphorés**

On trouve dans cette classe de composés, à la fois des composés oxygénés et soufrés. Les sites actifs sont centrés autour d'un atome de phosphore coordonné quatre fois.

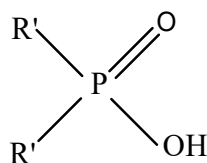
- **Extraction par des acides organophosphorés oxygénés**

Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement  $\text{POH}(=\text{O})$ . Ce sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très usités en extraction liquide-liquide [3].

Ils sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvatation. En effet, l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre une liaison solvatante. Compte tenu de son  $\text{pK}_a$  relativement faible, le groupement hydroxyle peut, quant à lui, perdre un proton et réaliser ainsi une liaison covalente. Les composés organophosphorés les plus utilisés sont présentés dans la figure I-11 [3] :



avec : R : CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>-



Acide di-(2,4,4-tri-méthylpentyl) phosphinique

avec : R' : -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

**Figure I-11** : Acides organophosphorés oxygénés.

Il est important de noter que les acides organophosphorés sont, dans la plupart des cas, des espèces susceptibles de former des dimères notés H<sub>2</sub>A<sub>2</sub>.

Concernant l'acidité de l'acide organophosphoré, le mécanisme d'extraction des métaux divalents (cuivre(II), zinc(II), cobalt(II) et nickel(II)) est un mécanisme d'échange de cation. Donc plus l'extractant est acide, mieux il extrait l'ion métallique. Ainsi, puisque l'acidité et la solubilité en phase aqueuse de ces trois acides évoluent dans le sens : PIA 8 < PC 88A < D<sub>2</sub>EHPA, le D<sub>2</sub>EHPA sera l'extractant le plus efficace [3].

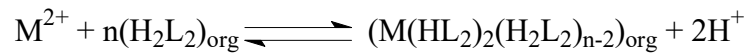
Les acides organophosphorés sont des extractants acides qui extraient totalement le nickel(II) pour des pH supérieurs à 5, et cela quel que soit le solvant [37].

Cependant, à pH = 7, en milieu sulfate 1 mol.l<sup>-1</sup>, l'extraction du nickel(II) à 0,03 mol.l<sup>-1</sup> par le D<sub>2</sub>EHPA à 0,6 mol.l<sup>-1</sup> dans le Solvesso 150 est incomplète [37]. Seul le fer(III) est extrait à 100 % dès pH 1. Pour tous les métaux étudiés (Fe(III), Zn(II), Mn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Mg(II) et Ni(II)) la valeur du pH<sub>1/2</sub> se déplace vers les pH basiques lorsqu'on passe du D<sub>2</sub>EHPA au PC-88A et au PIA-8.

Giganov et coll. [38] ont étudié dans le kérosène trois autres organophosphorés, dont l'acide dioctylphénylphosphonique (DOPPH) (i-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-φ)<sub>2</sub>PO(OH) de pKa = 1,39 et l'acide dialkylphosphonique (DAPH) R<sub>2</sub>PO(OH) avec R<sub>2</sub>= C<sub>5</sub> ou C<sub>8</sub>, acide plus faible que le

D<sub>2</sub>EHPA. L'ordre d'acidité croissante est : DAPH < D<sub>2</sub>EHPA < DOPPH, dans ce cas, l'extractant le plus efficace est le DOPPH, puis le D<sub>2</sub>EHPA et le DAPH. Pour ces trois extractants pris séparément à 0,35 mol.l<sup>-1</sup> et pour un pH supérieur à 4, le nickel est le métal le moins bien extrait : Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II).

Le mécanisme d'extraction décrit par certains auteurs lors de l'extraction du nickel(II) et du cobalt(II) par des acides mono-organophosphorés, suit la réaction générale suivante :



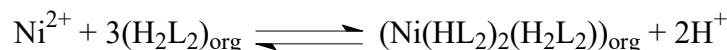
Le complexe du cobalt extrait est sous forme tétraédrique et a pour stœchiométrie : Co(HL<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>). Pour de faibles concentrations, les auteurs proposent, pour le complexe du nickel en solution, la stœchiométrie suivante : Ni(H<sub>2</sub>L<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Dans tous les cas, le cobalt est mieux extrait que le nickel.

L'extraction du nickel et du cobalt par ces extractants s'effectue suivant la réaction ci-dessous :

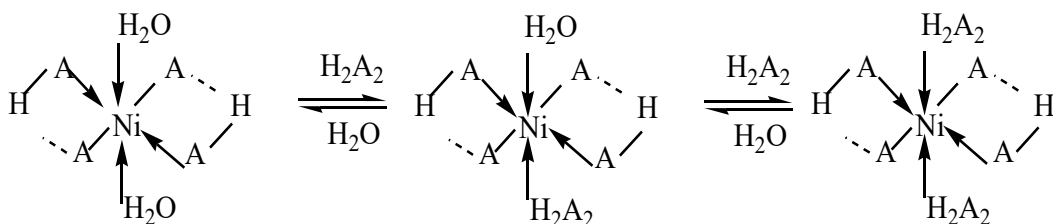


Toutefois, Preston [39] a montré que suivant la concentration de l'extractant (ici PC-88A), trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II) :

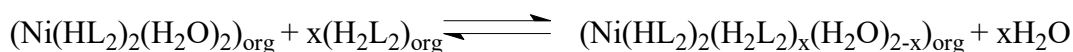
- Entre 0,25 mol.l<sup>-1</sup> et 0,30 mol.l<sup>-1</sup>, n = 2;
- entre 0,38 mol.l<sup>-1</sup> et 1,00 mol.l<sup>-1</sup>, n = 3; (décrit par l'équation ci-dessous);
- enfin entre 1,00 mol.l<sup>-1</sup> et 2,00 mol.l<sup>-1</sup>, n = 4.



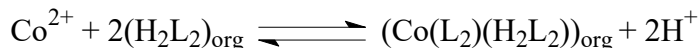
Preston explique ce phénomène par l'augmentation du nombre de liaisons nickel-ligand. En effet, une augmentation de la concentration de l'extractant entraîne l'échange d'une molécule d'eau liée au nickel par une molécule de ligand phosphoré (dimère) suivant le schéma :



L'équation générale est donc :



En ce qui concerne le cobalt, ces auteurs proposent le mécanisme suivant :



Concernant l'effet de la température, d'après les auteurs, on constate donc que l'extraction du nickel(II) par les acides organophosphorés donne des complexes octaédriques quelle que soit la température. Par contre, l'augmentation de la température provoque un changement de géométrie du complexe du cobalt(II). En effet, il passe d'une géométrie octaédrique à tétraédrique.

La température permet d'améliorer l'extraction du cuivre et du cobalt dans la phase organique, mais n'influence pratiquement pas à l'extraction du nickel, La seule façon d'améliorer l'extraction du nickel(II) est alors d'augmenter la concentration de l'extractant.

La méthode de Karl Fisher a permis de montrer que le nickel est extrait avec cinq molécules d'eau ( $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ni}(\text{II})]=5$ ).

En ce qui concerne le cobalt, il est extrait avec une quantité d'eau négligeable. En effet, le rapport des concentrations  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Co}(\text{II})]$  est égale à 0,3 pour le PC-88A et 0,1 pour le H(DTMPeP).

D'autres auteurs ont également fait cette remarque pour le zinc(II). En effet, dans les complexes extraits  $\text{ZnL}_2(\text{HL})$  (majoritaire) et  $\text{ZnL}_2(\text{HL})_2$  (minoritaire), aucune molécule d'eau n'a été observée.

Cette différence de comportement vis-à-vis de l'eau entre le cobalt, le zinc et le nickel doit sûrement être attribuée à la géométrie du complexe extrait qui, dans le cas du cobalt et du zinc est tétraédrique, alors qu'elle est octaédrique dans le cas du nickel.

Généralement l'extraction du nickel est plus faible que celle du cobalt car le complexe obtenu est plus hydrophile du fait de la présence de molécules d'eau coordonnées au métal. Le contraire, aucune molécule d'eau n'est associée au complexe du cobalt.

Ghebghoub et Barkat [40] ont étudié l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) ( $1.57 \times 10^{-3}\text{M}$ ) en milieu sulfate de sodium (0.33M) par l'acide phosphorique di(2-éthyl hexyle) (D2EHPA, HL) (0.01, 0.02 et 0.04 M) à 25°C. Des solvants polaires et non polaires ont été utilisés comme diluants. Leur but est de déterminer les coefficients stœchiométriques des

complexes extraits et leurs constantes d'extraction et l'effet de diluants pour ce système d'extraction. Les résultats obtenus sont affichés dans le tableau I-4.

**Tableau I-4 :** Valeurs de constants d'extraction ( $K_{ex}$ ) et la composition du complexe extrait dans différents solvants polaire et non polaire.

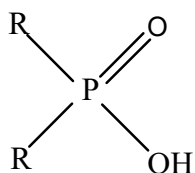
	Solvant polaire		Solvant non polaire		
	octanol-1	MIBC	toluène	CCl <sub>4</sub>	cyclohexane
log K <sub>ex</sub>	3.69±0.02	4.57±0.01	4.95±0.01	4.60±0.02	4.21±0.01
Complexe extrait	CuL <sub>2</sub>		CuL <sub>2</sub> .2HL		

L'extraction est mieux selon l'ordre suivant : octanol-1 > cyclohexane > MIBC > CCl<sub>4</sub> > toluène. CCl<sub>4</sub> : tétrachlorure de carbone; MIBC : méthyl isobutyl cétone.

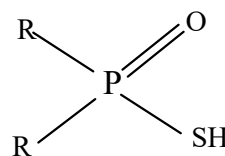
- **Extraction par des acides organophosphorés soufrés**

Il existe une autre famille d'organophosphorés dit soufrés, mais qui, grâce à l'introduction d'un atome de soufre, peuvent permettre des améliorations au niveau de l'extraction. Les acides organophosphorés soufrés ont exactement la même structure que les organophosphorés oxygénés, à ceci près qu'un ou plusieurs atomes d'oxygène ont été remplacés par des atomes de soufre [3].

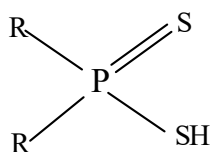
Les composés les plus courants sont les Cyanex 302 et 301, représentés sur la figure I-12. Pour comparaison, on a également représenté, sur cette même figure, le Cyanex 272.



Acide di-(2-éthylhexyl)  
phosphinique CNX ou PIA-8



Acide di-2,4,4-tri-méthylpentyl monothiophosphinique  
Cyanex 302



Acide di-2,4,4-tri-méthylpentyl dithiophosphinique  
Cyanex 301

avec : R :  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$

**Figure I-12** : Formules développées du Cyanex 272, du Cyanex 301 et du Cyanex 302.

Contrairement aux extractants organophosphiniques (Cyanex 272) et monothio-phosphiniques (Cyanex 302) qui, grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires, se présente sous forme dimère dans des solvants de faibles polarités, les extractants dithio-phosphiniques sont, quant à eux, sous forme monomère. En effet, le groupement S-H est un donneur de proton relativement faible, et l'atome de soufre agit comme un accepteur de proton, nettement moins fort que l'oxygène.

Tait [41] s'est intéressé à l'extraction et à la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) par les Cyanex 301, 302 et 272 dans le toluène en présence de sulfate d'ammonium. Il a ainsi montré que le Cyanex 301 est l'extractant le plus puissant vis-à-vis du nickel et du cobalt.

D'une manière similaire, Sole et coll. [42] ont comparé l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre(II), du zinc(II) et du fer(III) ( $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ) en milieu sulfate, avec ces mêmes extractants. Ils ont étudié l'effet de la force ionique par ajout de sulfate de sodium dans la phase aqueuse. Pour le Cyanex 272, une augmentation de  $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  déplace le  $\text{pH}_{1/2}$  d'extraction d'une unité de pH vers les pH basiques. Cette observation peut être expliquée par l'équilibre suivant en phase aqueuse :  $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$ , Cette réaction consomme les protons libres de la phase aqueuse et augmente par là même, son pH.

Reckelton et coll. [43] ont montré, quant à eux, que l'ordre d'extraction croissante Cyanex 272 ( $\text{pK}_a = 6,37$ ) < Cyanex 302 ( $\text{pK}_a = 5,63$ ) < Cyanex 301 ( $\text{pK}_a = 2,61$ ), pouvait être corrélé au  $\text{pK}_a$ , donc au caractère acide de l'extractant. Plus le nombre d'atomes de soufre dans l'extractant augmente, plus l'acidité augmente et meilleure est l'extraction du métal.

## I-2-2. Les grandes classes d'agents extractants et de complexes

### I-2-2-1. Classification d'agents extractants

Il existe plusieurs systèmes de classification des agents extractants dont le plus important se base sur leur mécanisme d'action dans l'extraction. Les extractants les plus connus peuvent être classés comme suit [2] :

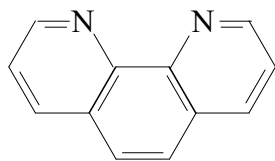
- **Extractants acides** : comme les acides carboxyliques (acides naphténiques, acides versatiques), acides alkyl phosphoriques (acides monoalkylphosphoriques, acides dialkylphosphoriques), acides alkyl phosphoniques (2-éthylhexylphosphoniques, 2-éthylhexyl ester), acides alkyl phosphiniques (acides di-alkyl phosphiniques), acides aryl sulfoniques (acide dinonylnaphthalène sulfonique).
- **Extractants chélatants** : comme les dérivés d'hydroxyoxime ( $\alpha$ -alkarylhydroximes (LIX63),  $\beta$ -alkylarylhydroxyoximes (LIX860)), dérivés d'hydroxyoxime-8 (Kelex 100, LIX26), dérivés de  $\beta$ -dicétone (LIX54, Hostarex DK16), alkaryl-sulfonamides (LIX34), dérivés de Bis-dithiophosphoramide (DS 5968, DS 6001), acides Hydroxamique (LIX 1104).
- **Extractants basiques** : comme les amines primaires (Primene JMT, Primene 81R), amines secondaires (Adogen 283), amines tertiaires (Alamines, Adogenes), amines quaternaires (Aliquat 336, Adogen 464), amine quaternaire + amide nonyl phénol mono-Nsubstitué (LIX 7820), trialkylguanidine (LIX 79).
- **Extractants solvatants** : comme les trialkylphosphates, di-n-butylbutylphosphonates, oxydes de tri-alkylphosphines.

Les ligands (extractants) sont classés aussi selon leur structure, et le nombre d'atomes donneurs (leur nombre d'atomes formant des liaisons avec le métal).

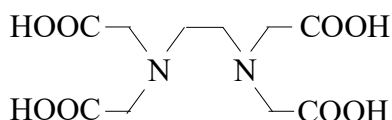
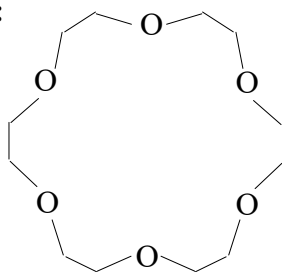
- **Ligands monodenté** :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ , ...

- **Ligands bidentés** :  $\begin{array}{c} \bar{\text{O}}-\text{C}-\text{C}-\bar{\text{O}} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$  oxalate       $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$   
1,2-diaminoéthane (éthylènediamine, en)





ortho-phénanthroline (o-phen)

**- Ligands polydentés :**Acide éthylènediamine  
tétraacétique (edta)**- Ligands macrocycliques :**

éther 18-couronne-

Les ligands liés à deux ions métalliques sont appelés **pontants**.

Comme dans le cas de la classification des systèmes d'extraction, il n'existe aucune classification pleinement satisfaisante d'agent extractants (ligand) car il reste toujours des extractants spéciaux qui n'entre dans aucune des grandes catégories classées.

**I-2-2-2. Classification de complexes**

Un composé de coordination (ou un complexe) est un édifice moléculaire formé d'un centre métallique entouré de groupes donneurs d'électrons appelés ligands. La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent.

Les complexes possédant un seul ion métallique central, ce sont des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes **bimétallique** (binucléaire), **trimétallique** (trinucléaire), **polymétallique** (polynucléaire).

### I-2-3. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont commodément utilisés dans l'extraction d'un certain nombre d'ions métalliques. Le système d'extraction des carboxylates a été reconnu comme plus avantageux que le système d'extraction chélate. Avec des agents non chélatants tels que les carboxylates, la coordination-saturation n'est pas prévue de se produire dans le même temps que la neutralisation de la charge, ce qui serait le cas avec certains agents chélatants.

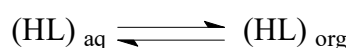
Ainsi, afin de satisfaire le nombre de coordination des ions métalliques dans le carboxylate, il est nécessaire soit d'ajouter des ligands neutres tels que les acides carboxyliques ou pour former des espèces polymérisées. La polymérisation de carboxylates métalliques se caractérise soit par la libération de l'acide carboxylique libre ou par la formation d'hydroxo ou des ponts oxo. La formation des espèces extraites dimérisées de différents métaux par des différents acides carboxyliques a d'abord été rapportés par plusieurs auteurs.

Bien que l'extraction des métaux par des acides carboxyliques est parfois très compliquée, nous avons en effet des espèces extraites de composition définie lorsque on étudie le système en fonction de la concentration des acides carboxyliques libres.

Dans l'extraction des métaux par l'acide décanoïque, il a été trouvé que moins le solvant est polaire, plus les espèces extraites sont polymérisées.

#### I-2-3-1. Distribution de l'acide carboxylique entre les deux phases aqueuse et organique

Dans l'extraction par solvant d'ions métalliques par des acides carboxyliques, il est indispensable d'avoir des informations sur la distribution de l'acide carboxylique entre les deux phases aqueuse et organique. L'acide carboxylique est trouvé sous forme de dimère dans les solvants non polaire. La distribution de l'acide carboxylique HL dans le solvant organique est écrite comme suit :



où les indices se réfèrent à la phase aqueuse (aq) ou à la phase organique (org).

La constante de distribution est définie comme suit :

$$K_{D, \text{HL}} = \frac{[\text{HL}]_{\text{org}}}{[\text{HL}]_{\text{aq}}} \quad (\text{I-24})$$

La dimérisation de HL dans la phase organique est donnée par l'équilibre suivant :

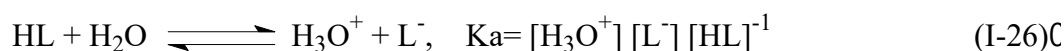


avec  $(\text{HL})_{2,\text{org}}$  qui désigne l'acide sous la forme dimérique dans la phase organique.

La constante de dimérisation est définie comme suit :

$$K_2 = [(\text{HL})_2]_{\text{org}} [\text{HL}]_{\text{org}}^{-2} \quad (\text{I-25})$$

Dans l'extraction par solvant d'ions métalliques par des acides carboxyliques, ces équilibres doivent être considérés avec la dissociation de HL dans la phase aqueuse :



Dans le tableau I-5, les constantes de distribution ( $K_D$ ) et de dimérisation ( $K_2$ ) de certains acides carboxyliques sont données.

**Tableau I-5 :** Les constantes de distribution ( $K_D$ ) et de dimérisation ( $K_2$ ) de certains acides carboxyliques à 25° C [44].

Acide	Solvant	Toluène	Benzène	Chloroforme	1,2-DCE	NB	IPE
Propanoïque	log $K_D$	-1.47	-1.36	-0.96	-0.99	-0.86	-0.09
	log $K_2$	2.39	2.21	1.94	1.53	0.97	-0.33
Butanoïque	log $K_D$	0.68	-0.79	-0.27	-0.39	-0.34	0.48
	log $K_2$	1.98	2.28	1.69	1.45	0.95	-0.37
Pentanoïque	log $K_D$	-0.20	-0.16	0.19	0.23	0.23	1.05
	log $K_2$	2.30	2.36	1.82	1.35	1.01	-0.20
Hexanoïque	log $K_D$	0.56	0.31	1.05	0.82	0.77	1.48
	log $K_2$	2.13	2.45	1.40	1.19	0.96	-0.19
Octanoïque	log $K_D$	NA	1.67	2.17	NA	NA	NA
	log $K_2$	NA	2.51	2.46	NA	NA	NA
Décanoïque	log $K_D$	NA	2.41 <sup>[31]</sup>	NA	NA	NA	NA
	log $K_2$	NA	2.80 <sup>[31]</sup>	NA	NA	NA	NA
Benzoïque	log $K_D$	0.06	0.14	NA	0.59	NA	NA
	log $K_2$	2.48	2.46	NA	1.56	NA	NA

où : 1,2-DCE : 1,2 Dichloroéthane; NB : Nitrobenzène; IPE : Isopropyl éther.  
NA : not available (indisponible).

Les valeurs de  $K_D$  des solvants polaires comme le 4-méthyl-2-pentanone et l'octanol sont plus élevées que les solvants non polaires comme le benzène et l'hexane. Au contraire, les valeurs de  $K_2$  des solvants non polaires sont plus élevées que les solvants polaires.

$$\log K_2 = -2 \log K_D + \text{constant.} \quad (\text{I-27})$$

Plus la solvation est extensive de l'acide monomérique, la dimérisation est moins extensive. La solvation extensive favorise la distribution de l'acide et les résultats de la constante de distribution sont plus élevés.

Les valeurs de  $\log K_D$  augmentent avec l'augmentation du nombre de carbone des acides carboxyliques. Dans la distribution d'un acide entre les deux phases aqueuse et organique, l'hydratation de l'acide est inévitable.

Les constantes de dimérisation d'acides carboxyliques, déterminées par la méthode de partition, sont généralement inférieures aux valeurs obtenues par spectroscopie IR, cryoscopie, ou les mesures diélectriques [45].

### I-2-3-2. Extraction par solvant d'ions métalliques par des acides carboxyliques

- **Traitement d'équilibre**

Comme indiqué précédemment, les espèces polymériques sont souvent impliquées dans l'extraction des carboxylates métalliques. Par conséquent, l'équilibre d'extraction est parfois plus compliqué que dans le système d'extraction chélate. Comme le montre le traitement suivant, il est avantageux et souvent indispensable pour étudier la concentration totale du métal dans la phase organique (équation (I-31)) au lieu le rapport de distribution du métal conventionnellement utilisé (équation (I-30)).

Quand le carboxylate métallique  $j$ -mérique de la composition de  $M_jL_aH_h$  ( $n_j = a - h$ ) est responsable de l'extraction des ions métalliques  $M^{n+}$  par l'acide carboxylique HL, l'équilibre d'extraction est écrit comme suit :



avec :

$$K_{ex(jah)} = [M_jL_aH_h]_{org} [H^+]^{nj} / [M^{n+}]^j [(HL)_2]_{org}^{a/2} \quad (\text{I-28})$$

Le rapport de distribution (D) du métal entre les deux phases organique et aqueuse est donné par :

$$D = C_{M,org} / C_{M,aq} = \sum_j \sum_a j [M_j L_a H_h]_{org} / [M^{n+}] \alpha_M$$

$$= \sum_j \sum_a (j K_{ex(jah)} [M^{n+}]^{(j-1)} \alpha_M^{-1} [(HL)_2]_{org}^{a/2} [H^+]^{-nj}), \quad (I-29)$$

avec :

$C_{M,org}$ ,  $C_{M,aq}$  : respectivement les concentrations totales du métal dans les phases organique et aqueuse.

$\alpha_M$  : le coefficient de réaction secondaire.

D'autre part la concentration totale du métal dans la phase organique est écrite comme suit :

$$C_{M,org} = \sum_j \sum_a j [M_j L_a H_h]_{org} = \sum_j \sum_a (j K_{ex(jah)} [M^{n+}]^j [(HL)_2]_{org}^{a/2} [H^+]^{-nj}), \quad (I-30)$$

quand  $M_j L_a H_h$  est seulement responsable de l'extraction, l'équation (I-31) et (I-32) sont dérivées de l'équation (I-29) et (I-30), respectivement :

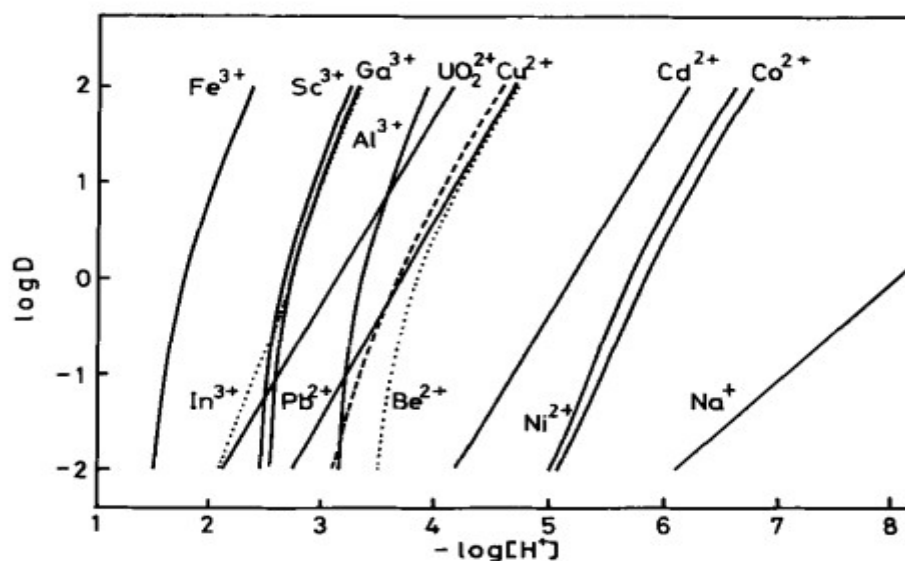
$$\log D = (j - 1) \log [M^{n+}] + a/2 \log [(HL)_2]_{org} - nj \log [H^+] - \log \alpha_M + \log j + \log K_{ex(jah)}, \quad (I-31)$$

et

$$\log C_{M,org} = j(\log [M^{n+}] - n \log [H^+]) + a/2 \log [(HL)_2]_{org} + \log j + \log K_{ex(jah)}, \quad (I-32)$$

Selon l'équation (I-31), le traçage conventionnel de  $\log D$  en fonction de  $(-\log [H^+])$  à  $[(HL)_2]_{org}$  constant devrait donner une ligne droite avec une pente de  $n$ , lorsque  $j$  et  $\alpha_M$  sont égaux à l'unité. Pour les espèces polymériques extraites, le rapport de distribution,  $D$ , dépend non seulement de  $[H^+]$  et  $[(HL)_2]_{org}$ , mais aussi de la concentration d'ion métallique.

Par conséquent, le traçage selon l'équation (I-32) donne une courbe linéaire avec une pente de  $n$  (figure I-14), pour des valeurs relativement élevées de  $D$  ( $D > 10$ ).



**Figure I-13 :** Le traçage de  $\log D$  en fonction de  $(-\log [H^+])$  pour l'extraction d'ions métalliques par l'acide décanoïque dans le benzène. Les lignes continues sont calculées par l'équation (I-31) avec les résultats tirés de références 56, 52, 47, 57, 65, 49, 79, à la concentration totale du métal  $C_M = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ , et la concentration de l'acide décanoïque  $C_{HL} = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  [44].

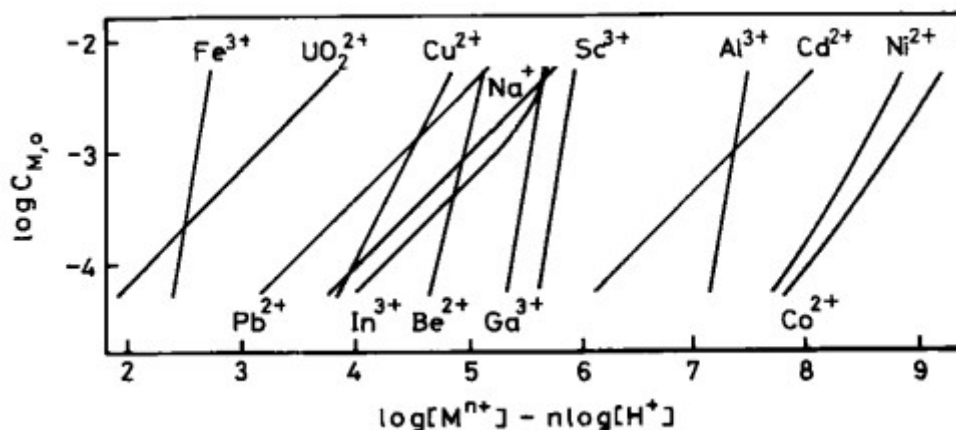
D'autre part, selon l'équation (I-32), le traçage de  $\log C_{M,org}$  en fonction de  $(\log [M^{n+}] - n \log [H^+])$  à une concentration constante d'acide carboxylique devrait donner une ligne droite avec une pente de  $j$ , qui représente le degré de polymérisation. Si deux ou plusieurs espèces avec différents degrés de polymérisation sont responsables de l'extraction, comme dans le cas de l'indium, du cobalt et du nickel [46, 47, 31], ce traçage donne lieu à une courbe (figure I-14). L'analyse de cette courbe montre la variation du degré de polymérisation de l'espèce extraite [47, 46]. Dans la plupart des cas, l'acide carboxylique libre est libéré dans la polymérisation de carboxylate métallique.

Le traçage selon l'équation (I-32) est d'un usage général dans les études, non seulement sur le système d'extraction de carboxylate, mais aussi sur le système d'extraction chélate.

L'équation (I-32) donne directement la relation suivante :

$$\log C_{M,org} - j(\log [M^{n+}] - n \log [H^+]) = a/2 \log [(HL)_2]_{org} + \log j + \log K_{ex(j)ah}, \quad (I-33)$$

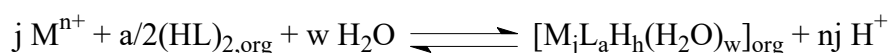
Le côté gauche de l'équation (I-33) est tracé en fonction de  $\log [(HL)_2]_{org}$ , sous condition, où seulement le carboxylate  $j$ -mérisé est responsable de l'extraction.



**Figure I-14 :** Le traçage de  $\log C_{M,org}$  en fonction de  $(\log [(M^{n+})] - n \log [(H^+)])$  pour l'extraction d'ions métalliques par l'acide décanoïque dans le benzène. Les lignes continues sont calculées par l'équation (I-32) avec les résultats tirés de mêmes références et de mêmes conditions que dans la figure (I-14) [44].

Le traçage donne lieu à une droite de pente,  $a/2$ , permettant ainsi la détermination du nombre de résidus carboxylate (HL) impliqués dans les espèces extraites. Par l'intersection du traçage, la constante d'extraction  $\log K_{ex(jah)}$  est déterminée. Lorsque deux ou plusieurs espèces impliquant un nombre différent de résidus carboxylate sont responsables de l'extraction, le traçage du côté gauche de l'équation (I-33) en fonction de  $\log [(HL)_2]_{org}$  donne lieu à une courbe. Dans ce cas, selon la méthode d'ajustement des courbes, dont le traçage est comparé à une famille de courbes normalisées, le nombre total de résidus carboxylate, impliqués dans les espèces extraites et les constantes d'extraction correspondantes, est déterminé [48, 49].

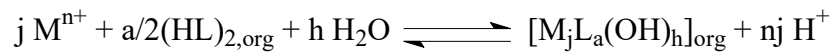
Lorsque le nombre de coordination de l'ion métallique de l'espèce extraite n'est pas satisfait de l'acide carboxylate et carboxylique, la détermination de l'eau doit être faite sur les espèces extraites. Si une espèce extraite hydratée est impliquée dans l'extraction, l'équilibre suivant est applicable pour l'extraction :



avec :

$$K_{ex(jahw)} = [M_j L_a H_h (H_2O)_w]_{org} [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HL)_2]_{org}^{-a/2} \quad (I-34)$$

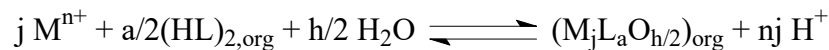
Lorsque la charge de l'ion métallique est complètement neutralisée avec le carboxylate,  $h$  est nulle ou positive et  $a \geq nj$ . Toutefois, dans certains cas on retrouve  $h$  négatif. Dans ce cas, la détermination de l'eau est indispensable pour trouver la composition correcte des espèces extraites. Si le nombre de molécules d'eau trouvé pour  $M_jL_aH_{-h}$  est  $h$ , les espèces extraites devraient être écrites comme  $M_jL_a(OH)_h$  avec l'équilibre d'extraction suivants :



avec :

$$K_{ex(ja-h)} = [M_jL_a(OH)_h]_{org} [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HL)_2]_{org}^{-a/2} \quad (I-35)$$

D'autre part, si le nombre de molécules d'eau trouvé pour  $M_jL_aH_{-h}$  est  $h/2$ , puis le(s) groupe(s)  $h/2$  oxo doivent être impliqués dans les espèces extraites au lieu le(s) groupe(s)  $h$  hydroxo. Dans ce cas, l'équilibre suivant devient applicable pour l'extraction :



avec :

$$K_{ex(ja-h/2)} = [M_jL_aO_{h/2}]_{org} [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HL)_2]_{org}^{-a/2} \quad (I-36)$$

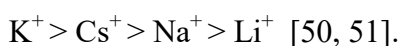
- **Extraction des ions métalliques**

La composition et la constante d'extraction de divers carboxylates métalliques sont rassemblées dans le tableau I-6.

### *Métaux alcalins*

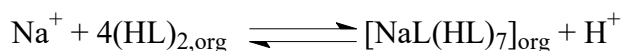
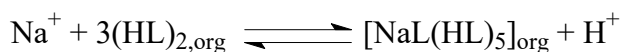
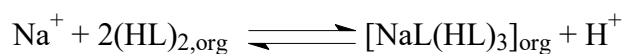
Les sels de métaux alcalins sont généralement utilisés pour garder la force ionique constante dans la phase aqueuse. Par conséquent, dans l'extraction des ions métalliques autres que d'ions de métaux alcalins par des acides carboxyliques, les espèces extraites des ions de métaux alcalins sont considérées soit comme carboxylates simple ou carboxylates métalliques mixtes.

Dans l'extraction des ions métalliques alcalins par les acides carboxyliques aliphatiques C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, Mikhailichenko et Rozen trouvent l'ordre suivant l'extractibilité :





Pour l'extraction des ions de sodium par l'acide décanoïque dans le benzène, Nakasuka et al. [52] ont proposé les équilibres d'extraction suivants :



**Tableau I-6 :** Extraction des ions métalliques par les acides carboxyliques.

Phase Organique	Espèces extraites, log $K_{\text{ex}}$	Références
Acide décanoïque/ benzène	<b>Métaux alcalins</b> NaL(HL) <sub>3</sub> , -8.28; NaL(HL) <sub>5</sub> , -7.22; NaL(HL) <sub>7</sub> , -7.64	[52]
Acide décanoïque/ benzène	<b>Métaux alcalino-terreux</b> Be <sub>4</sub> L <sub>6</sub> O, -22.6	[56]
Mélange de C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub> /octane	MgL <sub>2</sub> (HL) <sub>4</sub> , -12.16	[53]
Mélange de C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub> /octane	CaL <sub>2</sub> (HL) <sub>4</sub> , -11.13	[53]
Acide naphténique/kérosène	SrL <sub>2</sub> , -11.28	[55]
Acide naphténique/kérosène	BaL <sub>2</sub> , -9.77	[55]
Acide butanoïque/isobutanol	<b>Sc, Y, et Lanthanides</b> ScL <sub>3</sub> , -8.53	[66]
Acide décanoïque/ benzène	Sc <sub>6</sub> L <sub>18</sub> , -32.8	[65]
Acide hexanoïque/heptane	LnL <sub>3</sub> (HA) <sub>3</sub>	[64]
Acide décanoïque/ benzène	<b>Pb</b> PbL <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> , -7.12; PbL <sub>2</sub> (HL) <sub>4</sub> , -6.80	[48]
Acide décanoïque/ benzène	<b>Actinides</b> ThL <sub>4</sub> (HL) <sub>4</sub> UO <sub>2</sub> L <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> AmL <sub>3</sub> (HL) <sub>5</sub>	[70]
Acide naphténique/décane	<b>Mn, V, Fe</b> MnL <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> , -10.94	[73]
Acide décanoïque/ benzène	(VO) <sub>2</sub> L <sub>4</sub> , -13.7	[71]

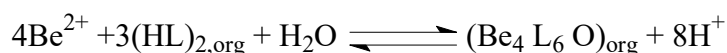
Acide décanoïque/ benzène	$Fe_3L_9$ , -9.9	[47]
Acide décanoïque/ benzène Acide décanoïque/ benzène	<b>Co et Ni</b> $CoL_2(HL)_4$ , -11.2; $(CoL_2.2HL)_2$ , -19.7 $NiL_2(HL)_4$ , -11.34; $(NiL_2.2HL)_2$ , -19.15	[47] [31]
Acide décanoïque/octanol-1 Acide décanoïque/cyclohexanol Acide décanoïque/2-octanone Acide octanoïque/ heptane Acide décanoïque/ $CCl_4$ Acide décanoïque/ benzène	<b>Cu</b> <b><math>CuL_2</math>   <math>CuL_2HL</math>   <math>(CuL_2)_2</math>   <math>(CuL_2.HL)_2</math></b> -8.41   -8.65   -13.36   -13.77 -8.34   -14.45   -14.19 -9.74   -9.33   -13.88   -14.22 $(CuL_2.HL)_2$ , -12.57 $(CuL_2.HL)_2$ , -10.97 $(CuL_2.HL)_2$	[83] [81] [82] [26] [30] [78]
Acide hexanoïque/ $CCl_4$ Acide naphénique/éther pétrole	<b>Zn, Cd, et Hg</b> $ZnL_2$ ; $ZnL_2(HL)_4$ $CdL_2(HL)_2$ , -9.29 $(HgL_2.2HL)_2$	[84] [85]

### Métaux alcalino-terreux

Selon Mikhailichenko et ses collègues [53], la constante d'extraction diminue avec l'augmentation de l'hydratation des espèces extraites :  $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ . Ils [54] ont également trouvé l'espèce extraite  $SrL_2(HL)_4(H_2O)_4$  dans l'octane. L'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée ne provoque qu'une légère augmentation de la constante d'extraction.

Alekperov et al. [55] ont suggéré la polymérisation de Sr(II) naphénate dans le kérosène du fait que la courbe d'extraction ( $\log D$  en fonction de pH) a été déplacée vers la région inférieure du pH, avec l'augmentation de la concentration initiale de strontium.

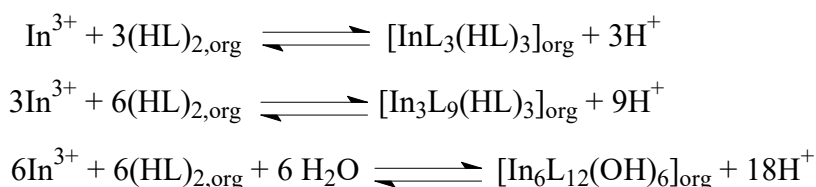
Kodama et al. [56] trouvent que l'équation (I-36) était applicable pour l'extraction du béryllium(II) par l'acide décanoïque dans le benzène. Le titrage de Karl Fischer a révélé une molécule d'eau par quatre Be, et ces auteurs ont proposé l'équilibre d'extraction suivant :



Le béryllium est unique parmi les ions métalliques étudiés jusqu'à présent dans lequel il est extrait comme un carboxylate tétramérique.

### *Aluminium, gallium, indium et thallium*

Ces ions métalliques sont connus pour former jusqu'à décanoate hexamérique dans les solvants non polaires comme le toluène et le benzène [46, 57, 58, 49]. Dans l'extraction d'indium, les trois espèces, monomère, trimère et hexamère, tous ayant une composition définie, sont en équilibre les uns avec les autres dans la phase organique [46] :



Shweitzer et Anderson [59], travaillant à une concentration du métal très faible, ils ont trouvé les espèces d'indium monomériques  $\text{InL}_3(\text{HL})_3$  dans l'extraction par l'acide hexanoïque dans le chloroforme. Cette composition est en accord avec celle trouvée dans l'extraction de décanoate [46].

À cause de sa tendance hydrolytique forte, le comportement d'extraction de Tl(III) n'a pas été étudié, tandis que Tl(I) est extrait comme monomères de composition différente dans différents solvants organiques [60].

### *Germanium, étain et plomb*

Andrianov et poladyan [61] extraient le germanium par l'acide octanoïque en présence du fer. Mikami et Takei [62] extraient le tripropylétain(IV) par l'acide acétique, monochloroacétique, dichloroacétique et l'acide formique dans le tétrachlorure de carbone.

Deux espèces extraites,  $\text{PbL}_2(\text{HL})_2$  et  $\text{PbL}_2(\text{HL})_4$ , ont été trouvées dans l'extraction du plomb avec l'acide décanoïque dans le benzène [48].

### *Scandium, yttrium et lanthanide*

Une série d'études sur l'extraction de ces éléments par des acides carboxyliques a été effectuée par les travailleurs dans l'Union Soviétique. Miller et ses collaborateurs [63] extraient des lanthanides par l'acide 2,5-diméthyl-2-hydroxyhexanoïque dans le chloroforme.

Danilov et ses collègues [64] ont étudié l'extraction des lanthanides par l'acide  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dialkylcarboxylique et l'acide hexanoïque dans le n-heptane. Les espèces extraites sont invariables  $\text{LnL}_3(\text{HL})_3$ .

Le décanoate hexamérique de scandium extrait dans le benzène est différent du décanoate hexamérique d'Al(III), Ga(III) et d'In(III), dans cela le premier est ni hydratée, ni hydrolysé [65]. Galkina et Strel'tsova [66] ont essayé de séparer Sc à partir de terres rares et autres métaux, dans le système d'acide butanoïque/iso-butanol. Ils ont proposé le Sc(III) butanoate monomérique  $\text{ScL}_3$  comme des espèces extraites. Dans ce système d'extraction, la polymérisation de butanoate du scandium dans la phase organique semble être empêchée par la solvataion de l'iso-butanol.

### *Actinides*

L'extractibilité de 20 différents ions métalliques avec une série d'acides carboxyliques aliphatiques (allant d'acides pentanoïques jusqu'aux acides décanoïques) dans le chloroforme a été examinée par Pietsch et Sinic [67], l'extractibilité maximale du thorium a été obtenue avec l'acide hexanoïque et celle de l'uranium avec l'acide nonanoïque.

Pietsch [68] a également décrit l'extraction du thorium par l'acide hexanoïque dans le chloroforme avec le plomb et le fer. L'extraction de butanoate du thorium par le chloroforme est utile pour la séparation du thorium à partir des métaux suivants : Ca, Mg, Ba, Pb, Zn, Cd, Be, Ni et Co [69].

Des études ont été effectuées par d'autres auteurs, avec différents actinides (Th(IV), Am(III) et Ur(VI)) par différents systèmes d'extraction (voir tableau I-6), dans le but de trouver la stœchiométrie des complexes extraits [70].

### *Métaux de transition*

Nakasuka et al. [71] ont trouvé l'espèce dimérique  $(\text{VO})_2\text{L}_4$  dans l'extraction du vanadium(IV) par l'acide décanoïque dans le benzène. Dans l'extraction du Mn(II) à partir de chlorure d'ammonium par l'acide décanoïque dans le benzène, Bartecki et al. [72] ont rapporté que l'espèce dominante dans la phase organique a été un complexe dimérique,  $(\text{MnL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$ , en plus d'une petite quantité de trimères et tétramères. Les espèces monomériques extraites  $\text{MnL}_2(\text{HL})_2$  trouvées dans le décane [73], semble peu probable.

*a. Fer.*

Le décanoate du fer(III) trimérique  $\text{Fe}_3\text{L}_9$  a été trouvé dans l'extraction du fer par l'acide décanoïque dans le benzène [47]. Dans l'extraction du fer(III) par l'acide octanoïque dans le décane, khol'kin et al. [74] ont décrit un trimère hydraté,  $\text{Fe}_3\text{L}_9(\text{H}_2\text{O})_3$ , comme des espèces extraites. Le carboxylate du fer(III) monomérique et dimérique ne sont pas réalisables dans les solvants non polaires.

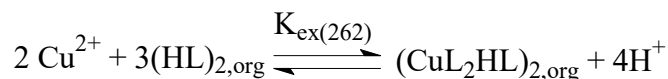
*b. Cobalt et nickel.*

Le comportement de ces deux ions métalliques est très semblable dans l'extraction par les acides carboxyliques. Le monomère  $\text{ML}_2(\text{HL})_4$  et le dimère  $(\text{ML}_2 \cdot 2\text{HL})_2$  sont en équilibre dans les solvants non polaires, tandis que dans les solvants polaires comme l'octanol, le monomère  $\text{ML}_2$  domine (voir tableau I-6). Les espèces monomériques extraites  $\text{CoL}_2(\text{HL})_2$  et  $\text{CoL}(\text{OH})(\text{HL})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  semblent peu probable [75].

*c. Cuivre.*

Le cuivre(II) est extrait comme un dimère  $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$  dans les solvants non polaires [30, 76, 77, 27, 26, 29, 78, 79]. La stabilité du dimère est si élevée, donc aucune quantité appréciable de monomère peut être détectée dans la plupart des solvants non polaires. Cependant, avec certains acides carboxyliques stériquement encombrés comme l'acide triméthylacétique [76] et l'acide  $\alpha$ -bromostéarique [80], les espèces monomériques ont été extraites avec celles dimériques. À cause de la vaste solvation par les alcools et les cétones, les espèces monomériques et dimériques sont en équilibre dans ces solvants [81, 82].

L'équilibre d'extraction du cuivre(II) par divers acides carboxyliques aliphatiques (à partir des acides butanoïques jusqu'aux acides décanoïques) dans le benzène est écrit comme suit :



Dans la plupart des solvants inertes, l'équilibre d'extraction du cuivre (II) est le même.

La constante d'extraction est formulée comme suit :

$$\log K_{\text{ex}(262)} = \beta_{26} K_{\text{D},(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2} K_{\text{D},(\text{HL})_2}^{-3} \quad (\text{I-37})$$

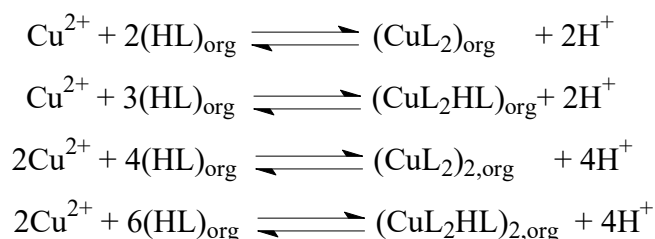
$$\beta_{26} = [(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2][\text{H}^+]^4[\text{Cu}^{2+}]^{-2}[(\text{HL})_2]^{-3} \quad (\text{I-38})$$

où  $\beta_{26}$  désigne la constante de formation globale de  $(\text{CuL}_2\cdot\text{HL})_2$  en phase aqueuse, et  $K_{D,(\text{CuL}_2\cdot\text{HL})_2}$  et  $K_{D,(\text{HL})_2}$  désignent la constante de distribution du décanoate du cuivre dimérique et la constante de distribution de l'acide carboxylique dimérique, respectivement.

Kojima et al. [29] ont trouvé que les constantes d'extraction pour  $(\text{CuL}_2\cdot\text{HL})_2$  est entre -11,5 à -11,6, quelque soit le nombre d'atomes de carbone dans les acides carboxyliques (voir tableau I-6).

La constante d'extraction est constante aussi pour l'extraction du cobalt [75] et du strontium par différents acides carboxyliques. Inoue et al. [77] ont étudié la cinétique d'extraction du cuivre(II) versatate et l'équilibre d'adsorption interfaciale d'acide versatique 10.

Dans l'extraction du Cu(II) par l'acide décanoïque dans l'octanol-1, Yamada et al. [83] ont noté que le décanoate du Cu(II) monomérique et dimérique étaient responsables de l'extraction :



En outre dans l'extraction du cuivre(II) décanoate par divers alcools [81] et cétones [82], Yamada et al. ont révélé que le décanoate du Cu(II) monomérique a été extrait avec celui dimérique.

Bold et Balusescu [80] ont déterminé la composition du cuivre(II)  $\alpha$ -bromostéarate monomérique  $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$  dans l'extraction du Cu(II) par l'acide  $\alpha$ -bromostéarique dans le benzène. Des auteurs ont décrit la sélectivité de l'extraction du cuivre(II) par l'acide phénylacétique et ses dérivés.

#### *d. Zinc, cadmium et mercure.*

Le zinc(II) est extrait sous forme de monomères impliquant des différents nombres d'unités d'acides carboxyliques libres  $[\text{ZnL}_2(\text{HL})_h]$ , avec  $h = 0, 1, 2, 3, 4$  dans différents solvants non polaires [84, 85]. En présence de sodium le complexe métallique mixte  $\text{ZnNaL}_3(\text{HL})_5$  est extrait par l'acide décanoïque dans le benzène [52].

Ainsi dans l'extraction du cadmium, les espèces extraites trouvées sont :  $\text{CdNaL}_3(\text{HL})_5$ ,  $\text{CdNaL}_3(\text{HL})_7$  et  $\text{CdL}_2(\text{HL})_4$ .

Dans l'acide naphthénique, Singh et al. [85] ont trouvé les espèces extraites de Zn(II), Cd(II), et Hg(II) pour être  $\text{ZnL}_2(\text{HL})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdL}_2(\text{HL})_2$  et  $(\text{HgL}_2\cdot 2\text{HL})_2$ , respectivement, et la constante d'extraction diminue dans l'ordre  $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Zn}$ .

- **Coextraction**

Alkeperov et Makov [86] ont noté que la coextraction du Ru(III) (ruthénium) avec le Fe(III), le Co(II) et le Cu(II) naphthénates augmente dans l'ordre :  $\text{Cu} < \text{Co} < \text{Fe}$ .

Dans le système acide décanoïque-benzène, Nakasuka et al. [52] ont trouvé la coextraction des ions de sodium avec du zinc(II) et du cadmium(II) comme décanoates métalliques mixtes,  $\text{ZnNaL}_3(\text{HL})_a$  et  $\text{CdNaL}_3(\text{HL})_a$  ( $a = 5, 7$ ).

- **Extraction synergique de carboxylates métalliques**

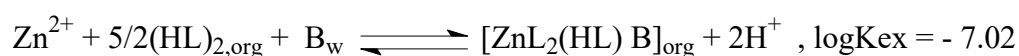
Un certain nombre d'investigations sur l'effet synergique d'un seconde extractant, tels que les amines, les oximes et les pyridines sur l'extraction des carboxylates métalliques, ont été réalisées.

Hirose et ses collaborateurs extraient le cuivre(II) [87] et le zinc(II) [88] par l'acide décanoïque dans le benzène en présence de pyridine (B). Ils ont trouvé les équilibres suivants :

pour le cuivre :



pour le zinc :



L'effet synergique de la pyridine est plus important pour le zinc que pour le cuivre. Ceci proviendra de la grande stabilité de carboxylate du cuivre dimérique dans la phase organique.

Des auteurs ont largement étudié l'extraction synergique des ions métalliques (Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II)) avec divers acides carboxyliques (HL) et amines (B) dans le chloroforme.

- **Effet de solvant sur l'extraction des carboxylates métalliques**

Plaksin et al. [89] ont trouvé que les valeurs du  $pH_{1/2}$  pour l'extraction des lanthanides par les acides carboxyliques aliphatiques (C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>) ont diminué dans l'ordre : heptanol > décanol > acétate de isoamyl > m-xylène > dichlorodéthyl éther > tétrachlorure de carbone > kérosène.

Schweitzer et ses associés [60] ont étudié l'extraction des métaux hexanoates et ils ont trouvé ces espèces extraites dans différents solvants, leurs résultats sont récapitulés dans le tableau suivant :

**Tableau I-7** : Stœchiométrie des espèces extraites à différents solvants [60].

Solvant	Benzène et chloroforme	4-méthyl-2-pentanone	Nitro-benzène	Chloroforme	4-méthyl-2-pentanone	Tous les solvants étudiés
Espèces extraites	TiL(HL) <sub>3</sub>	TiL(HL) <sub>2</sub>	TiL(HL) <sub>4</sub>	TmL <sub>3</sub> (HL) <sub>5</sub>	TmL <sub>3</sub> (HL)	ZnL <sub>2</sub> (HL)

Dans les systèmes d'extraction d'acide octanoïque, Gindin et al. [90] ont révélé que la formation du cobalt(II) et du nickel(II) octanoates dimériques tendent à diminuer avec l'augmentation de la constante diélectrique du solvant organique :

décane > benzène >  $\alpha$ -chloronaphtalène > chloroforme > nitrobenzène > 3-méthyl-1-butanol.

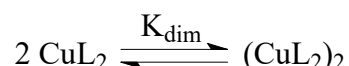
Tant que le 3-méthyl-1-butanol est un solvant solvatant, aucune dimérisation du Co(II) et du Ni(II) octanoates a été observée dans ce solvant.

Brzozka et Rozycki [91] ont indiqué que le  $pH_{1/2}$  pour le cyclohexane-carboxylate du cuivre(II) ainsi que la concentration des espèces du cuivre(II) monomériques dans la phase organique augmente dans l'ordre : le tétrachlorure de carbone < benzène < 3-méthyl-1-butanol.



Yamada et al. [58] ont trouvé que plus les solvants sont moins polaires, plus les espèces extraites de décanoates du gallium(III) sont polymérisées.

L'influence du solvant sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide décanoïque dans certains alcools [81] et cétones [82] a été étudiée par Yamada et ses associés qui ont trouvé que dans ces deux solvants, le décanoate du Cu(II) monomérique et dimérique étaient responsables à l'extraction. Dans ce cas, la dimérisation de carboxylate du cuivre a été formulée comme dans l'équilibre suivant :



Ils ont conclu que, à cause de la solvatation extensive, le décanoate du cuivre(II) monomérique est plus stable dans les alcools que dans les cétones.

### I-2-3-3. Conclusion

Plusieurs études ont été relativement lentes dans les aspects physico-chimiques de l'extraction de carboxylate métallique. La stœchiométrie proposée pour les espèces extraites apparaît toujours assez peu probable dans certains cas.

Dans l'extraction des ions métalliques par des acides carboxyliques, il est habituel de trouver des espèces polymérisées avec des carboxylates, hydroxo, et / ou groupes oxo agissant comme pontage de ligand.

Dans ce contexte, il est fortement recommandé d'utiliser, à la place du traçage  $\log D$  conventionnel, le traçage logarithmique de la concentration totale du métal dans la phase organique en fonction de  $(\log [M^{n+}] - n \log [H^+])$  afin de trouver la composition correcte des espèces extraites.

De nombreuses études ont été réalisées pour comprendre l'effet de solvant et l'effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction de carboxylate métallique.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] D. Meziane, Thèse Doctorat en Chimie Organique, U. M. M., Tizi-Ouzou, Algérie (2010).
- [2] M. Aguilar, J. L. Cortina, Solvent Extraction and Liquid Membranes, Fundamentals and Applications in New Materials, p. 6 (2008).
- [3] M. A. Buch, Thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris 6, France (2001).
- [4] D. Dyrssen, Acta. Chem. Scand., 11, 1771 (1957).
- [5] D. Barkat, Thèse Doctorat d'Etat, U.S.T.M.B., Oran, Algérie (2001).
- [6] M. Taube, S. Siekierski, Nukleonika, 6, 489 (1961).
- [7] T. V. Healy, Gmelin handbuch, band 21 Teil D2 n°21, Springer Verlag Berlin, p.360 (1975).
- [8] T. Sato, K. Sato, M. Ito, Proc. Int. Solvent Extr. Conf., 1, 665 (1996).
- [9] C. Parija, B. R. Reddy, S. Bhaskara, Hydrometallurgy, 49, 255 (1998).
- [10] M. B. Bogacki, J. Szymanowski, Ind. Eng. Chem. Res., 206, 215 (1990).
- [11] F. Chen, H. Ma, H. Freiser, S. Muralidharan, Langmuir, 11, 3235 (1995).
- [12] H. Watarai, K. Satoh, Langmuir, 10, 3913 (1994).
- [13] N. P. Bezrukova, V. E. Taraban'ko, Solvent Extr. Ion Exch., 14, 1017 (1996).
- [14] K. Inoue, Y. Baba, T. Oka, M. Takagi, K. Dohtsu, Solvent Extr. Ion Exch., 4, 237 (1986).
- [15] G. L. Pashkov, N. P. Bezrukova, V. N. Volk, I. Y. Fleitlich, N. I. Pavlenko, G. E. Selutin, E. D. Korniyets, Solvent Extr. Ion Exch., 9, 549 (1991).
- [16] A. Yuchi, H. Murakami, M. Shiro, H. Wada, G. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 3362 (1992).
- [17] C. Tondre, F. Bounezioud, J. of phys. Chem., 93, 846 (1989).
- [18] W. Mickler, A. Reich, E. Uhleman, Proc. Int. Solvent Extr. Conf., 1, 415 (1996).
- [19] M. O. C. Ogwuegbu, N. C. Oforka, Hydrometallurgy, 34, 359 (1994).
- [20] Y. Boukraa, T. Benabdallah, J. Coord. Chem., 64, 832 (2011).
- [21] D. Barkat, M. Kameche, Phys. Chem. Liq., 45, 289 (2007).
- [22] Y. Boukraa, A. Tayeb, T. Benabdellah, M. Kameche, Phys. Chem. Liq., 47, 133 (2009).
- [23] Y. Boukraa, D. Barkat, T. Benabdellah, A. Tayeb, M. Kameche, Phys. Chem. Liq., 44, 693 (2006).
- [24] A. Aidi, D. Barkat, J. Coord. Chem., 63, 4136 (2010).
- [25] J. S. Preston, Hydrometallurgy, 14, 171 (1985).
- [26] M. J. Jaycock, A. D. Jones, C. Robinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 887 (1974).
- [27] K. Inoue, H. Amano, Y. Yayama, I. Nakamori, J. Chem. Eng. Jpn., 13, 281(1980).
- [28] R. M. Diaz, A. M. Fernandez, J. Xiberta, J. Chem. Tech. Biotechnol., 36, 273 (1986).
- [29] I. Kojima, M. Uchida, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1333 (1970).
- [30] A. Bartecki, W. Apostoluk, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 109 (1978).
- [31] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Sasane, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2591 (1970).

- [31] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Sasane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2591 (1970).
- [32] F. Adjel, D. Barkat, *J. Coord. Chem.*, 64, 574 (2011).
- [33] H. Yamada, K. Yajima, H. Wada, *Anal. Sci.*, 11, 715 (1995).
- [34] J. Shibata, S. Nishimura, *Anal. Sci.*, 20, 111 (1979).
- [35] F. J. Alguacil, A. Cobo, *Hydrometallurgy*, 48, 291 (1998).
- [36] S. Przeszlakowski, H. Wydra, *Hydrometallurgy*, 8, 49 (1982).
- [37] Y. Binghua, Y. Nagaosa, M. Satake, A. Nomura, K. Horita, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 14, 849 (1996).
- [38] G. P. Giganov, V. F. Travkin, A. A. Pushkov, V. V. Yakshin, V. V. Kravchenko, S. B. Kotukhov, V. P. Lanin, M. V. Loseva, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.*, 3, 228 (1988).
- [39] J. S. Preston, *Hydrometallurgy*, 9, 115 (1982).
- [40] F. Ghebhoub, D. Barkat, *J. Coord. Chem.*, 62, 1449 (2009).
- [41] B. K. Tait, *Hydrometallurgy*, 32, 365 (1993).
- [42] K. C. Sole, B. J. Hiskkey, *Hydrometallurgy*, 30, 345 (1992).
- [43] W. A. Rickelton, R. J. Boyle, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 8, 783 (1990).
- [44] H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 29, 143 (1985).
- [45] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond." Freeman, San Francisco (1960).
- [46] M. Tanaka, N. Nakasuka, H. Yamada, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2759 (1970).
- [47] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Goto, in "Solvent Extraction Ion Chemistry" (D. Dyrssen et al., eds.), p. 154, North-Holland publ., Amsterdam (1967).
- [48] N. Nakasuka, M. Nakai, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3667 (1970).
- [49] H. Yamada, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 3307 (1973).
- [50] A. I. Mikhailichenko, A. M. Rozen, *Zh. Neorg. Khim.*, 12, 1628 (1967).
- [51] A. M. Rozen, A. I. Mikhailichenko, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 168, 828 (1966).
- [52] N. Nakasuka, Y. Mitsuoka, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 431 (1974).
- [53] A. I. Mikhailichenko, M. A. Klimenko, V. B. Bulgakova, *Zh. Neorg. Khim.*, 17, 765 (1972).
- [54] A. I. Mikhailichenko, M. A. Klimenko, T. V. Fedulova, *Zh. Neorg. Khim.*, 19, 3344 (1974).
- [55] R. A. Alekperov, S. S. Geibatova, N. N. Makov, *Zh. Neorg. Khim.*, 14, 542 (1969).
- [56] N. Kodama, H. Yamada, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 2063 (1976).
- [57] M. Tanaka, N. Nakasuka, H. Yamada, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2791 (1970).
- [58] H. Yamada, S. Imai, E. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 1401 (1983).
- [59] G. K. Schweitzer, M. M. Anderson, *Anal. Chim. Acta.*, 41, 23 (1968).
- [60] G. K. Schweitzer, R. H. Stevens, *Anal. Chim. Acta.*, 45, 192 (1969).
- [61] A. M. Andrianov, V. E. Poladyan, *Zh. Anal. Khim.*, 31, 2391 (1976).
- [62] T. Mikami, S. Takai, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 4283 (1971).
- [63] J. H. Miller, J. E. Powell, H. R. Burkholder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1575 (1978).

- [64] N. A. Danilov, G. V. Korpusov, Y. S. Kr'lov, K. V. Puzitskii, Y. T. Eidus, *Zh. Neorg. Khim.*, 19, 194 (1974).
- [65] H. Yamada, K. Tanaka, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 2016 (1975).
- [66] L. L. Galkina, S. A. Strel'tsova, *Zh. Anal. Khim.*, 25, 889 (1970).
- [67] R. Pietsch, H. Sinic, *Anal. Chim. Acta.*, 49, 51 (1970).
- [68] R. Pietsch, *Anal. Chim. Acta.*, 53, 287 (1971).
- [69] R. Pietsch, H. Sinic, *Mikrochim. Acta.*, 1968, 1287 (1968).
- [70] G. Khoehly, C. Madik, R. Berger, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.*, 1971, 768 (1971).
- [71] N. Nakasuka, A. Onishi, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1598 (1978).
- [72] A. Bartecki, W. Apostoluk, J. Mager, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1461 (1979).
- [73] A. I. Gorbanev, Z. N. Tsvetkova, N. L. Sobol', R. V. Kalm'kova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Met.*, 1975, 47 (1975).
- [74] A. I. Khol'kin, L. M. Gindin, K. S. Luboshnikova, P. Mühl, K. Gloe, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim. Nauk.*, 1976, 82 (1976).
- [75] S. Kopach, Y. Shantulya, Y. kalem'kevich, T. Pardelya, *Zh. Neorg. Khim.*, 26, 1625 (1981).
- [76] W. J. Haffenden, G. J. Lawson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1133 (1967).
- [77] K. Inoue, H. Amano, I. Nakamori, *Hydrometallurgy*, 8, 309 (1982).
- [78] M. Tanaka, T. Niinomi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 431 (1965).
- [79] H. Yamada, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1501 (1976).
- [80] A. Bold, L. Biilugescu, *Rev. Roum. Chim.*, 23, 1631 (1978).
- [81] H. Yamada, R. Kitazaki, I. Kakimi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 3302 (1983).
- [82] H. Yamada, K. Takahashi, Y. Fujii, M. Mizuta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2847 (1984).
- [83] H. Yamada, S. Suzuki, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1873 (1981).
- [84] H. Moriya, T. Sekine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 1178 (1973).
- [85] J. M. Singh, S. K. Gogia, S. N. Tandon, *Indian J. Chem. Sect.*, 21, 333 (1982).
- [86] R. A. Alekperov, N. N. Makov, *Zh. Anal. Khim.*, 23, 460 (1968).
- [87] K. Hirose, N. Matsumoto, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 2261 (1977).
- [88] K. Hirose, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1153 (1978).
- [89] I. N. Plaksin, V. S. Strizhko, Y. S. Fedotov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 171, 1348 (1966).
- [90] L. M. Gindin, L. Y. Savkina, A. I. Khol'kin, Z. A. Grankina, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim. Nauk.*, 1971, 73 (1971).
- [91] Z. Brzozka, C. Rozycki, *Chem. Anal.*, 28, 757 (1983).

## *CHAPITRE II*

### ***ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE***

## II-1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide caprique. Pour mieux connaître le mécanisme réactionnel de l'extraction, il est nécessaire de déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction globale de l'extraction du cuivre(II).

Cette étude est réalisée en faisant varier le pH et la concentration de l'acide caprique de faible à forte concentrations (0.005-2 M) dans la phase organique pour étudier la composition et la nature du complexe extrait lors de l'augmentation croissante de la concentration de cet extractant (phénomène de dimérisation).

Elle a pour but d'optimiser les paramètres d'extraction, la recherche des stœchiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction.

## II-2. PARTIE EXPERIMENTALE

### II-2-1. Produits et solutions

- L'acide caprique (l'acide décanoïque) ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_8\text{-COOH}$ ) est commercialisé par Panreac Sintesis, de pureté 98%, utilisé sans purification.
- Le chloroforme est pré-équilibré avec une solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), utilisé comme milieu ionique.
- Sulfate de cuivre(II) hydraté ( $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), utilisé comme métal extrait à partir de la phase aqueuse.
- Solution d'hydroxide de sodium ( $\text{NaOH}$ ) de composition appropriée, utilisée pour ajuster le pH de la phase aqueuse. Notons que ces produits sont fournis par Biochem.

La composition initiale des deux phases est comme suit :

- Phase aqueuse :  $[\text{Cu}^{2+}]_i = 1.57 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$ ;
- Phase organique :  $[\text{HL}]_{i,\text{org}} = 0.005\text{--}2 \text{ M}$  dans le chloroforme.

### II-2-2. Techniques et appareillages

- Les valeurs de pH sont mesurées à l'aide d'un pH-mètre Princeton Instruments de type PHS-3E avec une électrode de verre combinée.
- Le dosage du cuivre(II) dans la phase aqueuse est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PHILIPS model PYE UNICAM SP6-350.
- L'agitation du système est assurée par un agitateur magnétique NAHITA de type NO 690/1.
- La centrifugation de la phase aqueuse est assurée par une centrifugeuse NAHITA de type 2698.

### II-2-3. Procédure analytique de l'extraction (Mode opératoire)

Dans un bain thermostatique maintenu à 25°C, 25 ml d'une solution aqueuse contenant du cuivre(II) de concentration  $1.57 \times 10^{-3}$  M et du sulfate de sodium de force ionique unitaire et constante, sont agités avec 25 ml de solvant organique contenant de l'acide caprique à différentes concentrations.

L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante.

La variation du pH de la phase aqueuse est ajustée par l'ajout de quelques gouttes de soude de concentration appropriée de même force ionique dans le système.

Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, le pH est mesuré avec un pH-mètre, qui a été normalisé en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7.

Après séparation des phases, le dosage du cuivre(II) dans la phase aqueuse est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible, où le cuivre(II) absorbe dans le visible à une longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 810$  nm.

La concentration du cuivre(II) dans la phase organique est calculée à partir de la différence entre les concentrations du cuivre(II) dans la phase aqueuse, avant et après l'extraction.

Le rapport de distribution  $D$  du cuivre(II) est calculé par l'équation (II-1) :

$$D = [\text{Cu}]_{\text{org,eq}} / [\text{Cu}]_{\text{aq,eq}} = [\text{Cu}]_{\text{aq,init}} - [\text{Cu}]_{\text{aq,eq}} / [\text{Cu}]_{\text{aq,eq}} \quad (\text{II-1})$$

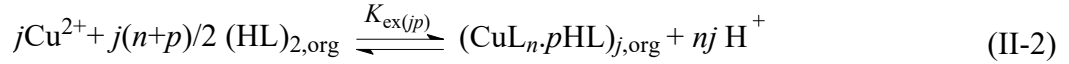
où :

$[\text{Cu}]_{\text{aq,init}}$  désigne la concentration initiale du cuivre(II) dans la phase aqueuse.  $[\text{Cu}]_{\text{aq,eq}}$  et  $[\text{Cu}]_{\text{org,eq}}$  sont les concentrations totales du cuivre(II) à l'équilibre dans la phase aqueuse et organique, respectivement.

## II-3. RESULTATS ET DISCUSSION

### II-3-1. Traitement mathématique d'équilibre d'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique

L'extraction d'une espèce métallique M tel que le cuivre(II) par les acides carboxyliques dans les solvants moins polaires est décrite par l'équilibre général suivant :



avec :

- $(\text{HL})_{2,\text{org}}$  : l'acide caprique dimérique existant dans la phase organique.
- $(\text{CuL}_n (\text{HL})_p)_{j,\text{org}}$  : le complexe métallique extrait dans la phase organique.
- $K_{\text{ex}(jp)}$  : la constante d'extraction de l'espèce métallique extraite.
- $n$  : le nombre de protons échangés entre le cation métallique et l'extractant.
- $j$  : le degré de polymérisation du complexe extrait dans la phase organique.
- $p$  : le nombre total de molécules d'acide caprique impliquées dans le complexe extrait.

La constante d'équilibre d'extraction  $K_{\text{ex}(jp)}$  a pour expression :

$$K_{\text{ex}(jp)} = \frac{[(\text{CuL}_n \cdot p\text{HL})_j]_{\text{org}} [\text{H}^+]^{nj}}{[\text{Cu}^{2+}]^j [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(n+p)/2}} \quad (\text{II-3})$$

La concentration totale du cuivre(II) dans la phase organique s'écrit comme suit :

$$C_{\text{Cu,org}} = \sum_{j=1}^J \sum_{p=0}^P j [(\text{CuL}_n \cdot p\text{HL})_j]_{\text{org}} \quad (\text{II-4})$$

où  $J$  et  $P$  représentent respectivement le nombre maximal de  $j$  et  $p$ . Cependant, lorsque l'espèce métallique  $(\text{CuL}_n \cdot p\text{HL})_j$  est extraite dans la phase organique, l'équation (II-4) est simplifiée comme suit :

$$\begin{aligned} C_{\text{Cu,org}} &= j [(\text{CuL}_n \cdot p\text{HL})_j]_{\text{org}} \\ &= j K_{\text{ex}(jp)} [\text{Cu}^{2+}]^j [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(n+p)/2} / [\text{H}^+]^{nj} = j K_{\text{ex}(jp)} C_{\text{Cu,aq}}^j [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(n+p)/2} / [\text{H}^+]^{nj} \beta_{\text{Cu}}^j \end{aligned} \quad (\text{II-5})$$

Le coefficient de distribution de l'ion métallique entre les deux phases est représenté par :

$$D = C_{\text{Cu,org}} / C_{\text{Cu,aq}} = j K_{\text{ex}(jp)} C_{\text{Cu,aq}}^{(j-1)} [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(n+p)/2} / [\text{H}^+]^{nj} \beta_{\text{Cu}}^j \quad (\text{II-6})$$



avec :

$C_{\text{Cu,org}}$ ,  $C_{\text{Cu,aq}}$  : les concentrations totales du cuivre(II) dans, respectivement, les phases organiques et aqueuses.

$\beta_{\text{Cu}}$  : le coefficient de formation du complexe métallique dans la phase aqueuse, qui est considéré pour être égal à l'unité ( $\beta_{\text{Cu}} = 1$ ), où  $C_{\text{Cu,aq}} = \beta_{\text{Cu}} [\text{Cu}^{2+}]$ .

En prenant les logarithmes de l'équation (II-5) et (II-6), on obtient respectivement les expressions suivantes :

$$\log C_{\text{Cu,org}} = j (\log C_{\text{Cu,aq}} + n \text{pH} - \log \beta_{\text{Cu}}) + j(n+p)/2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + \log K_{\text{ex}(jp)} + \log j \quad (\text{II-7})$$

et

$$\log D = (j - 1) \log C_{\text{Cu,aq}} + j(n+p)/2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + nj \text{pH} + \log K_{\text{ex}(jp)} + \log j - j \log \beta_{\text{Cu}} \quad (\text{II-8})$$

Selon l'équation (II-8), le graphe de  $\log D$  en fonction de  $\text{pH}$  à  $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  constant doit être linéaire avec une pente =  $n$  et  $\log D$  en fonction de  $\log [(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  à  $\text{pH}$  constant devrait être linéaire avec une pente =  $(n+p)/2$ , uniquement lorsque  $j$  et  $\beta_{\text{Cu}}$  sont égaux à l'unité [1].

A partir de ces deux représentations graphiques, les valeurs de  $n$  et  $p$  peuvent être estimées.

Considérant que l'équilibre de dimérisation de l'extractant est dominant, les valeurs de  $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  sont calculées comme suit :  $[(\text{HL})_2]_{\text{org}} \approx 0,5 C_{\text{HL}}$ , avec  $C_{\text{HL}}$  la concentration totale en acide.

Selon l'équation (II-7), la variation de  $\log C_{\text{Cu,org}}$  en fonction ( $\log C_{\text{Cu,aq}} + n \text{pH} - \log \beta_{\text{Cu}}$ ) à  $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  constant devrait donner une droite avec une pente  $j$ , qui représente le degré de polymérisation du complexe organométallique extrait.

Si la pente est égale à l'unité, seul le monomère  $\text{CuL}_n.p\text{HL}$  est extrait. En revanche, si la pente est égale à 2, il n'y a que le dimère  $(\text{CuL}_n.p\text{HL})_2$  qui existe dans la phase organique. Par conséquent, le graphe doit représenter une courbe si les deux complexes sont extraits.

L'équation (II-7) donne directement la relation suivante :

$$\log C_{\text{Cu,org}} - j (\log C_{\text{Cu,aq}} + n \text{pH} - \log \beta_{\text{Cu}}) = j(n+p)/2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + \log K_{\text{ex}(jp)} + \log j \quad (\text{II-9})$$

Le côté gauche de l'équation (II-9) est représenté en fonction de  $\log [(\text{HL})_2]_{\text{org}}$ .

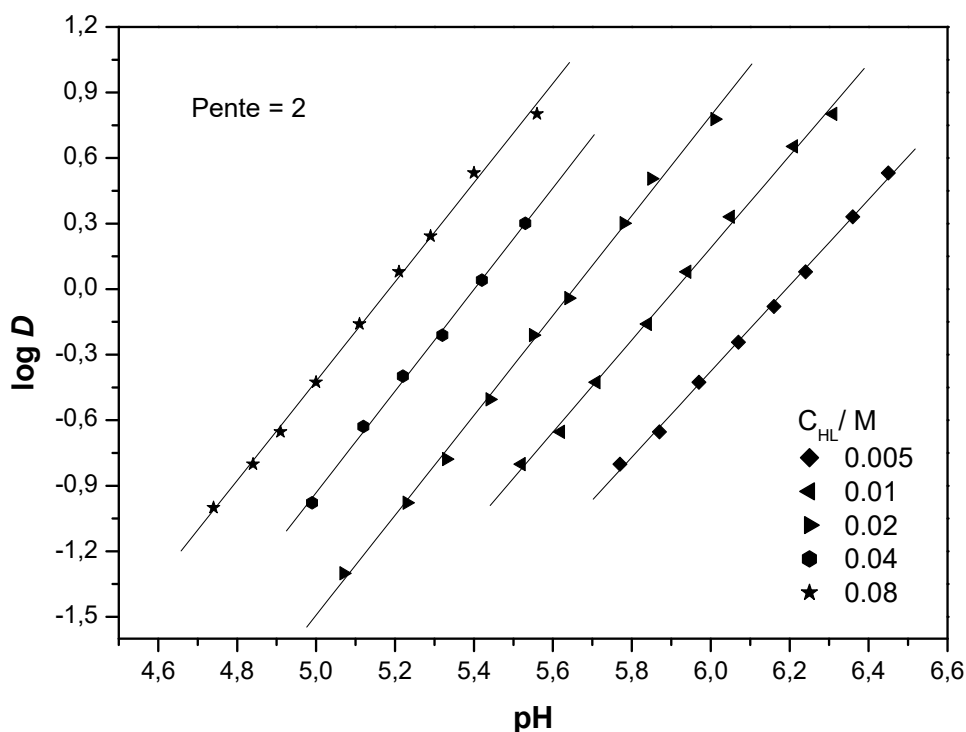
Le graphique donne le nombre total de molécules d'acide carboxylique impliquées dans l'espèce extraite.

### II-3-2. Etude de l'extraction du cuivre(II) à faible concentration en acide caprique

#### II-3-2-1. Effet du pH

Les données expérimentales obtenues à partir de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à faible concentration dans le chloroforme sont représentées, graphiquement, par la variation de  $\log D$  en fonction du pH à l'équilibre (figure II-1).

Les courbes obtenues montrent que l'extraction du cuivre(II) augmente avec l'augmentation de la concentration d'acide caprique. Ces dernières sont linéaires avec une pente voisine de 2 ( $n = 2$ ), ce qui suggère l'échange de deux protons entre l'extractant et le cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$ .



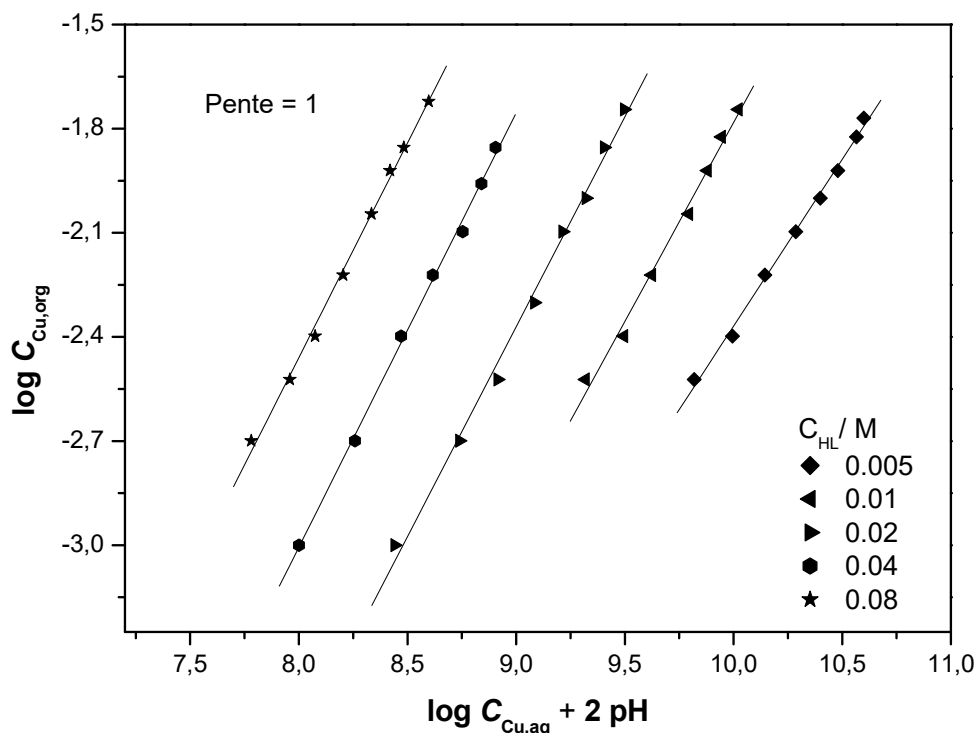
**Figure II-1** : Influence du pH sur le coefficient de distribution à  $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  constant.

#### II-3-2-2. Degré de polymérisation du complexe métallique extrait

Afin de déterminer la nature des espèces extraites,  $\log C_{\text{Cu,org}}$  en fonction de  $(\log C_{\text{Cu,aq}} + 2 \text{ pH})$  est tracé à  $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  constant.

La pente du graphe représente le degré de polymérisation du complexe organométallique extrait dans la phase organique.

D'après la figure II-2, le graphe donne lieu à des lignes droites continues de pente proche de l'unité ( $j = 1$ ). Par conséquent, le complexe de caprate du cuivre(II) existe sous forme de monomère qui est responsable de l'extraction du cuivre(II).



**Figure II-2 :** Degré de polymérisation de caprate du cuivre(II) à faible concentration en acide caprique.

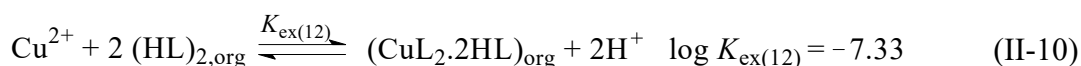
### II-3-2-3. Nombre de molécules de ligand incorporées dans le complexe métallique monomérique

En utilisant les données de la figure II-2, la variation de  $(\log C_{\text{Cu,org}} - (\log C_{\text{Cu,aq}} + 2 \text{ pH}))$  en fonction de  $\log [(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  est tracée dans la figure II-3.

La courbe obtenue est également linéaire avec une pente de  $(2+p)/2 = 2$ , c'est-à-dire  $p = 2$ . Cela confirme que deux molécules dimériques d'acide caprique participent à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique, qui a pour stœchiométrie  $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$ .

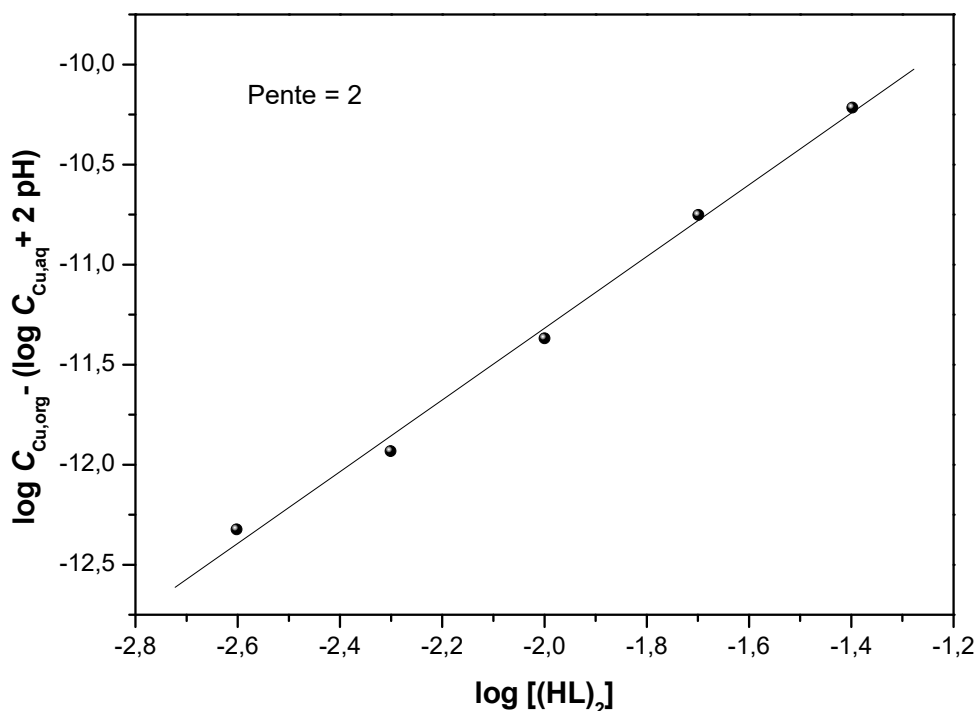
Le même type de complexes a été rapporté pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide 2-bromododécanoïque dans l'hexane [2] et l'acide décanoïque dans le chloroforme [3].

L'équilibre global de l'extraction peut être formulé comme suit :



Les valeurs logarithmiques de  $K_{ex}$  du cuivre(II) peuvent donc être calculées pour chaque point expérimental à partir de l'équation (II-11) :

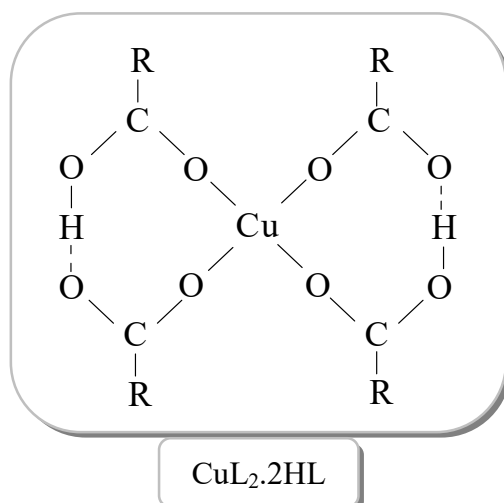
$$\log K_{ex(12)} = \log D - 2 \log [(HL)_2]_{org} - 2 \text{ pH} \quad (\text{II-11})$$



**Figure II-3** : Nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du cuivre(II) monomérique.

Il est probable que le carboxylate dimérique est coordonné au cuivre(II) en tant que ligand bidenté  $LHL^-$  dans le complexe monomérique,  $ML_2 \cdot 2HL$  comme dans l'extraction du cuivre(II) par l'acide di- (2-éthylhexyl)-phosphorique [4].

L'ion central du cuivre(II) est entouré de quatre molécules d'extractant dans un plan carré (voir figure II-4), dont deux sont impliqués dans la coordination de l'ion métallique par leurs groupements OH comme acide anionique ( $L^-$ ) et les deux autres par les groupements carbonyle en tant que molécules non dissociées (HL), c'est-à-dire par le doublet libre de l'oxygène. Par conséquent, la structure proposée des espèces extraites est illustrée comme suit :



**Figure II-4 :** Structure de caprate du cuivre(II) monomérique extrait dans la phase organique. Avec : L = RCOOH et R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.

### II-3-3. Etude de l'extraction du cuivre(II) à forte concentration en acide caprique

#### II-3-3-1. Effet du pH sur ( $\log D - \log C_{\text{Cu,aq}}$ )

Les courbes de ( $\log D - \log C_{\text{Cu,aq}}$ ) en fonction du pH basées sur l'équation (II-8) pour l'extraction du cuivre(II) dans la gamme de forte concentration d'acide caprique sont illustrées dans la figure II-5. Ces dernières sont linéaires avec une pente au voisinage de 4 ( $nj = 4$ ). Cela donne une valeur de  $n = 2$ , si la valeur de  $j = 2$  est utilisée. Ce qui indique la libération de 2 moles d'ions H<sup>+</sup> qui sont échangés par 1 mole d'ions de cuivre(II) au cours du processus d'extraction.

#### II-3-3-2. Degré de polymérisation du complexe métallique extrait

Selon l'équation (II-7), le degré de polymérisation de l'espèce extraite est affirmé grâce à la pente du graphe de  $\log C_{\text{Cu,org}}$  en fonction de ( $\log C_{\text{Cu,aq}} + 2 \text{ pH}$ ) à  $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  constant.

La figure II-6 montre des lignes droites continues avec une pente presque égale à 2 ( $j = 2$ ), ce qui signifie que le caprate du cuivre(II) est dimérique et que seulement cette espèce est responsable de l'extraction sous nos conditions expérimentales.

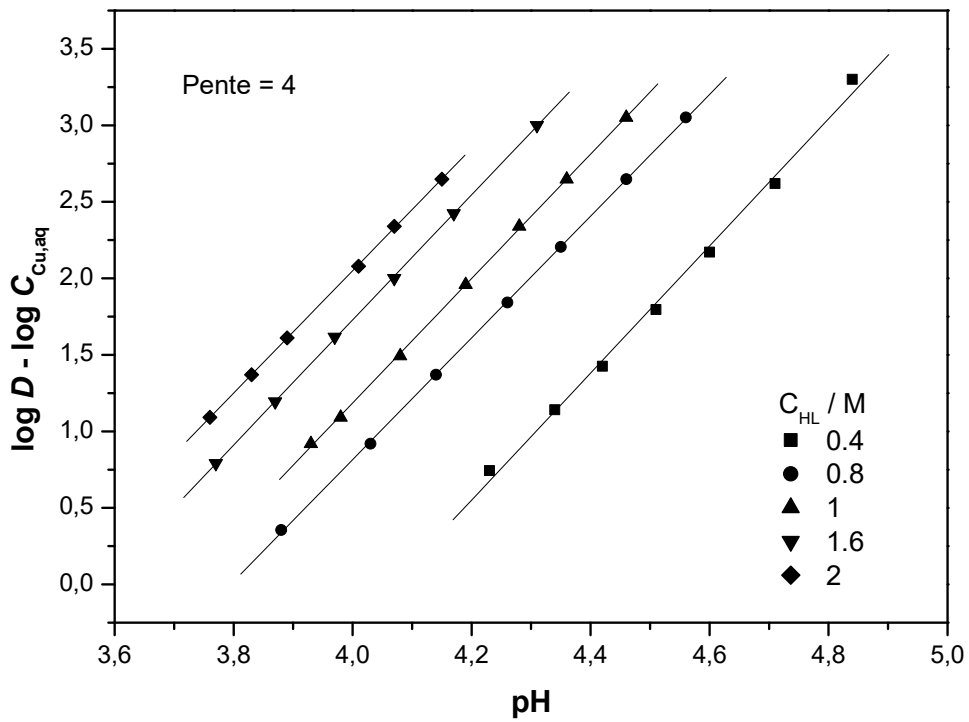


Figure II-5 : Influence du pH sur  $(\log D - \log C_{Cu, aq})$

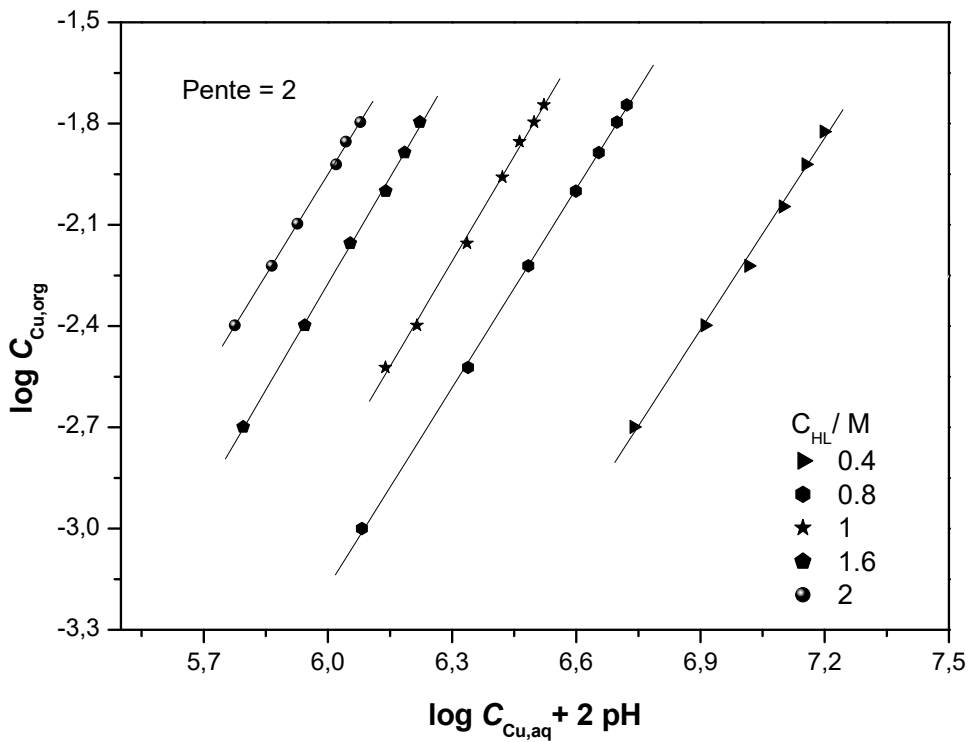


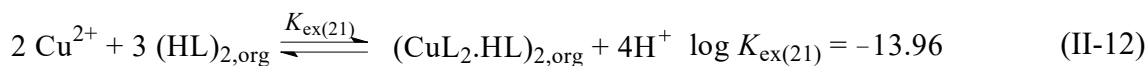
Figure II-6 : Degré de polymérisation de caprate du cuivre(II) à forte concentration en acide caprique.

### II-3-3-3. Nombre de molécules de ligand incorporées dans le complexe métallique dimérique

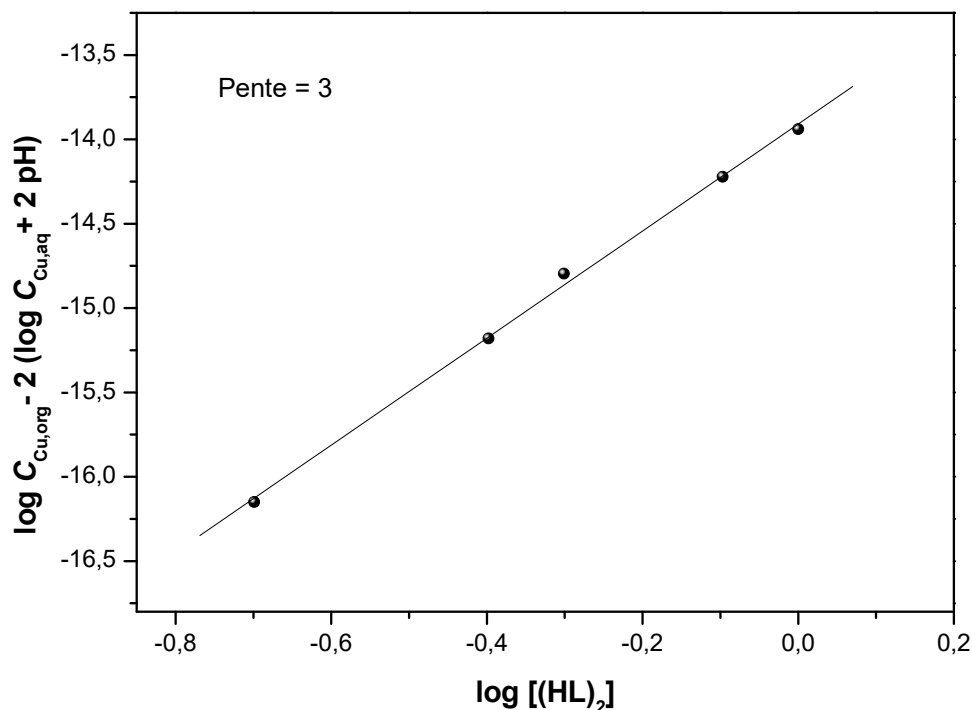
Le nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du cuivre(II) dimérique est obtenu à partir de la pente du graphe de  $(\log C_{\text{Cu,org}} - 2 (\log C_{\text{Cu,aq}} + 2 \text{ pH}))$  en fonction de  $\log [(\text{HL})_2]_{\text{org}}$ . Comme le montre la figure II-7, la courbe donne lieu à une ligne droite avec une pente d'environ 3, qui est  $(2+p) = 3$  où  $p = 1$ .

La composition de l'espèce extraite responsable de l'extraction du cuivre(II) dans la phase organique est de la forme :  $(\text{CuL}_2.\text{HL})_2$ . Cela est en adéquation avec les résultats publiés pour l'extraction du cuivre(II) avec des acides carboxyliques dans des solvants non polaires [5-16].

Par conséquent, l'équilibre d'extraction du cuivre(II) avec l'acide caprique est représenté par :



La valeur logarithmique de la constante d'extraction de caprate du cuivre(II) dimérique  $K_{\text{ex}(21)}$  est déterminée à partir de l'intersection de la courbe présentée dans la figure II-7 à  $\log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} = 0$ , en se basant sur l'équation (II-9).



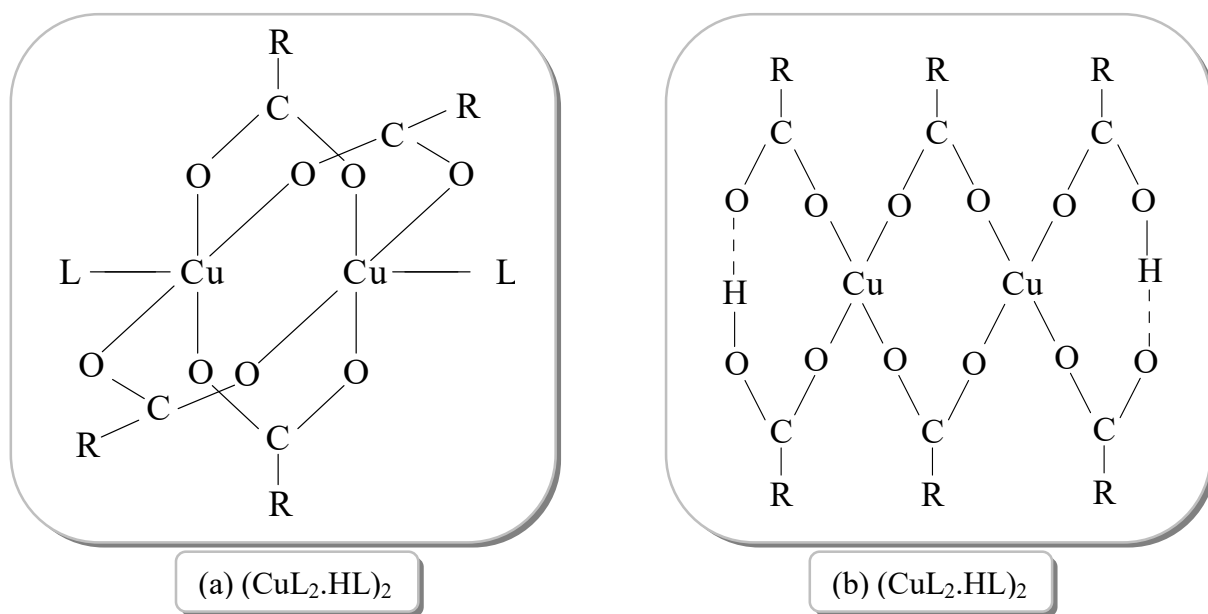
**Figure II-7 :** Nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du cuivre(II) dimérique.

Selon les études structurales qui ont été réalisées [17–20], le carboxylate du cuivre(II) dimérique est caractérisé par quatre groupes carboxylates bidentés pontés entre les deux ions du cuivre(II). De ce fait, le caprate du cuivre(II) dimérique dans le chloroforme est supposé comme ayant une structure similaire avec deux molécules d'acide caprique en position axiale (figure II–8 (a)).

Dans ce cas, le ligand (L) dispose d'une paire libre de l'oxygène du groupement carbonyle, qu'il engage dans la complexation.

Le nombre de coordination de l'ion du cuivre(II) est 6, lorsqu'on suppose une liaison métal–métal, ou alors 5 si cette liaison est négligée [7].

Il est également possible d'envisager une autre structure dimérique du complexe extrait, illustrée dans la figure II–8 (b).



**Figure II-8 :** Structures proposées de caprate du cuivre(II) dimérique extrait dans la phase organique. Avec : L = RCOOH et R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.

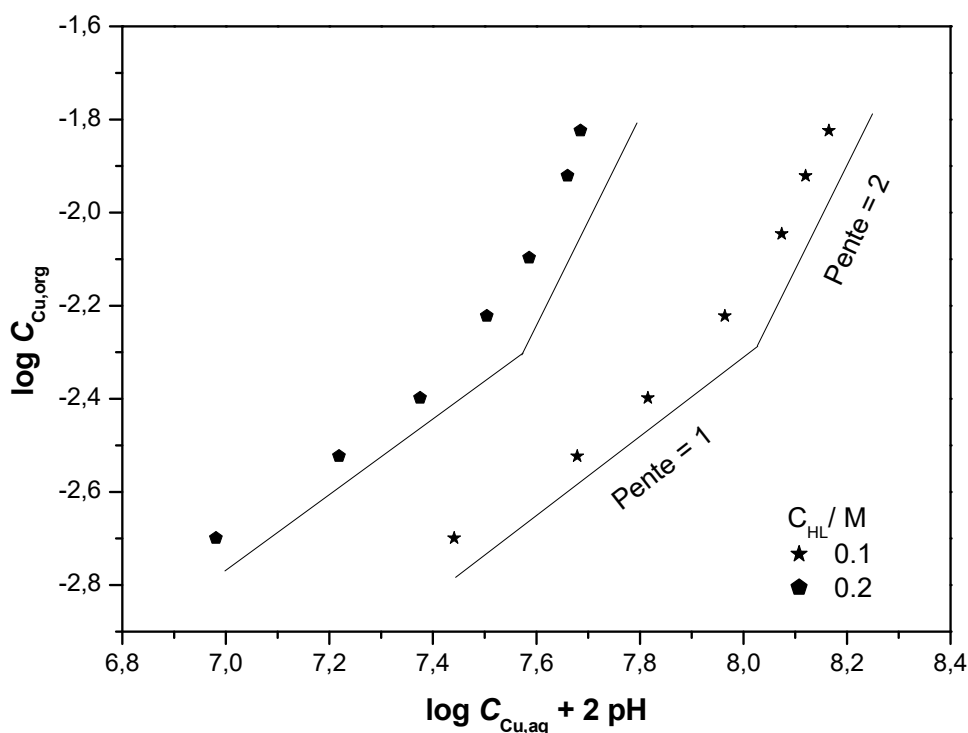


### II-3-4. Etude de l'extraction du cuivre(II) à des concentrations moyennes en acide caprique

Selon l'équation (II-7), la variation de  $\log C_{\text{Cu,org}}$  en fonction de  $(\log C_{\text{Cu,aq}} + 2 \text{ pH})$  pour une concentration en acide caprique de 0,1 et 0,2 M est illustrée dans la figure II-9.

La pente du graphe représentant le degré de polymérisation des complexes extraits compris entre l'unité et deux, et tend à se rapprocher du deux avec l'augmentation de la concentration d'acide caprique dans la phase organique (0,4–2M). Cela prouve que les deux espèces monomérique et dimérique existent dans la phase organique.

De nombreuses publications ont rapporté que les espèces monomériques et dimériques sont responsables de l'extraction du cuivre(II) dans la phase organique pour certains systèmes de carboxylates volumineux/benzène [21,22], certains acides carboxyliques stériquement encombrés tels que l'acide triméthylacétique [23],  $\alpha$ -bromo-stéarique [24], cyclohexane-carboxylique [25] et cyclopentyl-acétique [26] ainsi qu'en raison de la solvation étendue par les alcools et les cétones [27, 28].

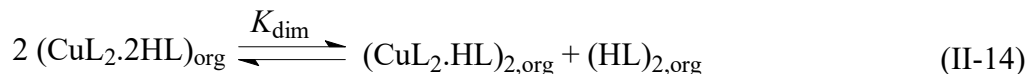


**Figure II-9** : Détermination du degré de polymérisation de caprate du cuivre(II) à  $[C_{\text{HL}}] = 0,1-0,2\text{M}$ .

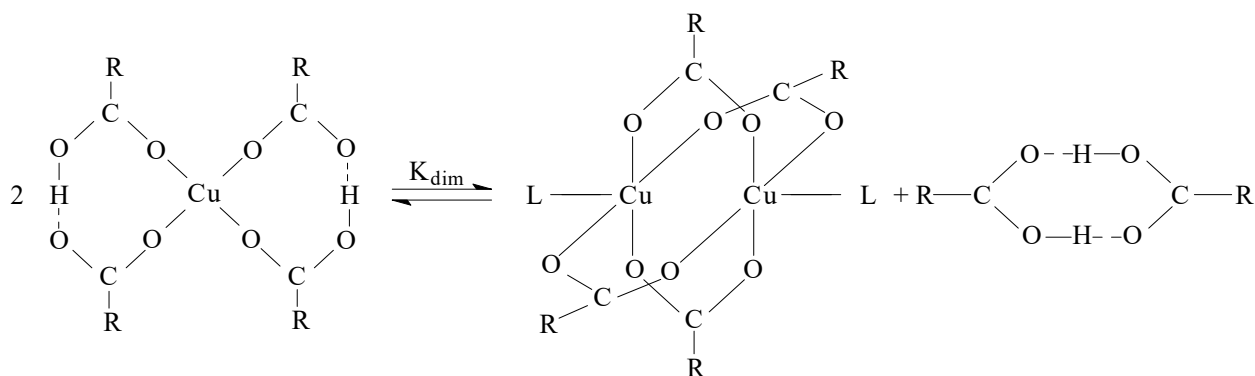
La concentration totale du cuivre(II) dans la phase organique est par suite exprimée comme suit :

$$C_{\text{Cu,org}} = [\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}]_{\text{org}} + 2 [(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2]_{\text{org}} \quad (\text{II-13})$$

L'équilibre monomère-dimère des complexes extraits dans le chloroforme est formulé comme suit :



avec  $\log K_{\text{dim}} = \log K_{21} - 2 \log K_{12} = 0,7$ . Cette faible valeur reflète le déplacement de l'équilibre vers la gauche, c'est-à-dire vers le sens de formation de monomères. L'équation (II-14) est illustrée dans la figure II-10, où les acides carboxyliques sont notés RCOOH.



**Figure II-10** : Schéma de l'équilibre monomère-dimère du complexe extrait.

Dans le complexe de l'acétate du cuivre(II) monomérique  $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$  le proton de la fonction hydroxyle de l'acide carboxylique HL est impliqué dans une liaison hydrogène intramoléculaire forte avec l'atome d'oxygène du groupe carboxylate [21].

Cette liaison hydrogène doit être rompue avant la formation de dimère [4], ce qui signifie la rupture de deux liaisons hydrogène  $-\text{H} \cdots \text{O}-$  [13].

Les quatre groupes carboxyle par suite se lient entre les deux ions de cuivre(II) [22] et la formation des deux liaisons cuivre-acide carboxylique [13].

Fujii et coll. [21] ont mentionné que la valeur logarithmique de la constante de dimérisation  $\log K_{\text{dim}}$  est égale à 6.37. Cette valeur élevée démontre que l'équilibre se déplace vers la droite c'est-à-dire vers le sens de formation de dimères.

Le système effectué est l'acide caprique dans le benzène de concentration 0.25–2M, en milieu perchlorate où le cuivre(II) est de concentration  $10^{-4}$  M. De plus, ils ont prouvé que la constante de dimérisation est identique, quelque soit le type d'acide carboxylique dissous dans le même solvant où par exemple :  $K_{\text{dim}}(\text{acide acétique}) \approx K_{\text{dim}}(\text{acide caprique})$ .

Une autre étude similaire [13] a confirmé également que quelque soit le nombre d'atome de carbone de l'acide carboxylique utilisé,  $K_{\text{dim}}$  reste constante, de même pour  $K_{\text{ex}}$ . Ils ont utilisé plusieurs acides carboxyliques dans le benzène en milieu perchlorate comme : l'acide butyrique, valérique, caproïque, heptanoïque, caprylique, pélargonique et caprique.

### II-3-5. Effet de la concentration d'acide caprique sur l'extraction du cuivre(II)

Nous avons entrepris l'étude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique, afin d'étudier l'influence de l'augmentation croissante de la concentration de cet extractant sur la stœchiométrie ainsi que la monomérisation ou dimérisation des complexes extraits du cuivre(II) dans le chloroforme.

Les résultats expérimentaux obtenus lors de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à différentes concentrations varient entre 0.005 et 2 M, à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire, sont illustrés dans les figures II–11 et II–12.

Nous présentons dans la figure II–11, les courbes du pourcentage d'extraction E% en fonction du pH. Nous constatons sur cette figure que l'extraction du cuivre(II) est meilleure vers les valeurs du pH inférieur et avec l'augmentation de la concentration de l'extractant.

La figure II–12 représente la variation de la concentration du cuivre(II) dans la phase organique en fonction de  $(\log [\text{Cu}^{2+}] + 2 \text{ pH})$ . L'analyse de ces courbes linéaires montre la variation du degré de polymérisation des complexes extraits du cuivre(II) dans la large gamme de concentrations en extractant et illustre simultanément leur nature monomérique ou dimérique.

Le degré de polymérisation du complexe extrait du cuivre(II) est égal à l'unité dans la gamme de faibles concentrations en acide caprique (0.005–0.08M), ce qui reflète la formation des monomères (complexes mononucléaires) sous la forme  $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$ . Tandis que le degré de polymérisation du complexe extrait du cuivre(II) est égal à deux dans l'intervalle de fortes concentrations de cet extractant (0.4–2M). Cela indique donc la formation des dimères (complexes dinucléaires) de stœchiométrie  $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$ .

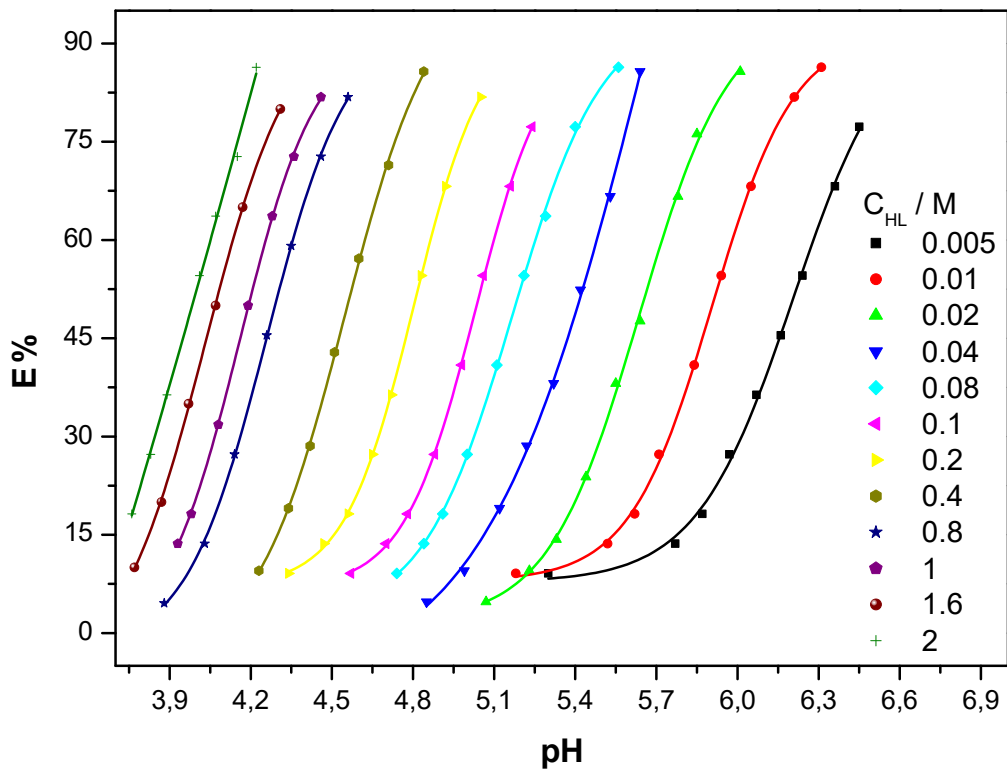


Figure II-11 : Extraction du cuivre(II) par l'acide caprique.  $[Cu^{2+}] = 1.57 \times 10^{-3}$  M,  $[NaSO_4] = 0.33$  M.

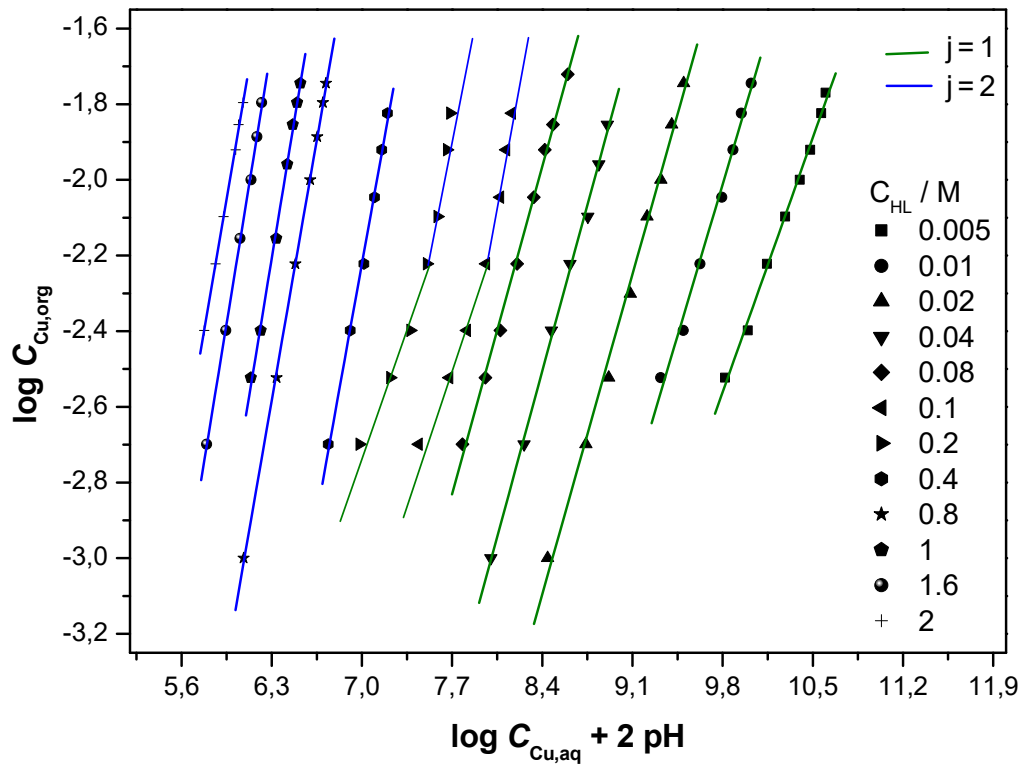


Figure II-12 : Le degré de polymérisation des complexes extraits du cuivre(II).

La figure II-12 montre également la limite des domaines de formation des deux formes monomère et dimère des complexes extraits du cuivre(II), où la formation des complexes dimériques commence à partir de la concentration en extractant de 0.1–0.2 M.

Le degré de polymérisation, dans ce cas, est compris entre l'unité et deux.

Les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction  $K_{ex}$  et les stœchiométries des espèces extraites sont illustrées dans le tableau II-1 :

**Tableau II-1** : Valeurs de  $\log K_{ex}$  pour l'extraction de cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide caprique à 25°C.

Phase aqueuse	Phase organique		Espèce extraite	$\log K_{ex}$	Référence
	Solvant	Extractant			
[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0.33 M [Cu <sup>2+</sup> ] = 1.57×10 <sup>-3</sup> M	Chloroforme	Acide caprique 0.005-0.08 M	CuL <sub>2</sub> .2HL	-7.31	Ce travail
		Acide caprique 0.1-0.2 M	CuL <sub>2</sub> .2HL (CuL <sub>2</sub> .HL) <sub>2</sub>	-	
		Acide caprique 0.4-2 M	(CuL <sub>2</sub> .HL) <sub>2</sub>	-13.96	
[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0.33 M [Cu <sup>2+</sup> ] = 1.57×10 <sup>-3</sup> M	Chloroforme	Acide caprique 0.005-0.04 M	CuL <sub>2</sub> .2HL	-7.53	[3]
[NaClO <sub>4</sub> ] = 0.1 M [Cu <sup>2+</sup> ] = 10 <sup>-4</sup> M	Benzène	Acide caprique 0.25-2 M	CuL <sub>2</sub> .2HL (CuL <sub>2</sub> .HL) <sub>2</sub>	-8.91 -11.45	[21]
[NaClO <sub>4</sub> ] = 0.1 M [Cu <sup>2+</sup> ] = 5×10 <sup>-3</sup> M	n-Hexane	Acide caprique 0.5-2 M	(CuL <sub>2</sub> .HL) <sub>2</sub>	-11.88	[15]
[NaClO <sub>4</sub> ] = 0.1 M [Cu <sup>2+</sup> ] < 10 <sup>-2</sup> M	Benzène	Acide caprique 1M	(CuL <sub>2</sub> .HL) <sub>2</sub>	-11.5	[13]
[NH <sub>4</sub> Cl] = 0.1 M [Cu <sup>2+</sup> ] = 10 <sup>-3</sup> M	Tétrachlorure de carbone	Acide caprique 0.4-1.21 M	(CuL <sub>2</sub> .HL) <sub>2</sub>	-10.97	[7]

Les constantes d'extraction déterminées dans cette étude dépendent de la nature des complexes du cuivre(II) extraits dans la phase organique. La différence entre les valeurs de  $\log K_{ex}$  de ce travail et celles déterminées dans la littérature est due à la complexité du milieu sulfate [29] et la nature du diluant.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 29, 143 (1985).
- [2] Y. Baba, K. Inoue, *Hydrometallurgy*, 21, 203 (1988).
- [3] F. Adjel, D. Barkat, *J. Coord. Chem.*, 64, 574 (2011).
- [4] I. Kojima, J. Fukuta, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1815 (1969).
- [5] H. Yamada, T. Okuda, Y. Fujii, M. Mizuta, M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 3855 (1986).
- [6] Y. Fujii, H. Yamada, M. Mizuta, *Polyhedron*, 6, 1203 (1987).
- [7] A. Bartecki, W. Apostoluk, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 109 (1978).
- [8] A. W. Fletcher, D. S. Flett, *J. Appl. Chem.*, 14, 250 (1964).
- [9] D. P. Graddon, *Nature (London)*, 186, 715 (1960).
- [10] K. Inoue, H. Amano, I. Nakamori, *Hydrometallurgy*, 8, 309 (1982).
- [11] K. Inoue, H. Amano, Y. Yayama, I. Nakamori, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 13, 281 (1980).
- [12] M. J. Jaycock, A. D. Jones, C. Robinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 887 (1974).
- [13] I. Kojima, M. Uchida, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1333 (1970).
- [14] M. Tanaka, T. Niinomi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 431 (1965).
- [15] H. Yamada, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1501 (1976).
- [16] R. M. Diaz, A. M. Fernandez, J. Xiberta, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 36, 273 (1986).
- [17] M. I. Mohamadin, N. Abdullah, *Int. J. Phys. Sci.*, 6, 2526 (2011).
- [18] W. Mori, S. Takamizawa, *J. Solid State Chem.*, 152, 120 (2000).
- [19] L. Rigamonti, S. Carlino, Y. Halibi, F. Demartin, C. Castellano, A. Ponti, R. Pievo, A. Pasini, *Polyhedron*, 53, 157 (2013).
- [20] A. Motreff, R. C. Costa, H. Allouchi, M. Duttine, C. Mathonière, C. Duboc, J. M. Vincent, *J. Fluor. Chem.*, 134, 49 (2012).
- [21] Y. Fujii, N. Nakasuka, M. Tanaka, H. Yamada, M. Misuta, *Inorg. Chem.*, 28, 3600 (1989).
- [22] Y. Moriya, N. Ogawa, Y. Mukai, M. Sugai, *Anal. Sci.*, 15, 439 (1999).
- [23] W. J. Haffenden, G. J. Lawson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1133 (1967).
- [24] A. Bold, L. Balusescu, *Rev. Roum. Chim.*, 23, 1631 (1978).
- [25] Z. Brzozka, C. Rozycki, *Chem. Anal. (Warsaw)* 28, 585 (1983).
- [26] C. Rozycki, *Chem. Anal. (Warsaw)* 26, 37 (1981).
- [27] H. Yamada, R. Kitazaki, I. Kakimi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 3302 (1983).
- [28] H. Yamada, K. Takahashi, Y. Fujii, M. Mizuta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2847 (1984).
- [29] R. S. Juant, Y. T. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 207 (1993).

## *CHAPITRE III*

### *ETUDE DE L'EXTRACTION DU COBALT(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE*

### III-1. INTRODUCTION

Après l'étude de l'extraction du cuivre(II) dans le chapitre précédent où nous avons démontré que la stœchiométrie des complexes extraits dans la phase organique dépend de la concentration de l'extractant dans la gamme (0.005-2M), nous nous proposons dans ce qui suit l'étude de l'extraction du cobalt(II) par le même extractant et dans le même milieu.

Nous réalisons cette étude pour mieux connaître le mécanisme réactionnel de l'extraction du cobalt(II) qui nécessite de déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction globale de l'extraction, en faisant varier le pH et la concentration de l'extractant de faible à forte concentrations.

Le but de ces études vise simultanément l'optimisation des paramètres d'extraction, la recherche des stœchiométries des espèces extraites ainsi que la détermination des constantes conditionnelles d'extraction.

### III-2. PARTIE EXPERIMENTALE

#### III-2-1. Produits et solutions

- Sulfate de cobalt(II) hydraté ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), commercialisé par Biochem, utilisé comme métal extrait à partir de la phase aqueuse.
- Les mêmes produits que ceux employés précédemment (Chapitre II), excepté pour le sulfate de cuivre(II) hydraté.

La composition initiale des deux phases est comme suit :

- Phase aqueuse :  $[\text{Co}^{2+}]_i = 6.78 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$ ;
- Phase organique :  $[\text{HL}]_{i,\text{org}} = 0.01\text{--}2 \text{ M}$  dans le chloroforme.

Note :

L'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique à la concentration 0.005 M n'a pas eu lieu en raison de l'apparition de la troisième phase et la formation du complexe  $\text{Co}(\text{OH})_2$  de couleur bleu dans la phase organique.

#### III-2-2. Techniques et appareillages

- Les valeurs de pH sont mesurées à l'aide d'un pH-mètre OHAUS de type STARTER 3100 avec une électrode de verre combinée.
- Le dosage du cobalt(II) dans la phase aqueuse est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible SECOMAM model prim N° 3618.



- L'agitation du système est assurée par un agitateur magnétique STUART de type SB 162.
- La centrifugation de la phase aqueuse est assurée par une centrifugeuse NAHITA de type 2698.

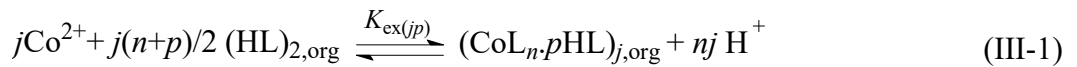
### III-2-3. Procédure analytique de l'extraction (Mode opératoire)

L'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique est effectuée de la même manière que celle décrite dans le chapitre précédent. Le dosage du cobalt(II) dans la phase aqueuse est déterminé par spectrophotométrie visible à 511 nm.

## III-3. RESULTATS ET DISCUSSION

### III-3-1. Traitement mathématique d'équilibre d'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique

Il est bien connu que les acides carboxyliques existent sous forme de dimères  $(HL)_2$  dans les diluants apolaires [1]. Les métaux divalents tels que le cobalt(II) soumis à la réaction de formation de complexes avec les acides carboxyliques selon la relation stœchiométrique suivante [2].



En supposant un comportement idéal dans les deux phases, la constante d'équilibre stœchiométrique de cette réaction est définie comme suit :

$$K_{ex(jp)} = \frac{[(CoL_n \cdot pHL)_j]_{org} [H^+]^{nj}}{[Co^{2+}]^j [(HL)_2]_{org}^{j(n+p)/2}} \quad (III-2)$$

où l'indice org représente la phase organique et  $(HL)_2$  désigne l'acide caprique dimérique dans la phase organique.

L'hydrolyse et la complexation du cobalt(II) étant négligeable dans la phase aqueuse, la concentration totale du cobalt(II) dans la phase aqueuse  $C_{Co,aq}$  peut être considérée comme  $[Co^{2+}]$  dans nos conditions expérimentales.

Lorsqu'un seule type d'espèce organométallique  $(CoL_n \cdot pHL)_j$  est extrait dans le chloroforme, la concentration totale du cobalt(II) s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} C_{Co,org} &= j [(CoL_n \cdot pHL)_j]_{org} \\ &= j K_{ex(jp)} [Co^{2+}]^j [(HL)_2]_{org}^{j(n+p)/2} / [H^+]^{nj} = j K_{ex(jp)} C_{Co,aq}^j [(HL)_2]_{org}^{j(n+p)/2} / [H^+]^{nj} \end{aligned} \quad (III-3)$$

Le coefficient de distribution de l'ion métallique entre les deux phases est donné par :

$$D = C_{\text{Co,org}} / C_{\text{Co,aq}} = j K_{\text{ex}(jp)} C_{\text{Co,aq}}^{(j-1)} [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(n+p)/2} / [\text{H}^+]^{nj} \quad (\text{III-4})$$

En prenant les logarithmes de l'équation (III-3) et (III-4), on obtient respectivement :

$$\log C_{\text{Co,org}} = j (\log C_{\text{Co,aq}} + n \text{ pH}) + j(n+p)/2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + \log K_{\text{ex}(jp)} + \log j \quad (\text{III-5})$$

$$\log D = (j - 1) \log C_{\text{Co,aq}} + j(n+p)/2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + nj \text{ pH} + \log K_{\text{ex}(jp)} + \log j \quad (\text{III-6})$$

A partir de l'équation (III-5) et (III-6), les valeurs des coefficients stœchiométriques ( $n$ ,  $j$  et  $p$ ) pour les complexes extraits du cobalt(II) et leurs constantes d'extraction sont obtenues par la méthode graphique des pentes.

### III-3-2. Etude de l'extraction du cobalt(II) à faible concentration en acide caprique

#### III-3-2-1. Effet du pH

D'après l'équation (III-6), les courbes de  $\log D$  en fonction du pH à des concentrations constantes d'extractant doivent être linéaires avec une pente de  $n$  uniquement lorsque  $j$  et  $\beta_{\text{Co}}$  sont égaux à l'unité [3]. Pour les espèces extraites polymériques, le rapport de distribution,  $D$ , dépend non seulement de  $[\text{H}^+]$  et  $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$ , mais également de la concentration en ion métallique [3].

Les valeurs de  $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  sont estimées comme suit :  $[(\text{HL})_2]_{\text{org}} \approx 0,5 C_{\text{HL}}$ , avec  $C_{\text{HL}}$  la concentration totale en acide et  $\beta_{\text{Co}}$  est le coefficient de formation du complexe métallique dans la phase aqueuse, qui est considéré pour être égal à l'unité.

La figure III-1 représente les résultats expérimentaux sous la forme de  $\log D$  en fonction du pH à faibles concentrations en acide caprique. Les courbes obtenues montrent que l'extraction du cobalt(II) augmente avec l'augmentation de la concentration d'acide caprique. Les courbes sont linéaires avec une pente proche de 2 ( $n = 2$ ), indiquant l'échange de deux protons entre le cation métallique et l'extractant.

#### III-3-2-2. Degré de polymérisation du complexe métallique extrait

Selon l'équation (III-5), le degré de polymérisation de l'espèce extraite est donné par la pente du graphe de  $\log C_{\text{Co,org}}$  en fonction de  $(\log C_{\text{Co,aq}} + 2 \text{ pH})$  à  $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  constant. Le graphe présenté dans la figure III-2 donne lieu à des lignes droites avec une pente voisine de l'unité ( $j = 1$ ). Par conséquent, les espèces extraites responsables de l'extraction du cobalt(II) dans la phase organique sont des monomères de stœchiométrie :  $\text{CoL}_2 \cdot p\text{HL}$ .

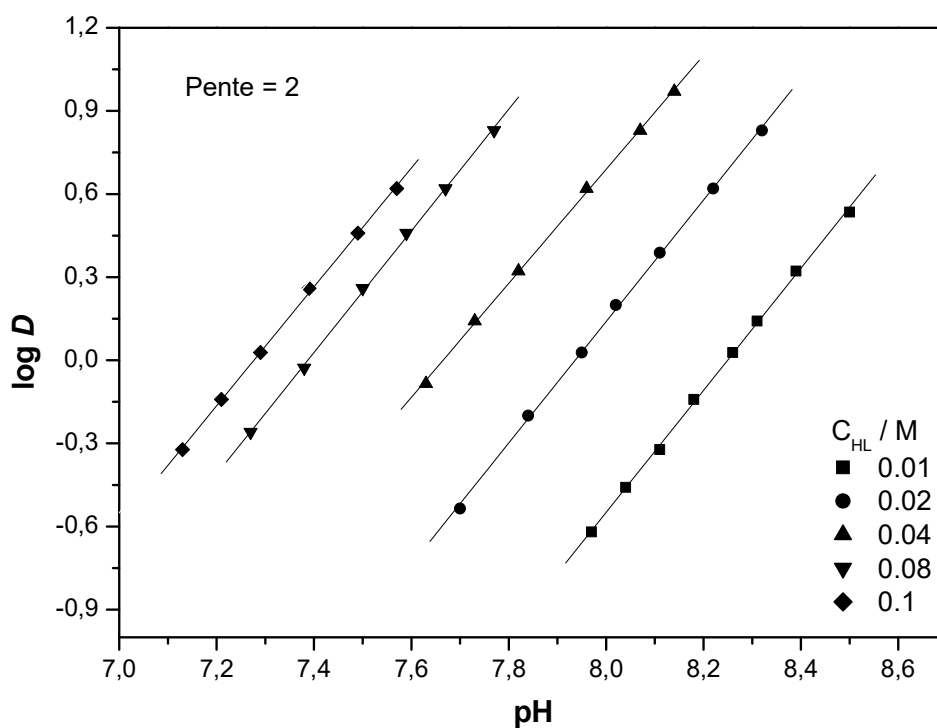


Figure III-1 : Influence du pH sur le coefficient de distribution à  $[(HL)_2]_{org}$  constant.

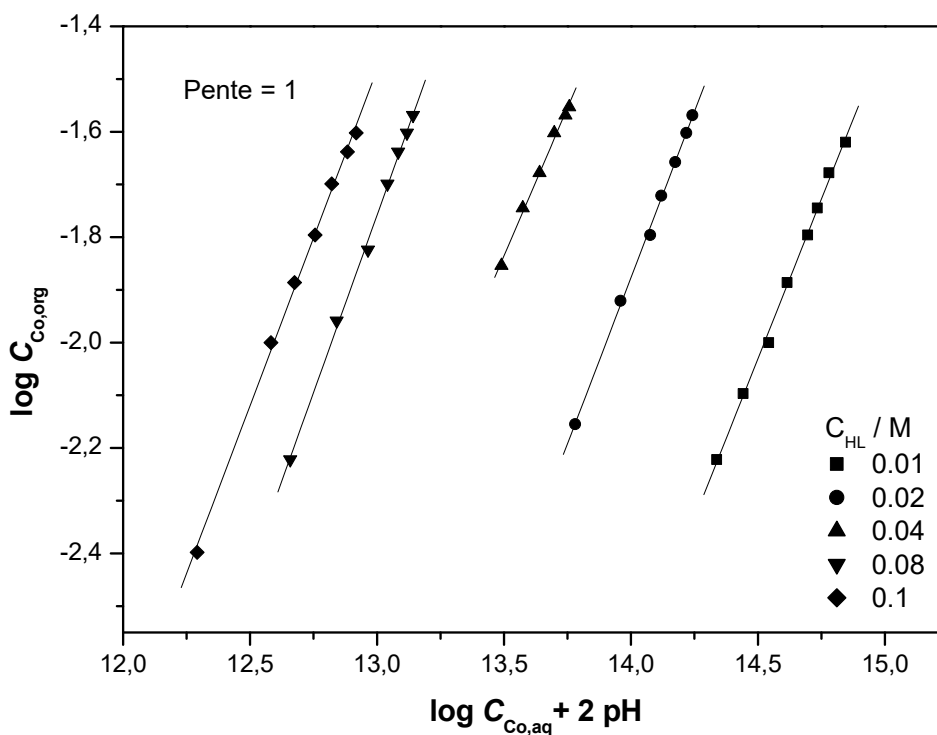


Figure III-2 : Degré de polymérisation de caprate du cobalt(II) à faible concentration en acide caprique.

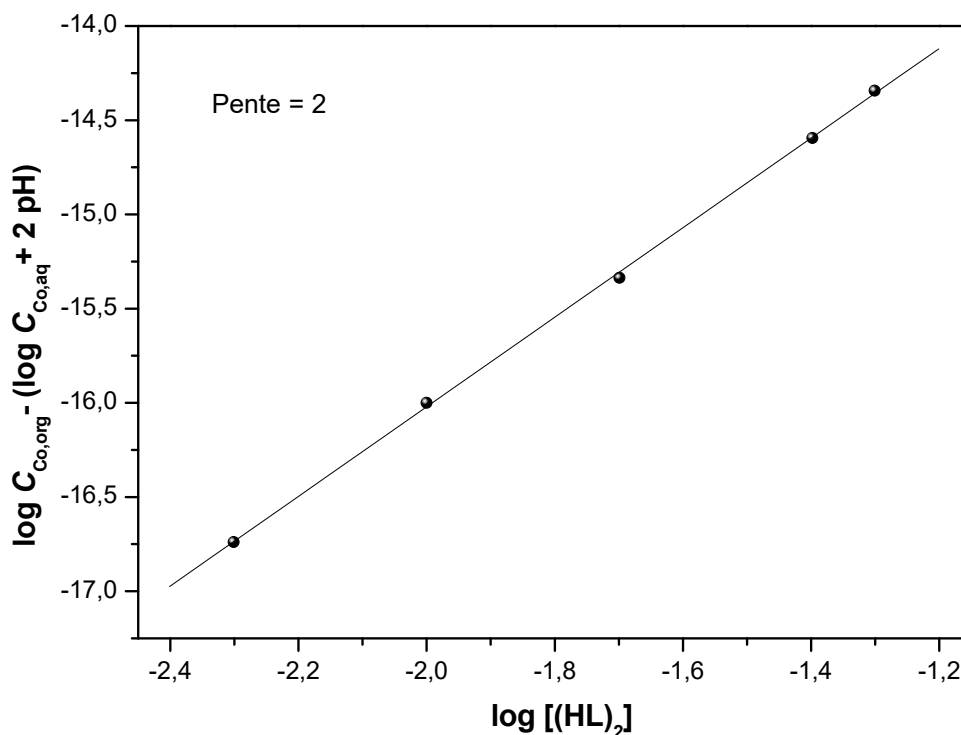
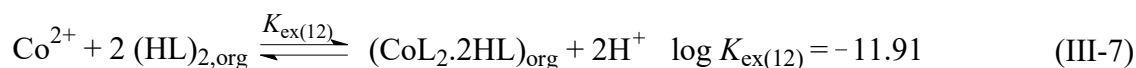
### III-3-2-3. Nombre de molécules de ligand incorporées dans le complexe métallique monomérique

En se basant sur l'équation (III-5), le graphe représentant la variation de  $(\log C_{\text{Co,org}} - (\log C_{\text{Co,aq}} + 2 \text{ pH}))$  en fonction de  $\log [(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  doit être linéaire avec une pente de  $(n+p)/2$ . La courbe indiquée sur la figure III-3 est également linéaire, dont la pente est presque égale à 2  $(= (2+p)/2)$ , c'est-à-dire,  $p = 2$ .

Cela signifie que les deux molécules d'acide caprique dimérique sont coordonnées à l'ion métallique du complexe extrait.

D'après les résultats du traitement ci-dessus, le complexe  $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL}$  représente l'espèce extraite principale. Cela est observé par Kopach et al. [4] dans l'extraction du cobalt(II) avec l'acide hexanoïque, octanoïque, décanoïque mais également par Lakshmanan et Lawson [5] dans l'extraction du cobalt(II) avec le kelex et l'oxine simple [6].

L'équilibre d'extraction pour le caprate du cobalt(II) est représenté par :

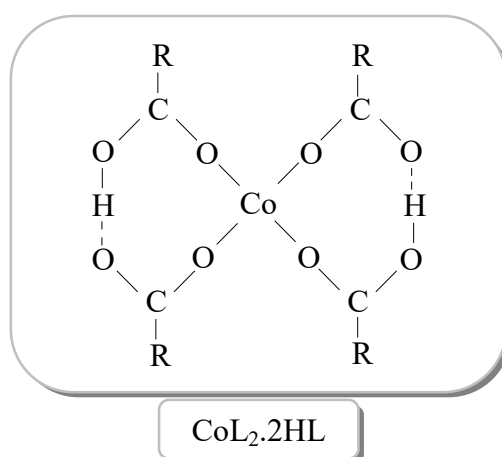


**Figure III-3 :** Nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du cobalt(II) monomérique.

Les valeurs logarithmiques de  $K_{\text{ex}}$  du cobalt(II) peuvent être évaluées pour chaque point expérimental d'après l'équation (III-8) :

$$\log K_{\text{ex}(12)} = \log D - 2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} - 2 \text{pH} \quad (\text{III-8})$$

L'ion central du cobalt(II) est entouré de deux molécules dimérique d'acide caprique, incorporées dans la sphère de coordination interne du métal via les atomes d'oxygène dans un plan carré. La structure suggérée des complexes extraits est représentée comme suit :



**Figure III-4** : Structure de caprate du cobalt(II) monomérique extrait dans la phase organique. Avec : L = RCOOH et R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.

### III-3-3. Etude de l'extraction du cobalt(II) à forte concentration en acide caprique

#### III-3-3-1. Effet du pH sur ( $\log D - \log C_{\text{Co,aq}}$ )

Les données obtenues de l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique dans la gamme de forte concentration sont représentées graphiquement sur les figures III-5–III-7.

Comme nous pouvons le constater sur la figure III-5, les courbes de ( $\log D - \log C_{\text{Co,aq}}$ ) en fonction du pH basées sur l'équation (III-6) sont des lignes droites avec une pente d'environ 4 ( $n_j = 4$ ), ce qui donne une valeur  $n$  égale à 2 si la valeur de  $j = 2$  est appliquée.

Cela indique la libération de 2 moles d'ions H<sup>+</sup> qui sont échangés pour 1 mole d'ion du cobalt(II) au cours de la procédure d'extraction.

#### III-3-3-2. Degré de polymérisation du complexe métallique extrait

Afin d'estimer le degré de polymérisation des espèces extraites et confirmer leurs nature, le graphe représentant la variation  $\log C_{\text{Co,org}}$  en fonction de ( $\log C_{\text{Co,aq}} + 2 \text{pH}$ ) est tracé à  $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  constant basé sur l'équation (III-5).

Le graphique illustré sur la figure III-6 forme des droites de pente d'environ 2 ( $j = 2$ ) suggérant la formation des espèces métalliques dimériques de composition  $(CoL_2.pHL)_2$ .

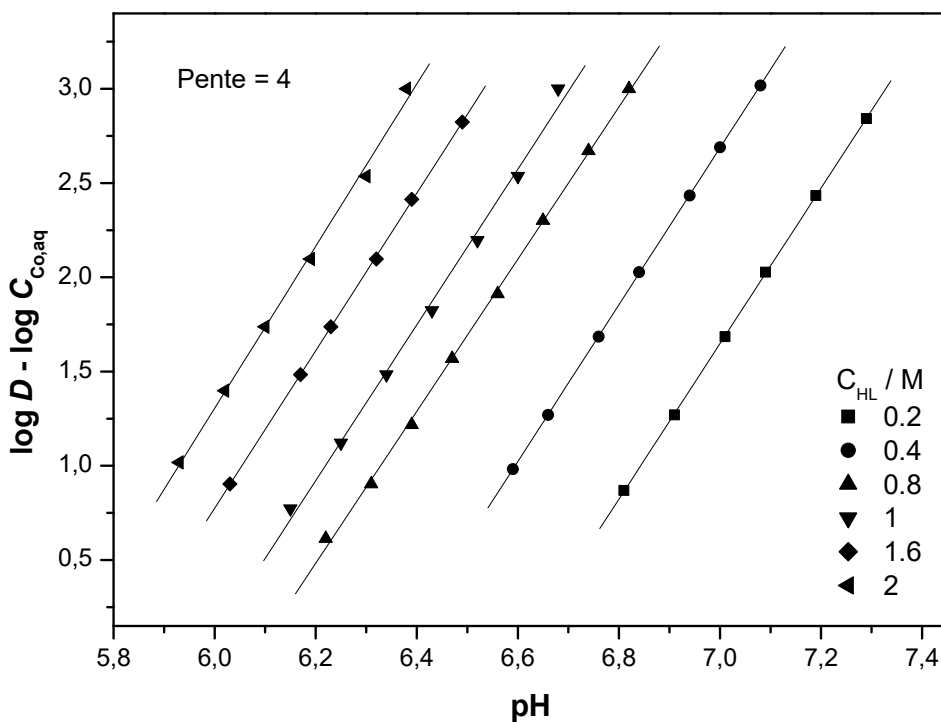


Figure III-5 : Influence du pH sur  $(\log D - \log C_{Co,aq})$

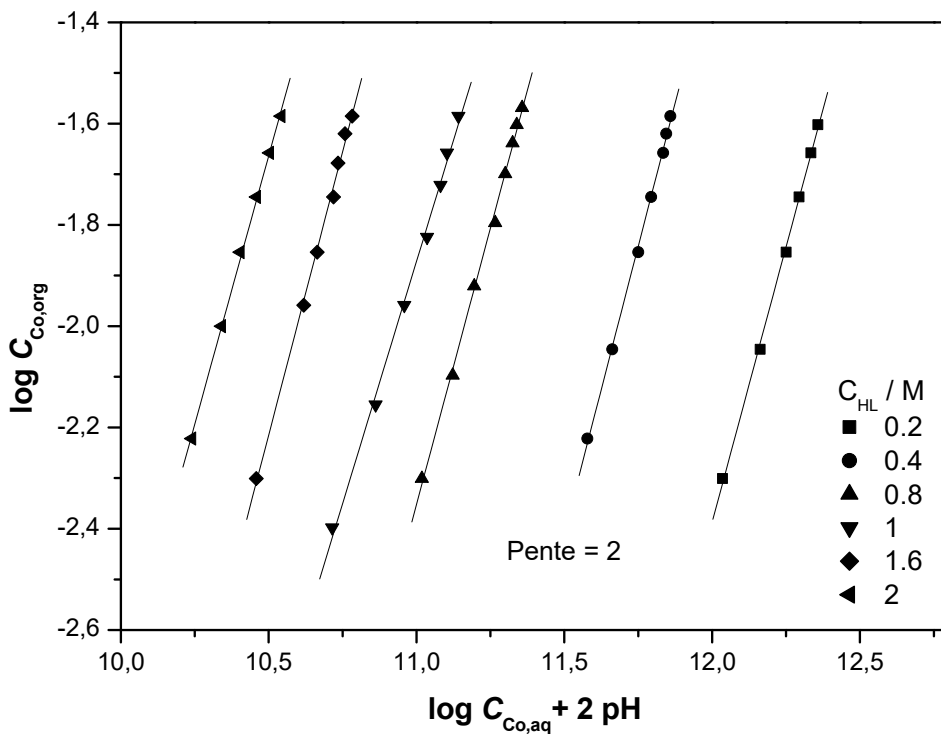


Figure III-6 : Degré de polymérisation de caprate du cobalt(II) à forte concentration en acide caprique.

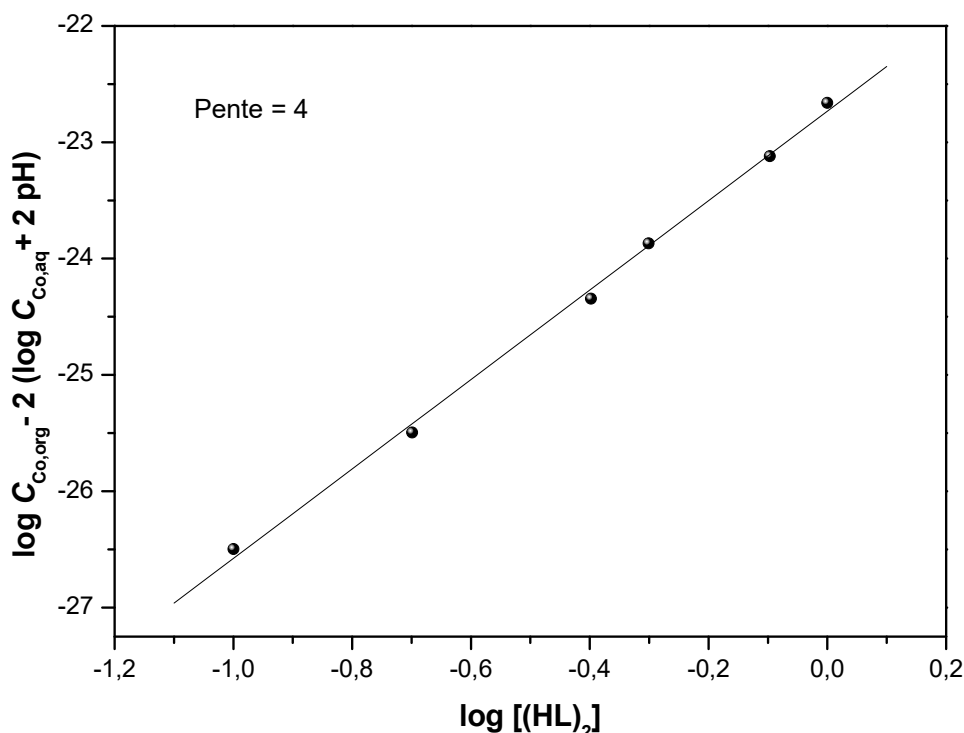
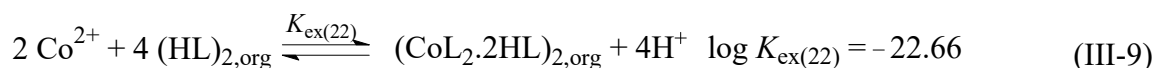
### III-3-3-3. Nombre de molécules de ligand incorporées dans le complexe métallique dimérique

Le nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate de cobalt(II) dimérique peut être obtenu à partir de la pente du graphe ( $\log C_{\text{Co,org}} - 2 (\log C_{\text{Co,aq}} + 2 \text{pH})$ ) en fonction de  $\log [(\text{HL})_2]_{\text{org}}$ . Comme le montre la figure III-7, la courbe est linéaire avec une pente au voisinage de 4, c'est-à-dire  $(2+p) = 4$  où  $p = 2$ .

La valeur logarithmique de la constante d'extraction de caprate du cobalt(II) dimérique,  $\log K_{\text{ex}(22)}$  peut être évaluée à partir de l'interception de la courbe présentée dans la figure III-7 à  $\log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} = 0$ , en se basant sur l'équation (III-5).

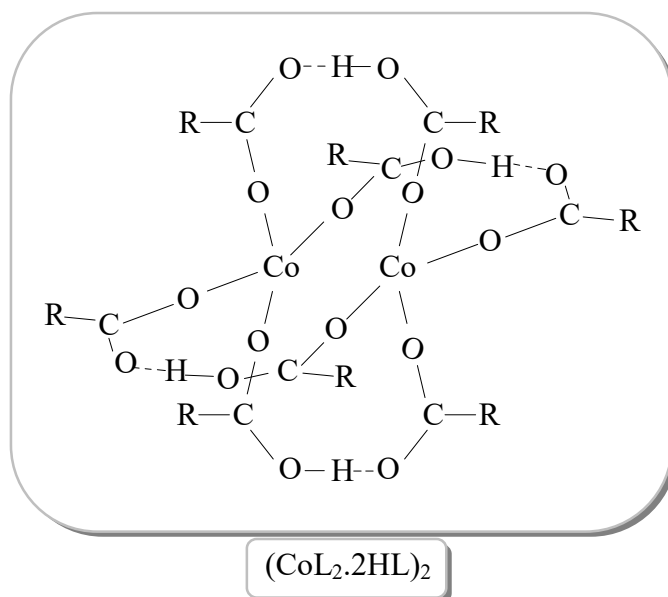
Donc, la composition des espèces extraites est  $(\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$ . Cela est en adéquation avec les résultats publiés pour l'extraction du cobalt(II) avec des acides carboxyliques dans des solvants apolaire [7–10].

L'équilibre d'extraction du cobalt(II) avec l'acide caprique est décrit comme suit :



**Figure III-7 :** Nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du cobalt(II) dimérique.

Le complexe dimérique extrait  $(\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$  est décrit par la figure III-8, où les atomes de cobalt(II) sont liés par paire à 4 molécules d'acide caprique dimériques bidentés.



**Figure III-8 :** Structure de caprate du cobalt(II) dimérique extrait dans la phase organique. Avec : L = RCOOH et R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.

#### III-3-4. Effet de la concentration d'acide caprique sur l'extraction du cobalt(II)

Afin d'étudier l'effet de l'augmentation croissante de la concentration de l'acide caprique sur la composition du caprate du cobalt(II) extrait dans la phase organique, nous avons réalisé l'étude de l'extraction du cobalt(II) par cet acide dans le chloroforme avec des concentrations différentes variant de 0.01 jusqu'à 2 M, à partir d'un milieu sulfate de force ionique unitaire. Les résultats expérimentaux estimés au cours de cette étude sont illustrés sur les figures III-9 et III-10.

Les représentations graphiques du pourcentage d'extraction E% en fonction du pH sont récapitulées sur la figure III-9 et indiquent que l'extraction du cobalt(II) s'accroît vers les valeurs du pH inférieur avec l'augmentation de la concentration de l'extractant.

Le graphe illustrant la variation de la concentration du cobalt(II) dans la phase organique en fonction de  $(\log [\text{Co}^{2+}] + 2 \text{ pH})$  dans la figure III-10, montre la variation du degré de polymérisation du caprate du cobalt(II) extrait et identifie leur nature dans la large gamme de concentration de l'acide caprique.



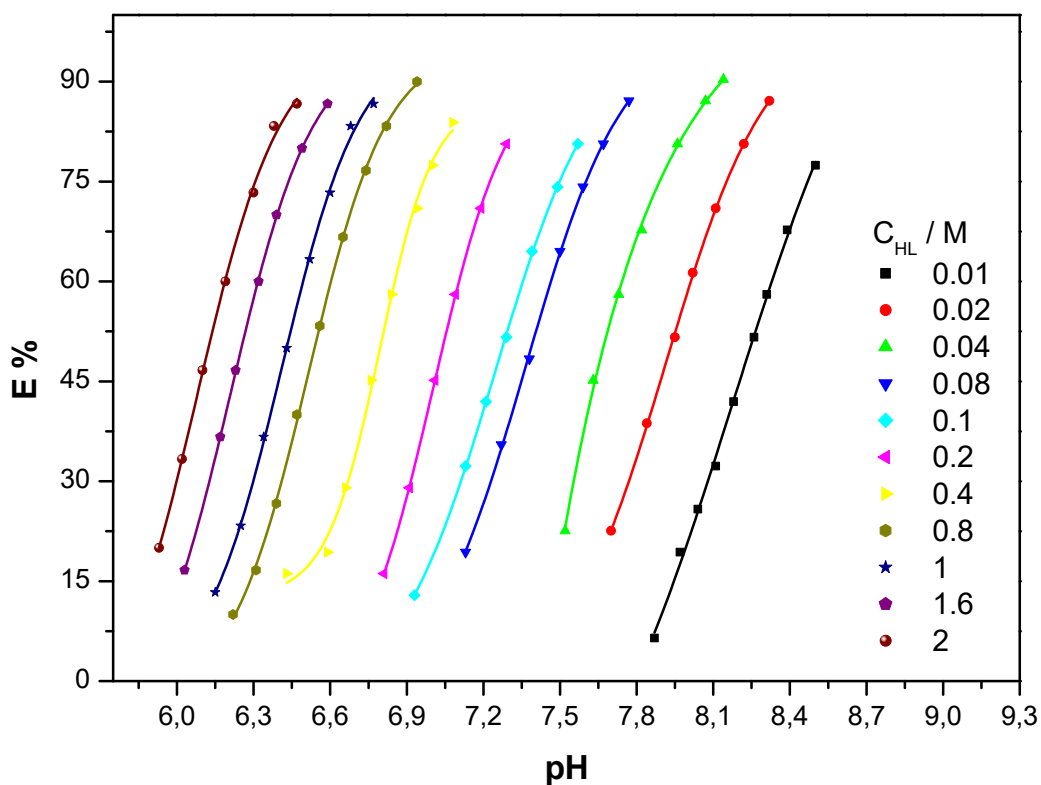


Figure III-9 : Extraction du cobalt(II) par l'acide caprique.  $[Co^{2+}] = 6.78 \times 10^{-3}$  M,  $[NaSO_4] = 0.33$  M.

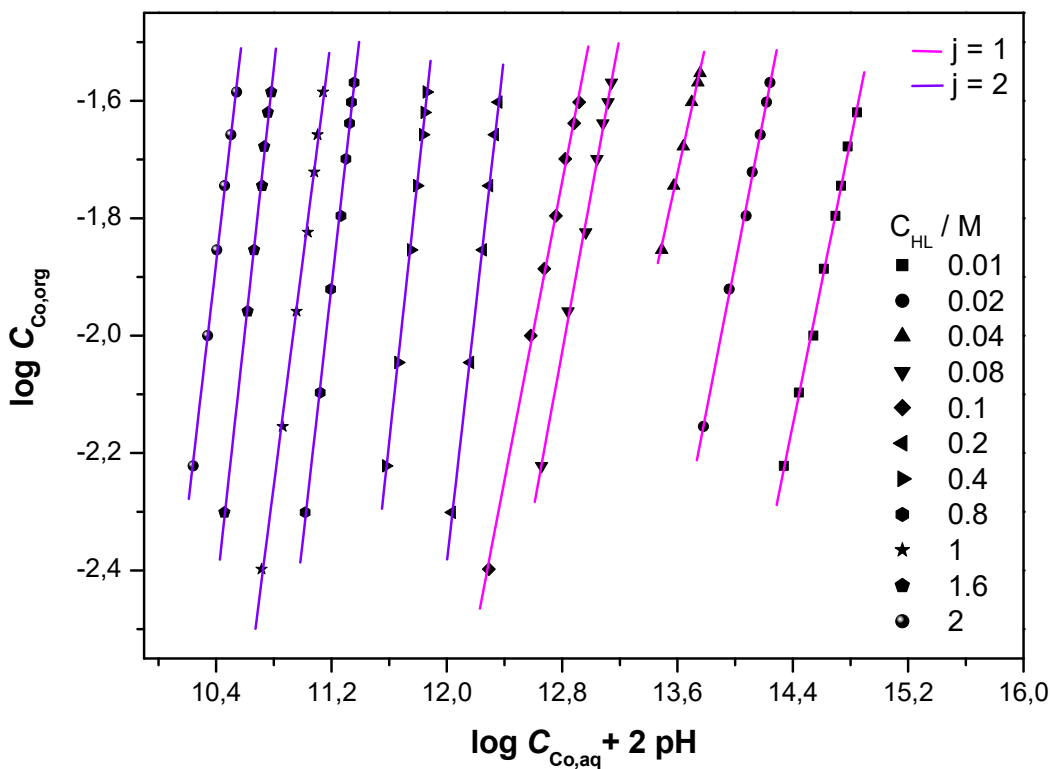


Figure III-10 : Le degré de polymérisation des complexes extraits du cobalt(II).

Les courbes linéaires de la figure III-10, illustrent ostensiblement que le degré de polymérisation du complexe extrait du cobalt(II) est égale à l'unité dans l'intervalle de faibles concentrations en acide caprique (0.01–0.1M).

Cela justifie immanquablement la formation des monomères (complexes mononucléaires) dans le chloroforme de type  $\text{CoL}_2\cdot 2\text{HL}$  alors que le degré de polymérisation du complexe métallique formé est égale à deux dans la gamme de fortes concentrations de ce ligand (0.2–2M). Cela démontre donc que les espèces extraites sont des dimères (complexes dinucléaires) de composition  $(\text{CoL}_2\cdot 2\text{HL})_2$ .

Les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction  $K_{\text{ex}}$  et les stœchiométries des espèces extraites sont résumées dans le tableau III-1 :

**Tableau III-1 :** Valeurs de  $\log K_{\text{ex}}$  pour l'extraction de cobalt(II) en milieu sulfate par l'acide caprique et à 25°C.

Phase aqueuse	Phase organique		Espèce extraite	$\log K_{\text{ex}}$	Référence
	Solvant	Extractant			
[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0.33 M [Co <sup>2+</sup> ] = 6.78×10 <sup>-3</sup> M	Chloroforme	Acide caprique 0.01-0.1 M	CoL <sub>2</sub> ·2HL	-11.91	Ce travail
		Acide caprique 0.2-2 M	(CoL <sub>2</sub> ·2HL) <sub>2</sub>	-22.66	
NA	Heptane	Acide hexaoïque, octaoïque, décanoïque	CoL <sub>2</sub> ·2HL	-11.88 -11.44 -11.26	[4]
NA	Heptane	Acide octaoïque	CoL <sub>2</sub> ·4HL (CoL <sub>2</sub> ·2HL) <sub>2</sub>	-12.04 - 20.32	[7]
NA	Benzène	Acide naphténiq	(CoL <sub>2</sub> ·2HL) <sub>2</sub>	NA	[8]
NA	Benzène	Acide décanoïque	CoL <sub>2</sub> ·4HL) (CoL <sub>2</sub> ·2HL) <sub>2</sub>	- 11.2 - 19.7	[9]
[NaNO <sub>3</sub> ] = 0.1 M [Co <sup>2+</sup> ] = 0.005 M	Benzène	Acide versatiqu 911 0.1-1 M	CoL <sub>2</sub> ·4HL (CoL <sub>2</sub> ·2HL) <sub>2</sub>	-11.81 -21.85	[10]

NA : not available (indisponible).

On constate, d'après le tableau ci-dessus, que les valeurs de  $\log K_{ex}$  de ce travail et celles déterminées par d'autres auteurs sont relativement différentes. Cela est dû probablement à la nature des complexes du cobalt(II) extraits et à la différence de conditions opératoires telle que la nature de la phase organique et la concentration des espèces présentes dans la phase aqueuse.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. Kojima, M. Yoshida, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 987 (1970).
- [2] M. Tanaka, *Yōbai Chūshutsu no Kagaku (Chemistry of solvent extraction)* (in Japanese), Tokyo, Kyōritsu Shuppan, p. 99 (1977).
- [3] H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 29, 143 (1985).
- [4] S. Kopach, Y. Shantulya, Y. Kalem'kevich, T. Pardelya, *Zh. Neorg. Khim.*, 26, 1625 (1981).
- [5] V. I. Lakshmanan, G. J. Lawson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 4285 (1973).
- [6] J. Stry, *The solvent extraction of metal chelates*, Oxford, Pergamon Press, p. 85 (1965).
- [7] M. J. Jaycock, A. D. Jones, C. Robinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 887 (1974).
- [8] A. W. Fletcher, D. S. Flett, *J. Appl. Chem.*, 14, 250 (1964).
- [9] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Goto, *Solvent Extraction Chemistry*, North-Holland, Amsterdam, p. 154 (1967).
- [10] J. Shibata, S. Nishimura, *Nippon. Kinzoku. Gakkaishi.*, 39, 206 (1975).

## *CHAPITRE IV*

### ***ETUDE DE L'EXTRACTION DU NICKEL(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE***

## IV-1. INTRODUCTION

Après avoir démontré, dans le chapitre précédent, que la stœchiométrie des complexes extraits du cobalt(II) dans le chloroforme dépend de la concentration de l'extractant dans la gamme (0.01-2M), nous nous suggérons dans ce qui suit l'étude de l'extraction du nickel(II) dans les mêmes conditions opératoires.

Cette étude est réalisée d'une part, pour mieux cerner le mécanisme réactionnel de l'extraction du nickel(II) qui nécessite la détermination des coefficients stœchiométriques des équilibres d'extraction; d'autre part pour comparer l'extraction du nickel(II) avec celle du cuivre(II) et du cobalt(II) étudiées dans les chapitres précédents (II, III).

Ces études sont également effectuées dans le but d'optimiser les paramètres d'extraction, la recherche des stœchiométries des espèces extraites ainsi que la détermination des constantes conditionnelles d'extraction.

## IV-2. PARTIE EXPERIMENTALE

### IV-2-1. Produits et solutions

- Sulfate de nickel(II) hydraté ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), fourni par Biochem, utilisé comme métal extrait à partir de la phase aqueuse.
- Les mêmes produits que ceux utilisés précédemment (Chapitre II), à l'exception le sulfate de cuivre hydraté.

La composition initiale des deux phases est comme suit :

- Phase aqueuse :  $[\text{Ni}^{2+}]_i = 6.81 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$ ;
- Phase organique :  $[\text{HL}]_{i,\text{org}} = 0.005\text{--}2 \text{ M}$  dans le chloroforme.

### IV-2-2. Techniques et appareillages

Les mêmes techniques et appareillages que ceux utilisés dans le chapitre précédent.

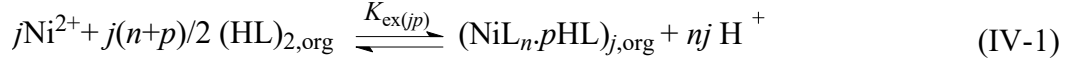
### IV-2-3. Procédure analytique de l'extraction (Mode opératoire)

L'extraction du nickel(II) par l'acide caprique est réalisée avec la même méthode que celle utilisée et démontrée dans le chapitre précédent. Le dosage du nickel(II) dans la phase aqueuse est déterminé par spectrophotométrie visible à 720 nm.

### IV-3. RESULTATS ET DISCUSSION

#### IV-3-1. Traitement mathématique d'équilibre d'extraction du nickel(II) par l'acide caprique

Selon Tanaka [1], l'extraction de cations métalliques divalents tels que le nickel(II) par des acides carboxyliques est formulée par l'équation générale suivante :



La constante d'équilibre  $K_{\text{ex}(jp)}$  pour cette réaction est exprimée par :

$$K_{\text{ex}(jp)} = \frac{[(\text{NiL}_n\text{pHL})_j]_{\text{org}} [\text{H}^+]^{nj}}{[\text{Ni}^{2+}]^j [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(n+p)/2}} \quad (\text{IV-2})$$

où l'indice org désigne la phase organique et  $(\text{HL})_2$  représente la forme dimérique de l'acide dans la phase organique. La concentration molaire totale de l'acide dans la phase organique  $C_{\text{HL,org}}$  est liée à la concentration des dimères par :  $C_{\text{HL,org}} = 2[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$ .

L'hydrolyse et la complexation du nickel(II) étant négligeables dans la phase aqueuse. Par suite, la concentration totale de nickel(II) dans la phase aqueuse  $C_{\text{Ni,aq}}$  peut être considérée comme  $[\text{Ni}^{2+}]$  dans nos conditions expérimentales.

Nous considérons que les espèces métalliques prédominantes dans le système sont  $(\text{NiL}_n\text{pHL})_j$  dans la phase organique et les ions métalliques  $\text{Ni}^{2+}$  dans la phase aqueuse.

La concentration totale de nickel(II) dans le chloroforme est décrite par l'équation (IV-3) :

$$\begin{aligned} C_{\text{Ni,org}} &= j [(\text{NiL}_n\text{pHL})_j]_{\text{org}} \\ &= j K_{\text{ex}(jp)} [\text{Ni}^{2+}]^j [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(n+p)/2} / [\text{H}^+]^{nj} = j K_{\text{ex}(jp)} C_{\text{Ni,aq}}^j [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(n+p)/2} / [\text{H}^+]^{nj} \end{aligned} \quad (\text{IV-3})$$

Compte tenu de l'équation (IV-2), le coefficient de distribution du nickel(II) entre les deux phases est donné par :

$$D = C_{\text{Ni,org}} / C_{\text{Ni,aq}} = j K_{\text{ex}(jp)} C_{\text{Ni,aq}}^{(j-1)} [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(n+p)/2} / [\text{H}^+]^{nj} \quad (\text{IV-4})$$

Les équations (IV-5) et (IV-6) sont dérivées à partir des équations (IV-3) et (IV-4), respectivement :

$$\log C_{\text{Ni,org}} = j (\log C_{\text{Ni,aq}} + n \text{pH}) + j(n+p)/2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + \log K_{\text{ex}(jp)} + \log j \quad (\text{IV-5})$$

et

$$\log D = (j-1) \log C_{\text{Ni,aq}} + j(n+p)/2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + nj \text{pH} + \log K_{\text{ex}(jp)} + \log j \quad (\text{IV-6})$$

La méthode des pentes est une méthode couramment utilisée par de nombreux chercheurs pour déterminer la stœchiométrie des divers complexes organométalliques dans les solvants organiques [2].

Le côté gauche des équations (IV-5) et (IV-6) peut être tracé en fonction de chacune des variables impliqués, en maintenant les autres paramètres constants. Cela permettra une évaluation préliminaire des coefficients stœchiométriques ( $n$ ,  $j$  et  $p$ ) par la procédure d'analyse des pentes. Par conséquent, le complexe de nickel(II) extrait  $(\text{NiL}_n\text{-pHL})_j$  et leurs constantes d'extraction  $K_{\text{ex}(jp)}$  sont ainsi déterminés.

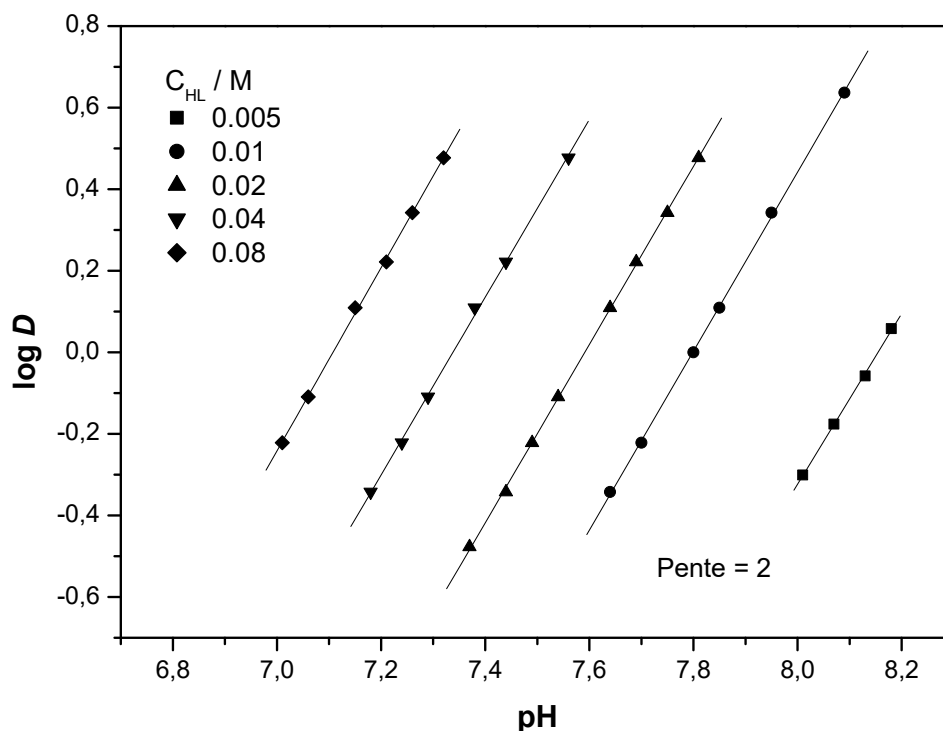
### IV-3-2. Etude de l'extraction du nickel(II) à faible concentration en acide caprique

#### IV-3-2-1. Effet du pH

Les résultats expérimentaux de l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique dans la gamme de faible concentration sont présentés dans les figures de IV-1 à IV-3.

Nous pouvons constater que l'extraction du nickel(II), d'après la figure IV-1, accroît avec l'augmentation de la concentration de l'extractant. De plus, la variation de  $\log D$  en fonction du pH montre des lignes droites continues avec une pente presque égale à 2 ( $n = 2$ ).

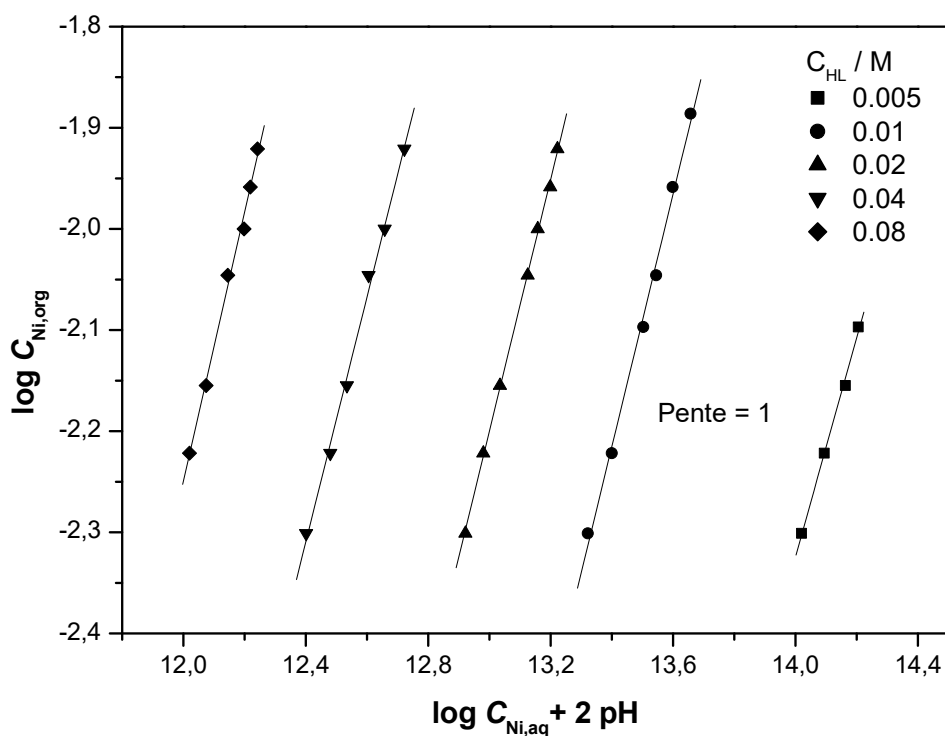
Cela indique que 2 moles d'ions  $\text{H}^+$  sont échangées par 1 mole d'ion métallique au cours du processus d'extraction.



**Figure IV-1** : Influence du pH sur le coefficient de distribution à  $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  constant.

### IV-3-2-2. Degré de polymérisation du complexe métallique extrait

L'équation (IV-5) permet de déterminer la nature du complexe formé en traçant  $\log C_{\text{Ni,org}}$  en fonction de  $(\log C_{\text{Ni,aq}} + 2 \text{ pH})$  dans la figure IV-2. Les courbes sont linéaires avec une pente égale à l'unité ( $j = 1$ ). Cela indique, évidemment, l'extraction des espèces monomériques dans la phase organique du type  $\text{NiL}_2 \cdot p\text{HL}$ .



**Figure IV-2 :** Degré de polymérisation de caprate du nickel(II) à faible concentration en acide caprique.

### IV-3-2-3. Nombre de molécules de ligand incorporées dans le complexe métallique monomérique

Pour déterminer le nombre de molécules du ligand incorporées dans le complexe extrait du nickel(II), l'expression  $(\log C_{\text{Ni,org}} - (\log C_{\text{Ni,aq}} + 2 \text{ pH}))$  est tracée en fonction de  $\log [(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  (figure IV-3).

La pente du graphe est approximativement égale à 2 qui correspond à  $j(n+p)/2$  tiré de l'équation (IV-5). Cela donne une valeur de  $p = 2$ , en prenant la valeur de  $n = 2$  et  $j = 1$ .

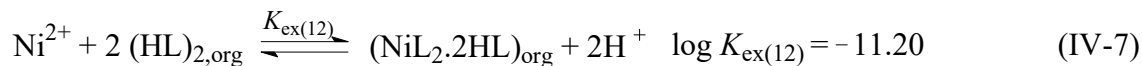
En effet, le nickel(II) est solvato par deux molécules d'acide caprique dimériques, d'où la composition du complexe extrait dans le chloroforme est de la forme  $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL}$ .

Cette structure reflète la capacité de l'acide caprique à agir comme ligand dimérique bidenté.



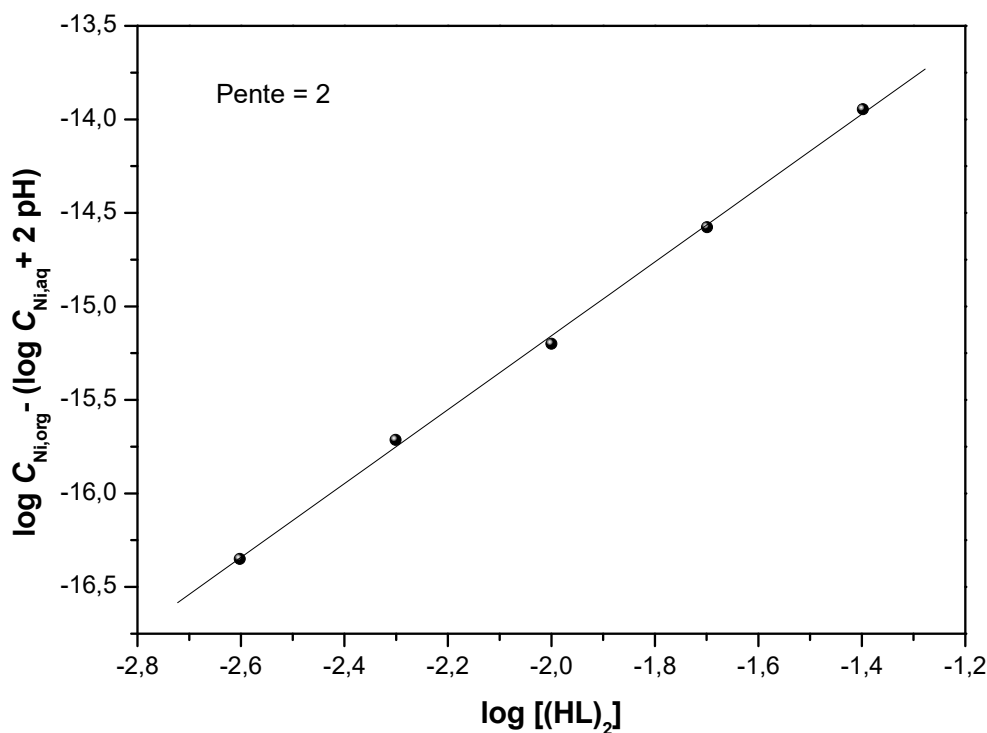
Le même type de complexe défini par Elizalde et al. [3] dans l'extraction du nickel(II) par l'acide n-dodécanoïque dissous dans le toluène.

Le mécanisme d'extraction du nickel(II) pourrait être écrit comme suit :



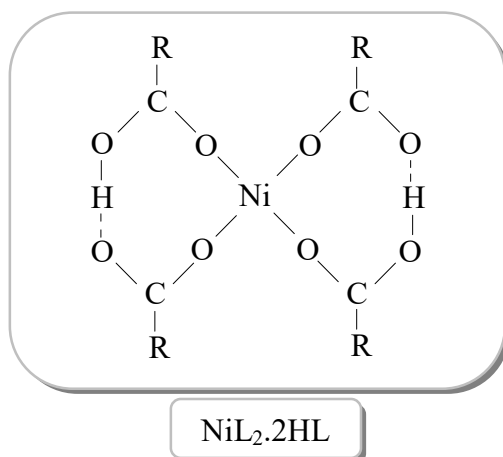
Avec une constante d'extraction logarithmique  $\log K_{\text{ex}(12)} = -11,20$  calculée à partir de l'équation (IV-8) pour chaque point expérimental :

$$\log K_{\text{ex}(12)} = \log D - 2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} - 2 \text{pH} \quad (\text{IV-8})$$



**Figure IV-3 :** Nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du nickel(II) monomérique.

Comme nous pouvons le voir dans la figure IV-4, l'ion central du nickel(II) est entouré de deux molécules dimérique de l'extractant qui se lient au métal simultanément par quatre atomes d'oxygène dans un plan carré.



**Figure IV-4** : Structure de caprate du nickel(II) monomérique extrait dans la phase organique. Avec : L = RCOOH et R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.

### IV-3-3. Etude de l'extraction du nickel(II) à forte concentration en acide caprique

#### IV-3-3-1. Effet du pH sur ( $\log D - \log C_{Ni,aq}$ )

Les résultats expérimentaux obtenus à partir de l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique dans la gamme de forte concentration sont illustrés graphiquement sur les figures IV-5, IV-6 et IV-7. Les courbes de ( $\log D - \log C_{Ni,aq}$ ) en fonction du pH basées sur l'équation (IV-6) sont représentées dans la figure IV-5.

Dans l'intervalle de concentration en extractant 0.1-1 M, les courbes sont des lignes droites avec une pente d'environ 4 ( $n_j = 4$ ). Cela nous donne une valeur  $n$  égale à 2 si la valeur de  $j = 2$  est utilisée. Mais concernant les deux courbes linéaires à la concentration 1.6 et 2 M ont une pente égale à environ 3.

#### IV-3-3-2. Degré de polymérisation du complexe métallique extrait

Afin d'affirmer la nature des complexes du nickel(II) formés dans le chloroforme, le degré de polymérisation  $j$  est évalué à partir de la pente du graphe de  $\log C_{Ni,org}$  en fonction de ( $\log C_{Ni,aq} + 2 \text{ pH}$ ) à  $[(HL)_2]_{org}$  constant (figure IV-6).

Dans la gamme de concentration en extractant 0.1-1 M, le graphe donne lieu à des lignes droites de pente égale à 2. Néanmoins, les deux dernières courbes linéaires (1.6-2 M) ont une pente au alentour de l'unité (1.15 et 1.3).

D'après les pentes estimés du traitement graphique, les espèces extraites du nickel(II) semblent être, respectivement, des dimères  $(NiL_2.pHL)_2$  et des monomères  $NiL_2.pHL$ , dans les gammes de concentrations en extractant 0.1-1 M et 1.6-2 M.

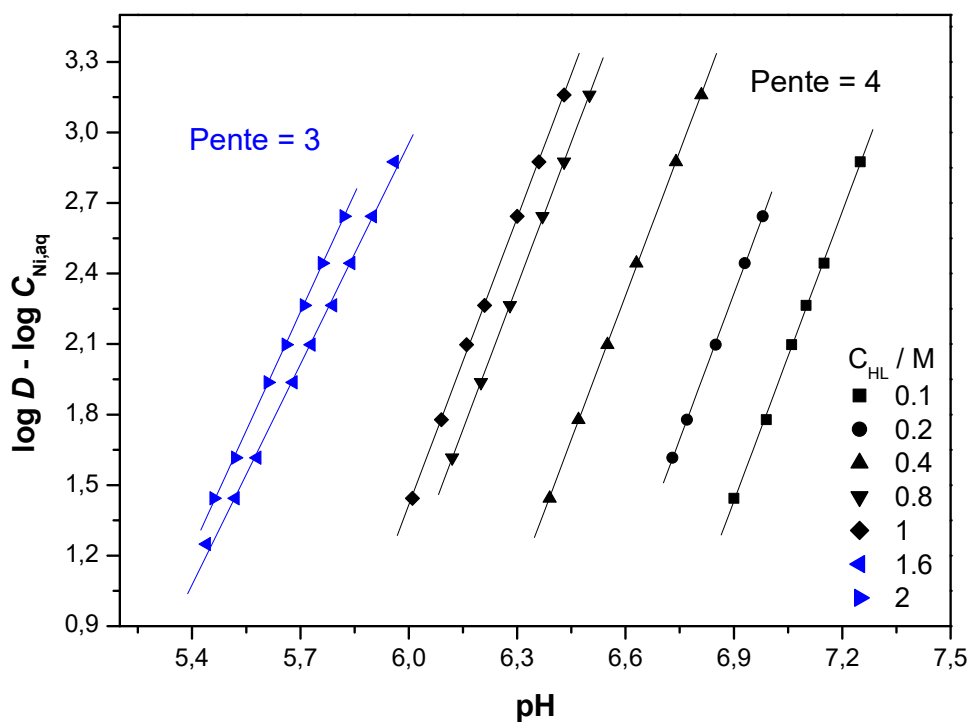


Figure IV-5 : Influence du pH sur  $(\log D - \log C_{Ni, aq})$

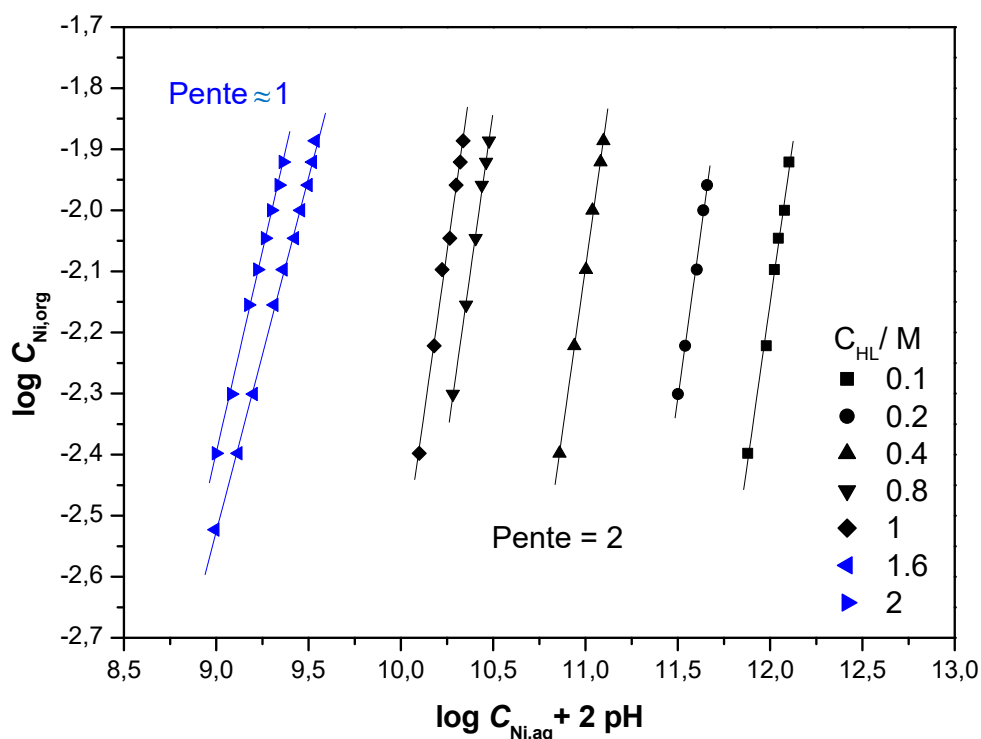


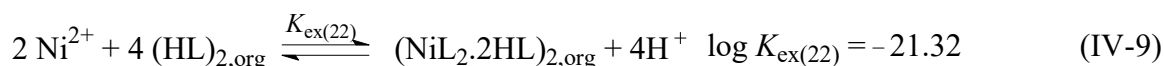
Figure IV-6 : Degré de polymérisation de caprate du nickel(II) à forte concentration en acide caprique.

### IV-3-3-3. Nombre de molécules de ligand incorporées dans le complexe métallique dimérique et monomérique

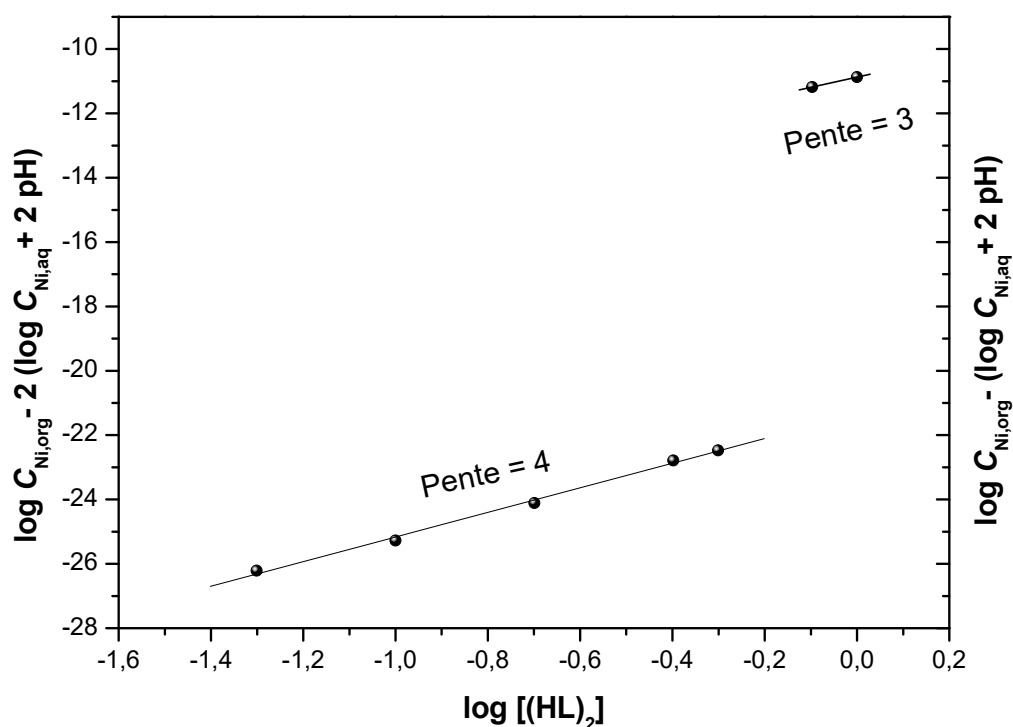
Le nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le complexe dimérique extrait est déterminé à partir de la pente de la courbe de  $(\log C_{\text{Ni,org}} - 2 (\log C_{\text{Ni,aq}} + 2 \text{pH}))$  en fonction de  $\log [(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  dans l'intervalle de concentration en extractant 0.1-1 M.

La figure IV-7 montre un bon ajustement à une ligne droite avec une pente de 4 qui représente le rapport  $2(2 + p)/2$ , ce qui donne  $p = 2$ . Par conséquent, la composition de caprate du nickel(II) dimérique est définie comme  $(\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$ . Cela est en adéquation avec les résultats publiés pour l'extraction du nickel(II) avec des acides carboxyliques dans les solvants apolaire [3-7].

Donc, l'équilibre d'extraction correspondant est défini comme suit :



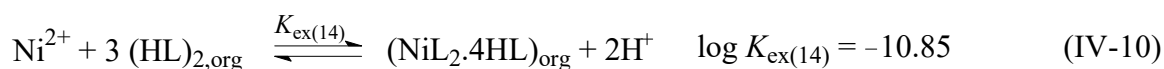
La constante d'extraction logarithmique est obtenue à partir de l'intersection de la courbe de la figure IV-7 à  $\log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} = 0$ , avec  $\log K_{\text{ex}(22)} = -21.32$ .



**Figure IV-7 :** Nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du nickel(II) dimérique.

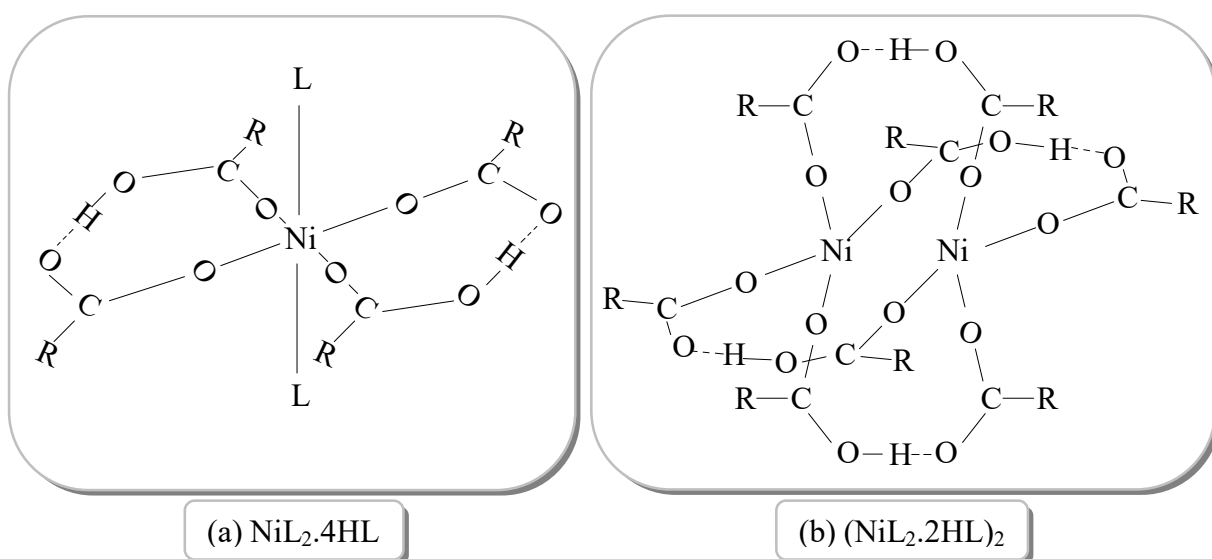
Dans la gamme de concentration en extractant 1.6-2 M, le nombre de molécules d'extractant incorporées dans le complexe monomérique formé est obtenu à partir de la pente du graphe représentant la variation de  $(\log C_{\text{Ni,org}} - (\log C_{\text{Ni,aq}} + 2 \text{ pH}))$  en fonction de  $\log [(\text{HL})_2]_{\text{org}}$  (figure IV-7). La pente évaluée a une valeur approximativement égale à 3 qui représente le rapport  $(2+p)/2$ , il en résulte que  $p \approx 4$ .

De ce fait, nous pouvons déduire que l'équilibre d'extraction est comme suit :



En effet, l'extrapolation basée sur les deux droites représentant les deux concentrations 1.6 et 2 M (figure IV-6) n'est pas satisfaite pour en déduire le nombre de molécules d'acide caprique engagées dans la complexation ( $p \approx 4$ ) (figure IV-7). En se basant sur la spectroscopie UV-visible et infrarouge (chapitre V), nous pouvons aborder la structure assez probable des espèces  $\text{NiL}_2 \cdot 4\text{HL}$  et mieux cerner leur géométrie.

Dans la structure du complexe dimérique (b) de la figure IV-8, les atomes de nickel(II) sont pontés par paire à 4 molécules du ligand dimériques bidentées, alors que celle du complexe monomérique (a), l'ion central du nickel(II) est entouré de deux molécules dimériques bidentées d'acide caprique dans un plan carré avec deux molécules d'acide non dissociées en position axiale. Nous pouvons ainsi représenter schématiquement les deux types de complexes sous la forme suivante :

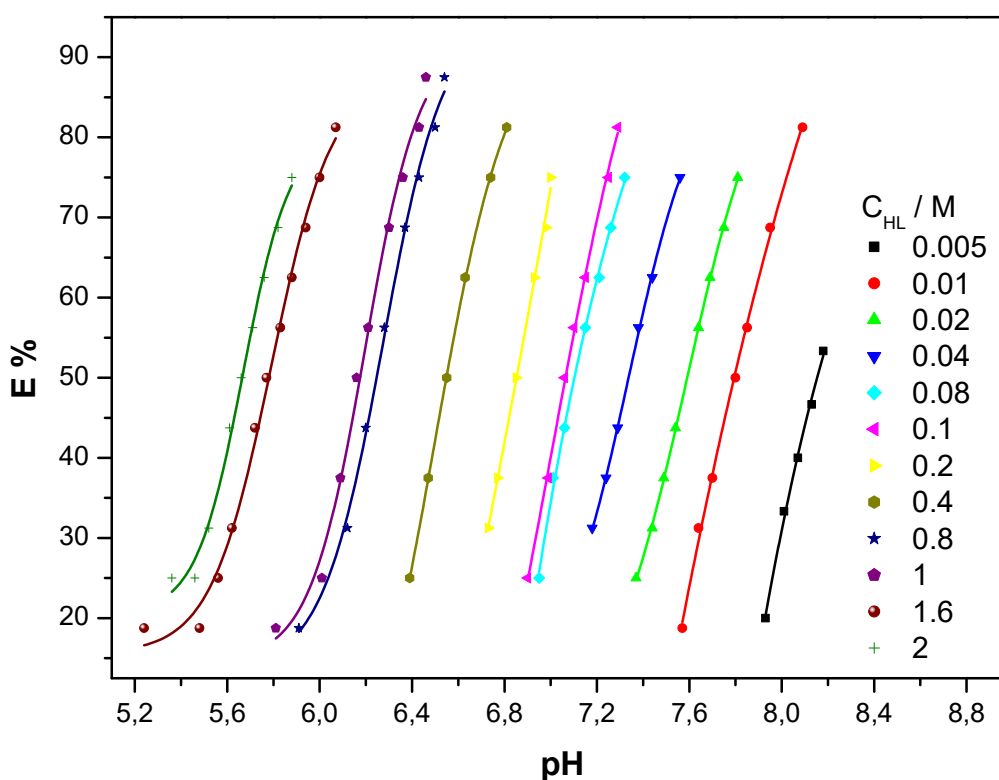


**Figure IV-8** : Structure de caprates du nickel(II) extraits à forte concentration en acide caprique. Avec : L = RCOOH et R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.

#### IV-3-4. Effet de la concentration d'acide caprique sur l'extraction du nickel(II)

Dans le but d'étudier l'impact de l'augmentation croissante de la concentration de l'acide caprique sur la structure du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons effectué l'extraction du nickel(II) à partir d'un milieu sulfate de force ionique unitaire par l'acide caprique dissous dans le chloroforme à diverses concentrations allant de 0.005 jusqu'à 2 M. Les figures IV-9 et IV-10 récapitulent les données obtenues de l'expérimentation sous nos conditions opératoires.

Les courbes du pourcentage d'extraction E% en fonction du pH sont présentées dans la figure IV-9. L'analyse de ces courbes, montre que l'extraction du nickel(II) est favorisée vers les valeurs du pH inférieur et avec l'augmentation de la concentration de l'extractant.



**Figure IV-9 :** Extraction du nickel(II) par l'acide caprique.  $[\text{Ni}^{2+}] = 6.81 \times 10^{-3}$  M,  $[\text{NaSO}_4] = 0.33$  M.

La représentation graphique de  $\log C_{\text{Ni,org}}$  en fonction de  $(\log [\text{Cu}^{2+}] + 2 \text{ pH})$  est illustrée sur la figure IV–10. Cette figure indique la variation du degré de polymérisation du complexe extrait du nickel(II). En effet, cela reflète simultanément leur nature dans la large gamme de concentration en acide caprique.

Comme nous pouvons le constater dans la figure IV–10, le degré de polymérisation du complexe extrait du nickel(II) est égal à l'unité dans l'intervalle de faibles concentrations en acide caprique (0.005–0.08M). Cela indique, de façon évidente, la formation des espèces monomériques (mononucléaires) dans le chloroforme qui a pour stœchiométrie  $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL}$ . Alors que le degré de polymérisation du complexe métallique formé est égale à deux dans la gamme de fortes concentrations de ce ligand (0.1–1M). Cela indique assurément l'existence des espèces dimériques (dinucléaires) sous la forme  $(\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$ .

La figure IV–10 montre également des complexes métalliques monomériques (mononucléaires) de composition  $\text{NiL}_2 \cdot 4\text{HL}$  qui apparaissent dans les concentrations les plus élevée en extractant (1.6–2 M), où le degré de polymérisation dans ce cas est égal à l'unité.

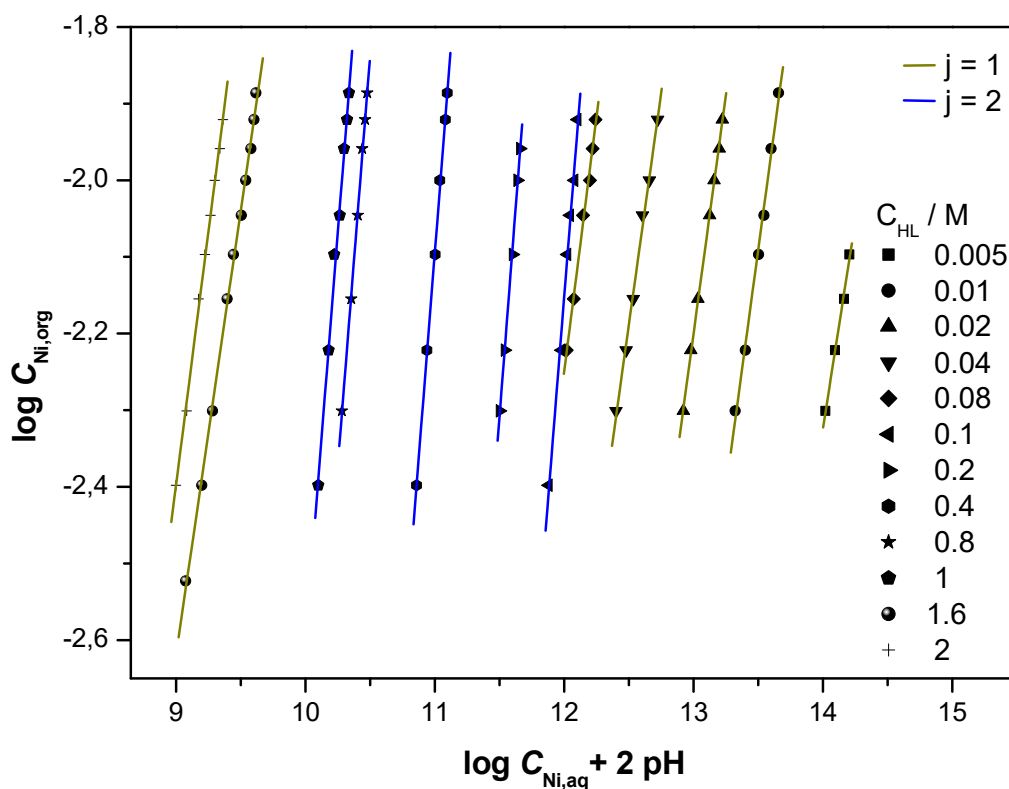


Figure IV-10 : Le degré de polymérisation des complexes extraits du nickel(II).

Le tableau suivant permet une comparaison de quelques systèmes d'extraction apparus dans certaines revues de la littérature, en lien avec notre travail. Les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction  $K_{ex}$  et les stœchiométries des espèces extraites sont récapitulées dans le tableau suivant :

**Tableau IV-1** : Valeurs de  $\log K_{ex}$  pour l'extraction de nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique et à 25°C.

Phase aqueuse	Phase organique		Espèce extraite	$\log K_{ex}$	Référence
	Solvant	Extractant			
[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0.33 M [Ni <sup>2+</sup> ] = 6.81×10 <sup>-3</sup> M	Chloroforme	Acide caprique 0.005-0.08 M	NiL <sub>2</sub> .2HL	-11,20	Ce travail
		Acide caprique 0.1-1 M	(NiL <sub>2</sub> .2HL) <sub>2</sub>	-21.32	
		Acide caprique 1.6-2 M	NiL <sub>2</sub> .4HL	-10.85	
[NaNO <sub>3</sub> ] = 2 M [Ni <sup>2+</sup> ] = 0.5×10 <sup>-3</sup> M	Toluène	Acide n- dodécanoïque 0.05-0.300 M	NiL <sub>2</sub>	-12.92	[3]
			NiL <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub>	-11.52	
			[NiL <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	-18.96	
			[NiL <sub>2</sub> (HL) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	-26.57	
[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 1 M [Ni <sup>2+</sup> ] = 10 <sup>-2</sup> M	Heptane	Acide octoïque 0.32, 0.55, 1, 1.41	(NiL <sub>2</sub> .2HL) <sub>2</sub>	-19.13	[4]
[NaClO <sub>4</sub> ] = 0.1 M [Ni <sup>2+</sup> ] = 5×10 <sup>-3</sup> M	Benzène	Acide caprique 0.5, 0.7, 1 M	NiL <sub>2</sub> .4HL	-11.34	[5]
			(NiL <sub>2</sub> .2HL) <sub>2</sub>	-19.15	
NA	Benzène	Acide Naphténiq	(NiL <sub>2</sub> .2HL) <sub>2</sub>	NA	[6]
[NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ] = 1 M [Ni <sup>2+</sup> ] = (29.1-29.8)10 <sup>-3</sup> M	n-Hexane	Acide versatique10 0.1-1 M	NiL <sub>2</sub> .4HL	-11.92	[7]
			(NiL <sub>2</sub> .2HL) <sub>2</sub>	-20.36	

On remarque, d'après ce tableau, que les constantes d'extraction des complexes du nickel(II) de notre travail et celles déterminées par d'autres auteurs dépendent de la forme monomérique ou dimérique des complexes, la nature de la phase organique et la composition du milieu aqueux.



### IV-3-5. Comparaison de l'extraction de caprates du nickel(II), du cobalt(II) et du cuivre(II)

Le tableau IV-2 nous donne un aperçu général et résume les résultats obtenus du système d'extraction réalisé dans ce chapitre et ceux obtenus dans les chapitres précédents (II et III). En effet, il présente une comparaison entre les systèmes d'extraction effectués du nickel(II), cobalt(II) et cuivre(II) avec l'acide caprique.

Les équilibres d'extraction de ces trois métaux et les valeurs logarithmiques des constantes d'équilibres qu'ils leur correspondent sont déterminés par la méthode graphique des pentes et/ou calcul basés sur les équations (IV-5), (IV-6) et (IV-8).

**Tableau IV-2 :** Les équilibres d'extraction de caprates du nickel(II), cobalt(II) et cuivre(II) et leurs valeurs de  $\log K_{ex}$ . Avec a : Chapitre (II); b : Chapitre (III).

Métaux	$C_{HL}$ (M)	Coefficients stœchiométrique ( $n, j, p$ )	Equilibres d'extraction	$\log K_{ex(jp)}$
Ni(II)	0.005–0.08	2, 1, 2	$Ni^{2+} + 2 (HL)_{2,org} \xrightleftharpoons{K_{ex(12)}} (NiL_2 \cdot 2HL)_{org} + 2H^+$	– 11.20
	0.1–1	2, 2, 2	$2 Ni^{2+} + 4 (HL)_{2,org} \xrightleftharpoons{K_{ex(22)}} (NiL_2 \cdot 2HL)_{2,org} + 4H^+$	– 21.32
	1.6–2	2, 1, 4	$Ni^{2+} + 3 (HL)_{2,org} \xrightleftharpoons{K_{ex(14)}} (NiL_2 \cdot 4HL)_{org} + 2H^+$	– 10.85
Co(II) (b)	0.01–0.1	2, 1, 2	$Co^{2+} + 2 (HL)_{2,org} \xrightleftharpoons{K_{ex(12)}} (CoL_2 \cdot 2HL)_{org} + 2H^+$	– 11.91
	0.2–2	2, 2, 2	$2 Co^{2+} + 4 (HL)_{2,org} \xrightleftharpoons{K_{ex(22)}} (CoL_2 \cdot 2HL)_{2,org} + 4H^+$	– 22.66
Cu(II) (a)	0.005–0.08	2, 1, 2	$Cu^{2+} + 2 (HL)_{2,org} \xrightleftharpoons{K_{ex(12)}} (CuL_2 \cdot 2HL)_{org} + 2H^+$	– 7.33
	0.4–2	2, 2, 1	$2 Cu^{2+} + 3 (HL)_{2,org} \xrightleftharpoons{K_{ex(21)}} (CuL_2 \cdot HL)_{2,org} + 4H^+$	– 13.96

Comme nous pouvons le voir dans le tableau IV-2, la stœchiométrie des complexes monomériques extraits pour les trois métaux est similaire ( $ML_2 \cdot 2HL$ ) hors le caprate du nickel(II)  $NiL_2 \cdot 4HL$  extrait à la concentration 1.6 et 2 M en acide caprique. Les valeurs logarithmiques des constantes d'équilibres attribuées à ces complexes semblent être convergentes, sauf celles du cuivre(II).

En ce qui concerne les dimères, la composition des complexes du nickel(II) et du cobalt(II) est identique ( $(ML_2 \cdot 2HL)_2$ ) et paraît différente de celle du cuivre(II) ( $(CuL_2 \cdot HL)_2$ ). Les valeurs logarithmiques des constantes d'équilibres auxquelles elles correspondent, sont convergentes à l'exception à celle du cuivre(II).

Pour des buts comparatifs, le paramètre  $pH_{50\%}$  (le pH qui fournit 50% d'extraction du métal) est utilisé comme une mesure de la force de l'extractant ainsi que pour comparer les sélectivités des ions. Le ligand ayant la plus faible valeur du  $pH_{50\%}$  est l'extractant le plus fort. De même pour les métaux, plus la valeur du  $pH_{50\%}$  est faible, plus la liaison métal– ligand est forte [8].

Pour le paramètre  $pH_{50\%}$ , le rapport de distribution  $D$  est égal à 1 et donc  $\log D = 0$ . Dans ces conditions, l'équation (IV-6) devient :

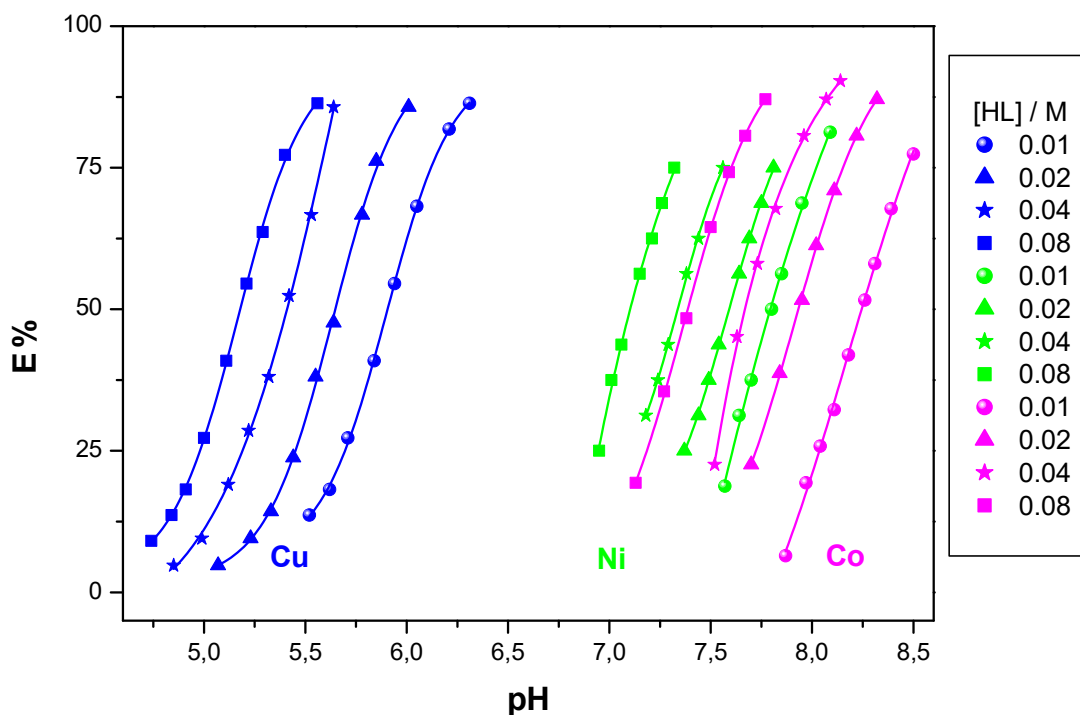
$$pH_{50\%} = - (j-1)/nj \log C_{Ni,aq} - (n+p)/2n \log [(HL)_2]_{org} - 1/nj \log K_{ex(jp)} - 1/nj \log j \quad (IV-11)$$

Lorsque le degré de polymérisation  $j$  du complexe métallique extrait est égal à l'unité, l'équation (IV-11) se simplifie pour :

$$pH_{50\%} = - (n+p)/2n \log [(HL)_2]_{org} - 1/n \log K_{ex(jp)} \quad (IV-12)$$

Pour comparer les sélectivités des trois ions métalliques étudiés (Ni(II), Co(II) et Cu(II)), les valeurs du  $pH_{50\%}$  doivent être évaluées en traçant E(%) en fonction du pH en utilisant les données obtenues de ce chapitre et celles des chapitres précédents (II et III).

La figure IV-11 montre les courbes d'extraction du nickel(II) avec celles du cobalt(II) et cuivre(II).



**Figure IV-11** : Effet du pH sur l'extraction des ions métalliques du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) utilisant l'acide caprique à différentes concentrations.  $C_{Cu} = 1.57 \times 10^{-3}$  M;  $C_{Ni} = 6.81 \times 10^{-3}$  M;  $C_{Co} = 6.78 \times 10^{-3}$  M;  $[Na_2SO_4] = 0.33$  M.

D'après le graphique illustré dans la figure IV-11, on constate que l'extraction des trois métaux augmente avec l'accroissement de la concentration en extractant et la courbe d'extraction se déplace vers les faibles valeurs du pH. De plus, l'acide caprique extrait le cuivre(II) à des valeurs du pH inférieures à celles du cobalt(II) et du nickel(II).

Cela indique que l'acide utilisé est le meilleur extractant pour le cuivre(II) que le cobalt(II) et le nickel(II). Il s'agit de ce résultat qui était attendu par Flett et Jaycock [9].

En utilisant les données expérimentales obtenues de la figure IV-11, les valeurs du  $pH_{50\%}$  sont déterminées pour chaque métal à différentes concentrations en acide caprique. Ces résultats sont résumés dans le tableau IV-3 et utilisés pour construire les graphes illustrés sur les figures IV-12 et IV-13.

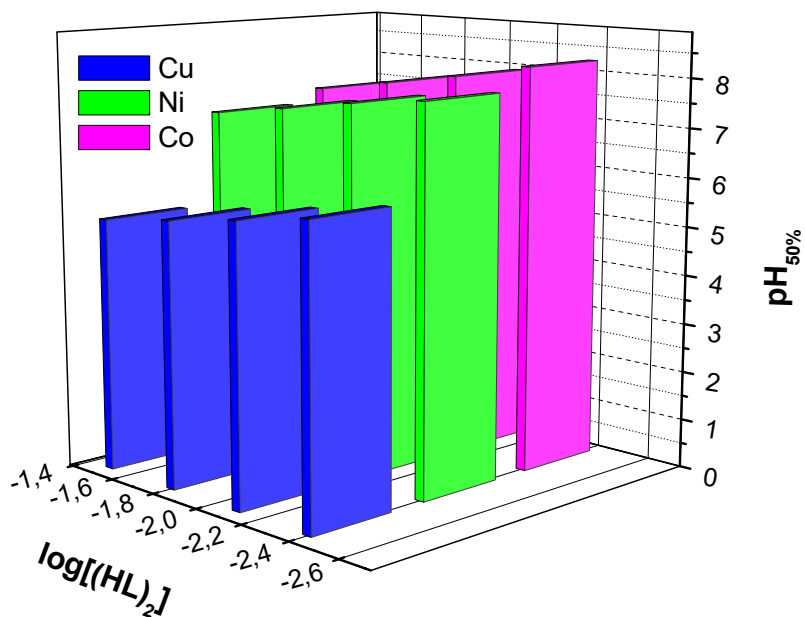
**Tableau IV-3 :** Les valeurs du  $pH_{50\%}$  pour l'extraction des trois métaux avec l'acide caprique. Avec a : chapitre II et b : chapitre III.

$C_{HL}$ (M)	$pH_{50\%}$		
	Ni(II)	Co(II) <sup>b</sup>	Cu(II) <sup>a</sup>
0.01	7.8	8.25	5.91
0.02	7.6	7.93	5.65
0.04	7.34	7.66	5.4
0.08	7.1	7.39	5.18

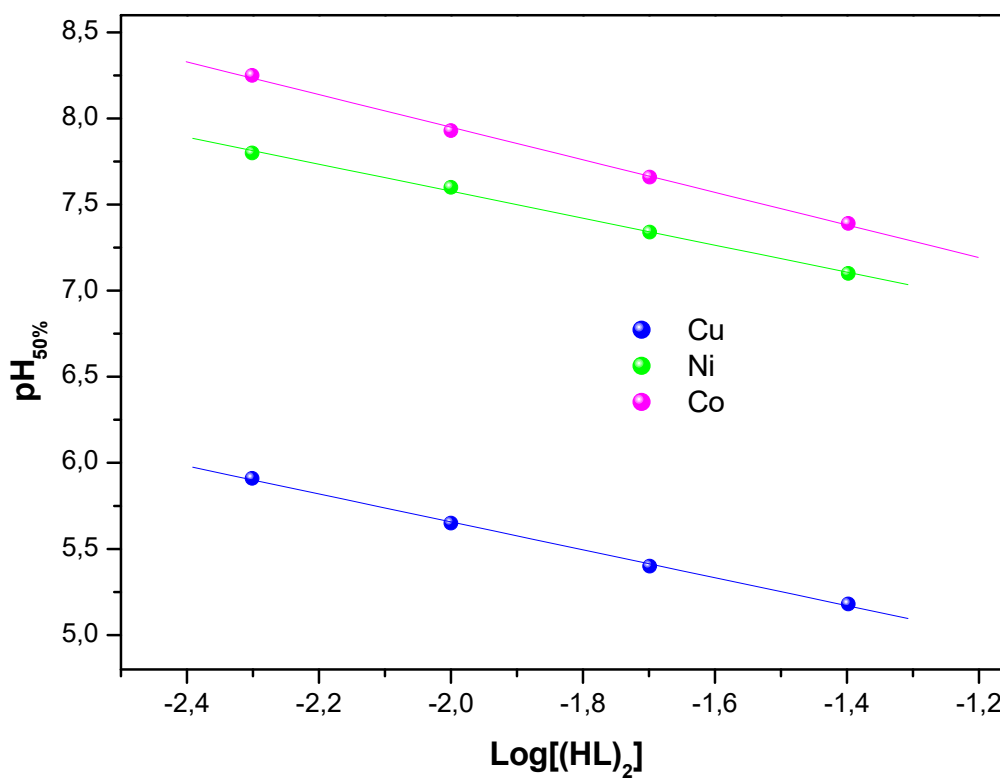
L'analyse du tableau IV-3 montre que les valeurs du  $pH_{50\%}$  pour chaque métal diminuent avec l'augmentation de la concentration en extractant variant de 0,01 à 0,08 M, entraînant une légère réduction sur les valeurs du  $pH_{50\%}$  des trois métaux.

D'après la représentation graphique avec barres illustrée sur la figure IV-12, l'extractant a présenté un ordre de sélectivité pour les trois métaux comme suit :  $Cu > Ni > Co$ . L'ordre d'extraction de ces métaux par l'acide caprique est semblable à celui rapporté par Preston [10] dans le système xylène–acide versatique<sub>10</sub> pour divers métaux.

La préférence pour le cuivre(II) est supposée due à la taille de la cavité [11] (la distance moyenne des atomes donneurs au centre métallique) qui est proche d'un rayon idéal pour l'ion cuivre(II).



**Figure IV-12 :** Représentation graphique avec barres pour l'ordre de sélectivité de l'acide caprique des trois métaux Cu(II), Co(II) et Ni(II).



**Figure IV-13 :** Variation du  $pH_{50\%}$  en fonction de la concentration en acide caprique.  $C_{HL} = 0.01-0.08$  M.

La figure IV-13 illustre la variation du  $pH_{50\%}$  en fonction de  $\log [(HL)_2]_{org}$  pour les trois métaux étudiés. La pente des courbes linéaires a des valeurs comprises entre 0,8 et 0,95 représentant le rapport  $(n+p)/2n$  (équation IV-12). Il en résulte que  $p \approx 2$ , indiquant le nombre de molécules d'acide caprique incorporées dans le complexe organométallique.

Cela confirme les résultats obtenus par les traitements graphiques de  $(\log C_{M,org} - (\log C_{M,aq} + 2 pH))$  en fonction de  $\log [(HL)_2]_{org}$  à faibles concentrations en acide caprique effectués dans les chapitres précédents (II, III, IV).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Tanaka, *Yōbai Chūshutsu no Kagaku (Chemistry of Solvent Extraction)* (in Japanese), Kyōritsu Shuppan, Tokyo, p. 99 (1977).
- [2] S. H. Chang, T. T. Teng, N. Ismail, *Chem. Eng. J.*, 166, 249 (2011).
- [3] M. P. Elizalde, J. M. Castresana, M. C. Alonso, *Polyhedron*, 4, 2097 (1985).
- [4] M. J. Jaycock, A. D. Jones, C. Robinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 887 (1974).
- [5] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Sasane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2591 (1969).
- [6] A. W. Fletcher, D. S. Flett, *J. Appl. Chem.*, 14, 250 (1964).
- [7] K. Inoue, M. Goya, M. Taniguchi, *Hydrometallurgy*, 13, 155 (1984).
- [8] R. S. Forgan, Thèse Doctorat en Chimie, Edimbourg, Scotland (2008).
- [9] D. S. Flett, M. J. Jaycock, *Extraction of metals by carboxylic acids*, in : J. A. Marinsky, Y. Marcus, (Eds.), *Ion-exchange and Solvent Extraction*, Volume 3, Marcel Dekker, New York, p. 1–50 (1973).
- [10] J. S. Preston, *Hydrometallurgy*, 14, 171 (1985).
- [11] W. Kunz, P. Lo Nostro, B. W. Ninham, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 9, 1 (2004).

# *CHAPITRE V*

## ***ETUDE PAR SPECTROSCOPIE UV- VISIBLE ET INFRAROUGE DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES EXTRAITS DU CUIVRE(II), COBALT(II) ET NICKEL(II)***

## V-1. INTRODUCTION

Nous avons démontré dans les chapitres précédents que la stœchiométrie ainsi que la monomérisation ou dimérisation des complexes métalliques extraits du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) dépendent de la gamme de concentration en extractant dans l'intervalle 0.005–2 M. La stœchiométrie des complexes formés est déterminée par la méthode des pentes, il s'agit des complexes métalliques de type :  $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$  et  $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$ ,  $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL}$  et  $(\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$  ainsi que  $\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL}$ ,  $(\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$  et  $\text{NiL}_2 \cdot 4\text{HL}$ .

Afin de confirmer les résultats issus de ces derniers chapitres et établir la stœchiométrie finale de ces espèces organométalliques extraites, nous allons utiliser la spectroscopie UV-visible et infrarouge à transformée de Fourier, respectivement, pour mieux cerner leurs géométrie et leurs mode de coordination à faible et forte concentration en extractant.

## V-2. TECHNIQUES GENERALE UTILISEES

### V-2-1. UV-visible

La technique de la spectroscopie d'absorption UV-visible est basée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Lorsque cette dernière absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, elle est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

Cette technique est la plus utilisée dans les laboratoires d'analyses chimiques ou médicales à travers le monde. Elle joue un rôle important dans l'analyse quantitative, particulièrement dans le domaine des polluants. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui vérifie une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption [1].

### - Principe

Afin d'obtenir un spectre d'absorption UV-visible, il suffit de faire passer un faisceau de lumière à travers un échantillon et de mesurer la quantité de lumière transmise.

La transmittance  $T$  caractérise le rapport de l'intensité de la lumière transmise  $I$  sur l'intensité de la lumière incidente  $I_0$ . Une mesure plus pratique pour quantifier l'absorption de la lumière est l'absorbance  $A$ , reliée à la transmittance par la relation suivante :  $A = -\log_{10} T$

L'absorbance est mesurée pour chaque longueur d'onde sur une plage adéquate. Les données recueillies sont utilisées pour tracer les variations de l'absorbance (en ordonnées) en fonction de la longueur d'onde (en abscisse). Le graphique ainsi obtenu constitue un spectre UV-visible.

### V-2-1. Infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique relativement simple à mettre en œuvre expérimentalement et utilisée de manière routinière depuis les années 70 en chimie-physique pour l'élucidation de la structure moléculaire d'un composé [2]. Elle permet de déterminer les groupements fonctionnels d'une molécule et de savoir s'il ya complexation ou non, en comparant les spectres infrarouge des complexes à ceux des ligands correspondants. Les spectres infrarouge présentent une structure complexe de bandes électroniques et vibrationnelles (allongement, flexion, rotation, déformation) [1].

### - Principe

Le spectre infrarouge est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge à travers l'échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. On peut alors produire les spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'onde d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon.

Les échantillons peuvent être placés entre deux plaques d'un sel très pur (le chlorure de sodium, le bromure de potassium ou le fluorure de calcium). Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent donc pas de bandes supplémentaires dans le spectre. Cependant, étant donné que de nombreux sels sont très solubles dans l'eau, les échantillons et les agents de lavage doivent être anhydres.



### **V-3. PARTIE EXPERIMENTALE**

#### **V-3-1. Produits et solutions**

- Les mêmes produits et solutions que ceux utilisés précédemment (Chapitre II, III, IV).

#### **V-3-2. Techniques et appareillages**

Même appareillages que ceux utilisés dans le chapitre II. Toutefois, un spectrophotomètre UV-visible Photo Lab<sup>®</sup> 6100 VIS model Spectro Flex 6100 (320–1100 nm); un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier Shimadzu model 8400 S (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ), en pastille de KBr, ont été utilisés pour l'enregistrement des spectres des phases organiques.

#### **V-3-3. Mode opératoire (synthèse des complexes par voie extractive)**

Dans un bain thermostatique maintenu à 25°C, 50 ml d'une solution aqueuse contenant le métal, en milieu sulfate de force ionique unitaire, est agitée pendant 3 heures avec 50 ml d'une phase organique contenant l'acide caprique à différentes concentrations.

Au cours de ce processus nous mettons progressivement quelques gouttes de soude de concentration appropriée de même force ionique dans le système, pour assurer la variation du pH du mélange et favoriser l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II).

Après le processus de l'extraction des trois métaux, les deux phases sont séparées à l'aide d'une ampoule à décanter. Nous récupérerons ensuite la phase organique dans un tube à essais et laissons au repos pendant au moins 1 heure, puis soumis aux mesures spectrales UV-visible et infrarouge à transformée de Fourier.

L'échantillon liquide est donc versé dans une cuve en quartz, qui est introduit et placé dans la chambre de mesure du spectrophotomètre après l'étalonnage de l'appareil UV-visible avec le même solvant utilisé dans la phase organique. Les spectres infrarouge de la phase organique ont été enregistrés en utilisant la technique du disque KBr.

## V-4. RESULTATS ET DISCUSSION

### V-4-1. Caractérisation des complexes par l'UV-visible

#### V-4-1-1. Introduction

En UV-visible, la position et la forme des bandes donnent des informations sur l'environnement du métal, alors que leurs largeurs reflètent la pureté des composés.

Des bandes particulièrement larges peuvent indiquer une moindre pureté ou alors un mélange de complexes [3].

Les spectres électroniques d'absorption des complexes métalliques du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) extraits dans le chloroforme à différentes concentrations en acide caprique ont été effectués. Certains d'entre eux sont illustrés respectivement dans les figures V-1–V-3, tel que les ordonnées représentent l'absorption de la lumière transmise en fonction des longueurs d'onde représentées en abscisse.

#### V-4-1-2. Caractérisation de caprate du cuivre(II)

Les complexes métalliques du cuivre(II), de couleur bleu, absorbent dans le domaine UV-visible et présentent une bande caractéristique très intense. La couleur apportée par la présence du cuivre(II) dépend de plusieurs facteurs, tels que la nature des ligands, leur taille et la symétrie du site d'insertion du métal [3].

Les spectres électroniques de caprates du cuivre(II) extraits dans la phase organique à différentes concentrations en ligand sont illustrés dans la figure V-1.

Comme nous pouvons le constater dans cette figure, dans le domaine de l'ultraviolet les spectres électroniques des complexes du cuivre(II) à faible concentration en ligand montrent un épaulement de faible intensité situé entre 360 et 380 nm et qui tend à disparaître en augmentant la concentration en extractant.

Ashbrook [4] a mentionné que cet épaulement n'a pas été définitivement attribué à une transition particulière pour certains carboxylates du cuivre(II) étudiés. Cependant, Dubicki et Martin [5] ont proposé que cet épaulement est lié aux interactions impliquant des ions carboxylates pontants qui lient le cuivre(II), ou aux transitions entre deux ions métalliques et peuvent être dû à des transitions directes cuivre-cuivre [6].

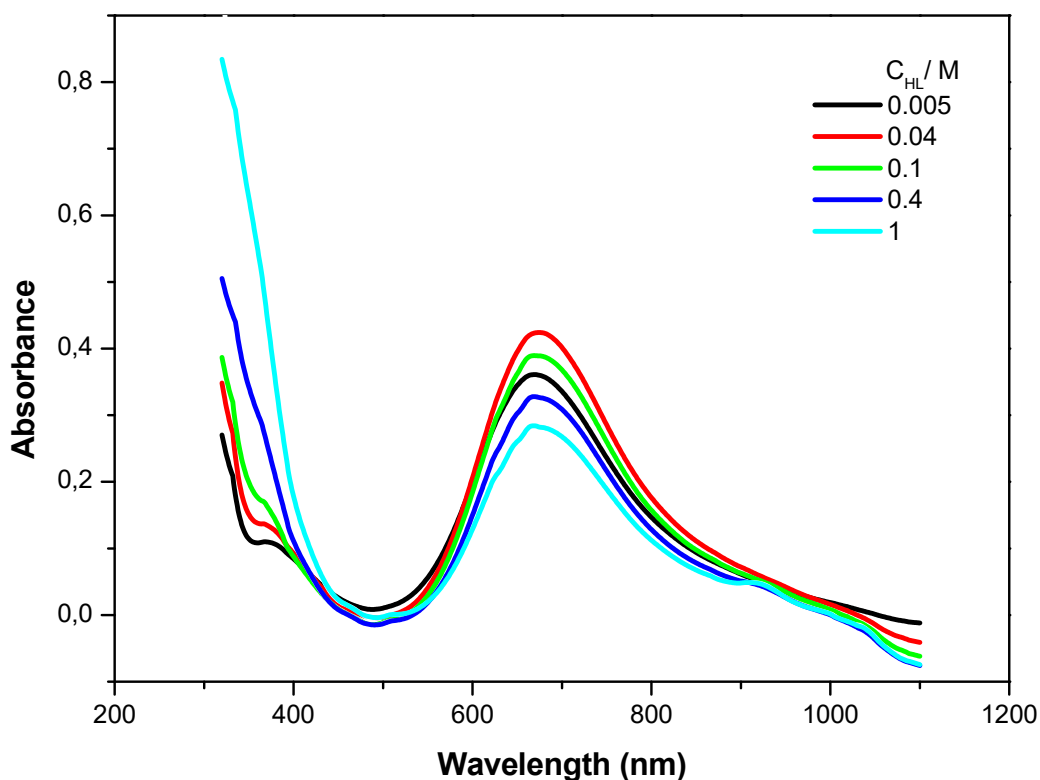


Figure V-1 : Spectre d'absorption UV-visible des complexes de caprate du cuivre(II).

Par ailleurs, tous les spectres électroniques de caprate du cuivre(II) sont très semblables dans la région du visible et présentent une bande d'absorption relativement large et intense située au alentour de 675 nm attribuée aux interactions entre le cuivre(II) et le ligand et également prouve sans aucun doute que la géométrie de ces espèces est octaédrique.

La position des bandes d'absorption est sensible à la coordination, l'environnement de l'ion métallique ainsi qu'au type de liaison du métal [3].

Tous ces résultats sont en bon accord avec les données de la littérature pour des complexes analogues [7-11], nous pouvons citer :

Yamada et coll. [8] qui ont mentionné que le spectre de lipoate du cuivre(II) et celui de caprate du cuivre(II) dans le benzène sont semblables dans la région du visible, ce qui indique l'existence d'une interaction métal-ligand à 680 nm. Dans la région UV, les spectres de lipoate et de caprate du cuivre(II) dans le benzène diffèrent l'un de l'autre, à cause de la différence des spectres entre l'acide lipoïque et caprique.

Bartecki et coll. [9]. ont rapporté que le caprate du cuivre(II) présente une bande caractéristique qui apparait à 675 nm dans le chloroforme et 680 nm dans le benzène, le tétrachlorure de carbone, le trichloroéthylène et le cyclohexane.

Jaycock et coll. [10] ont aussi trouvé cette bande caractéristique, où les spectres des carboxylates du cuivre(II) présentent une bande à environ 680 nm dans l'heptane.

### V-4-1-3. Caractérisation de caprate du cobalt(II)

Les spectres d'absorption des espèces extraites du cobalt(II) dans la phase organique ont généralement la même allure et présentent dans le domaine du visible une bande large située vers 542 nm (figure V-2). Les bandes aux concentrations en acide caprique 0.1 et 0.4 M semblent être constituées de deux pics à environ 530 nm et 560 nm.

Il semble de la spectroscopie que tous les spectres sont similaires à ceux des complexes de cobalt(II) octaédriques [10, 12-16].

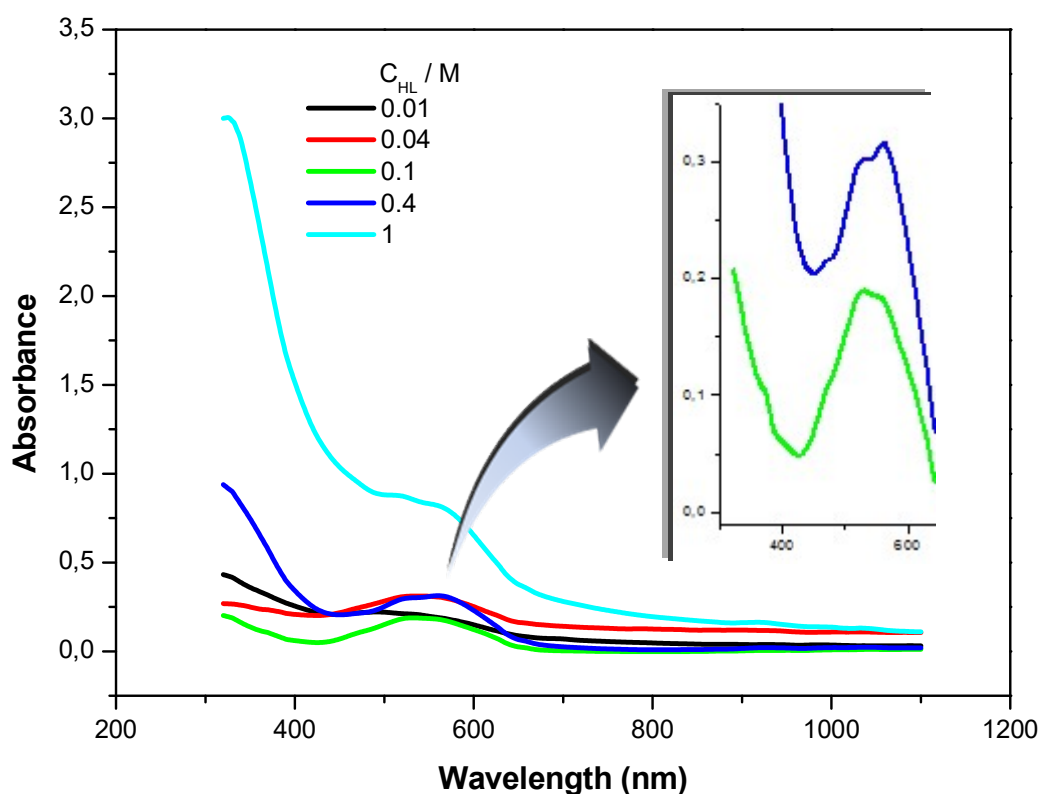


Figure V-2 : Spectre d'absorption UV-visible des complexes de caprate du cobalt(II).

#### V-4-1-4. Caractérisation de caprate du nickel(II)

Dans le domaine du visible, les spectres d'absorption des complexes de caprate du nickel(II) dans le chloroforme ont fait apparaître deux bandes principales (figure V-3).

La première est localisée vers 400 nm apparaît intense et pointu par rapport à la large bande située au alentour de 700 nm qui semble être constituée de deux pics à environ 674 nm et 740 nm. Les spectres de la figure V-3 sont quasiment identiques à ceux des complexes du nickel(II) octaédriques [10, 12, 15-20]. Cela atteste que la géométrie autour de nickel(II) est octaédrique.

Les complexes tétraédriques de nickel(II) présentent une bande d'absorption à environ 625 nm et aucune bande d'absorption à 400 nm [21]. En outre, Jaycock et al. [10] ont rapporté que les spectres de l'UV-visible résultant de l'extraction de nickel(II) avec l'acide versatique et le versatate de sodium dans l'octanol-1 n'ont pas indiqué la présence des complexes du nickel(II) octaédriques, en raison de l'absence de la bande à environ 400 nm et dans la région de 600-800 nm, comme prévu pour les complexes octaédriques. Les complexes obtenus, selon l'auteur, semblent avoir une structure différente de ceux extraits dans les solvants non polaires.

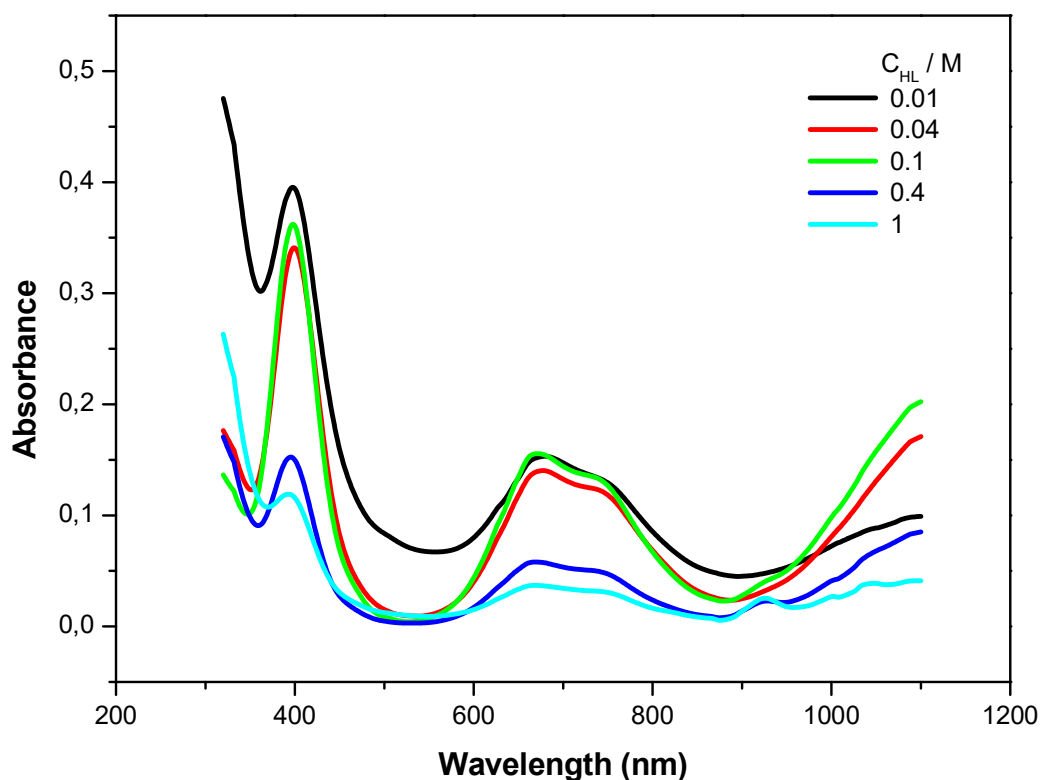


Figure V-3 : Spectre d'absorption UV-visible des complexes de caprate du nickel(II).

## V-4-2. Caractérisation des complexes par l'infrarouge à transformée de Fourier

### V-4-2-1. Introduction

L'analyse des spectres infrarouge s'est effectuée par comparaison des spectres des complexes organométalliques avec celui du ligand. En effet, s'il y a complexation on observe un déplacement de certaines bandes du ligand et l'apparition de nouvelles bandes qui sont absentes dans le spectre du ligand libre [22]. Cela atteste donc que la coordination a eu lieu avec le cation métallique central.

En effet, quatre types de coordination du ligand carboxylate avec les métaux peut avoir lieu dans l'une des façons suivantes : la coordination ionique, monodentée, bidentée chélatante et bidentée pontante (types I, II, III, IV), comme représenté sur le tableau V-1 [23-24].

**Tableau V-1** : Valeurs de  $\Delta\nu$  de différents modes de coordination des ions acétates d'après Nakamoto [24]

Ionic (I)	Bidentate chelating (III)	Bidentate bridging (IV)	Monodentate (II)
$120 < \Delta\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$			$200 < \Delta\nu < 500 \text{ cm}^{-1}$

La principale différence dans les spectres infrarouge entre le groupe monodenté (type II) et celle bidenté pontant (type IV) est traduite par la fréquence du groupement  $\nu_{\text{asym}}\text{COO}^-$  qui est généralement plus faible pour ce dernier [23]. D'autre part, l'ambiguïté existe dans la différenciation entre le groupement bidenté pontant (IV) et celui bidenté chélatant (III) [25-26]. Ainsi, afin d'établir une coordination bidentée ou de distinguer entre les deux configurations, des informations supplémentaires sur le système étudié sont nécessaires [27].

Les vibrations caractéristiques les plus utiles des carboxylates métalliques sont celles d'élongation asymétriques fortes du groupement  $\text{CO}_2$  (c-à-d  $\nu_{\text{asym}}\text{COO}^-$ ) et celles d'élongation symétriques plus faibles du même groupement (c-à-d  $\nu_{\text{sym}}\text{COO}^-$ ) qui se produisent généralement dans la région  $1650\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$  et  $1440\text{-}1360 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement [28].

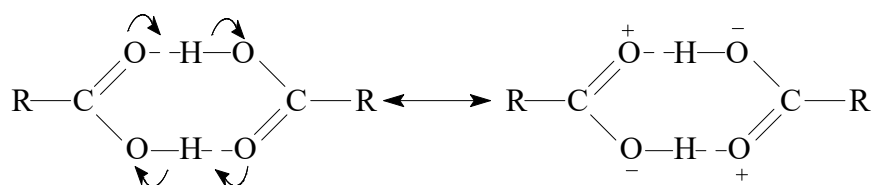
La présence de ces vibrations asymétriques et symétriques du groupement  $\text{COO}^-$  dans le spectre du composé est une bonne indication de la formation d'un complexe de coordination [29]. Les fréquences de ces bandes sont très sensibles à la structure du groupe carboxylate, à la nature du solvant et du ligand et à l'identité de l'ion métallique [30].

Par conséquent, la différence ( $\Delta\nu$ ) entre les nombres d'ondes de  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$  et  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$  est un paramètre qui identifie le type de coordination métal-ligand et plutôt indicatif de la structure d'un carboxylate donné [27].

Nakamoto [24] précise particulièrement la différence de nombres d'ondes  $\Delta\nu$ , tel que le tableau V-1 montre les différences évaluées dans plusieurs états de coordination de molécules acétates. Cela va donc nous permettre de déterminer la structure des complexes obtenus dans cette thèse par analogie aux anions acétates.

#### V-4-2-2. Caractérisation de l'acide caprique (ligand seul)

Les acides carboxyliques existent généralement sous forme de dimères dans les solvants apolaires du fait de fortes liaisons hydrogène. La force exceptionnelle de ces liaisons hydrogène s'explique sur la base d'une large contribution de la structure de la résonance ionique. En raison de la force des liaisons hydrogène, la vibration d'élongation de l'hydroxyle 'libre' (vers  $3520 \text{ cm}^{-1}$ ) n'est observable qu'en solution très diluée dans des solvants apolaires ou en phase gazeuse [31].



**Figure V-4 :** Schéma de dimérisation de l'extractant dans les diluants apolaires.

D'après la spectroscopie infrarouge, la nature dimérique de l'acide caprique dissous dans le chloroforme est confirmée. L'illustration des fréquences d'absorption caractéristiques de ce ligand est observable sur la figure V-5 et dans le tableau V-2.

Afin d'établir une comparaison, nous avons érigé dans le même tableau les positions de ces bandes indiquées dans la littérature pour les acides carboxyliques dimériques.

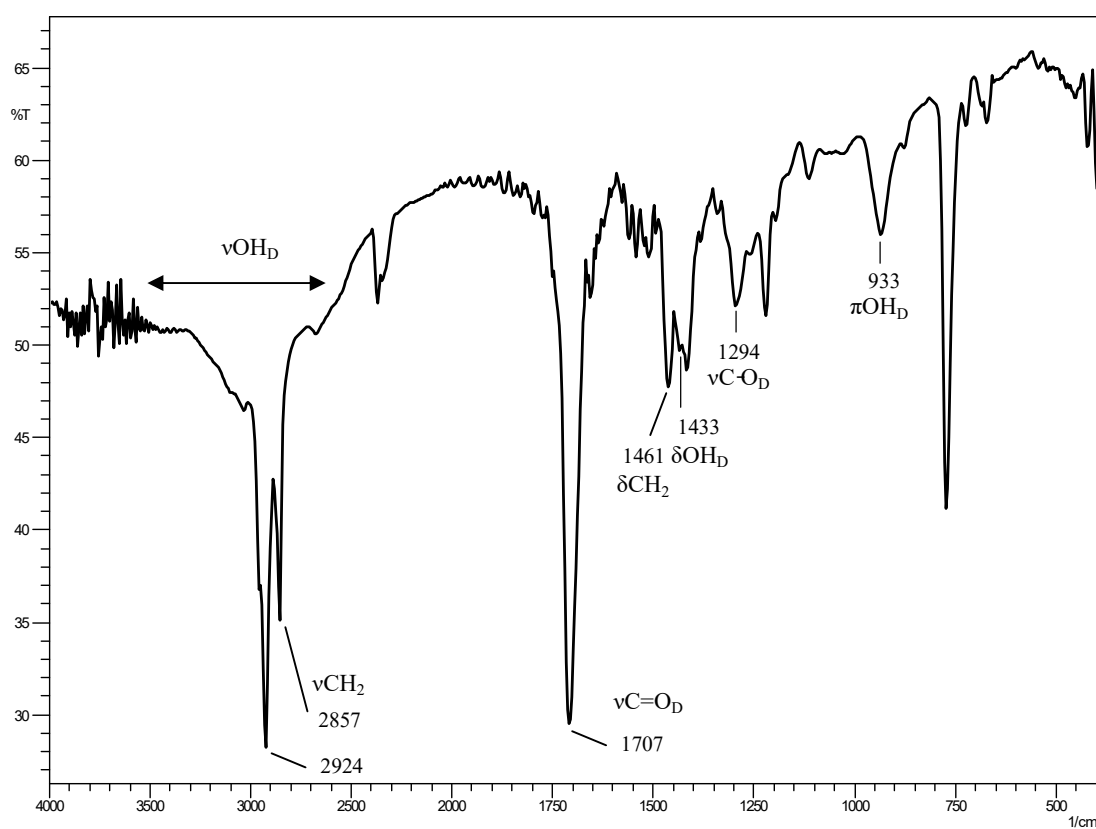
**Tableau V-2** : Les bandes d'absorption caractéristiques en infrarouge de l'acide caprique et les acides carboxyliques dimériques en  $\text{cm}^{-1}$

Les vibrations fondamentales	$\nu\text{OH}_D$ , -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub>	$\nu\text{C}=\text{O}_D$	$\delta\text{OH}_D$ , Groupe CH <sub>2</sub> adjacent	$\nu\text{C}-\text{O}_D$	$\pi\text{OH}_D$	Ref.
Acides Carboxyliques	3000-2200 F,l	1740-1680 tF	~1400 m~f,l	1315-1200 F	950-900 m~F,l	[23, 30]
	3300-2500	1720-1706	1440-1395	1320-1210	920	[31]
Acide Caprique	3300–2400 2924, 2857	1707	1433 1461	1294	933	Ce travail

Intensité et caractéristiques : F : forte; m : moyenne; f : faible; l : large; t : très.

Mode de vibration :  $\nu$  : vibration de valence;  $\delta$  : vibration de déformation dans le plan;  $\pi$  : vibration de déformation hors du plan.

D : dimère.



**Figure V-5** : Spectre d'absorption infrarouge de l'acide caprique.



Comme nous pouvons le voir sur la figure V-5, le spectre infrarouge de l'acide caprique montre une absorption large et intense centrée vers  $3000\text{ cm}^{-1}$ , due à l'élongation de la liaison O–H des dimères ( $\nu\text{OH}_D$ ) entre  $3300$  et  $2500\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes d'élongation de la liaison C–H des groupements  $\text{CH}_2-$  et  $\text{CH}_3-$  sont superposées à la bande de la liaison O–H large et apparaissent fine du côté des grandes longueurs d'ondes entre  $3000$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$ .

Le groupe C=O, dans les acides carboxyliques sous forme de monomère, absorbe dans la région  $1800-1740\text{ cm}^{-1}$  [23, 28, 30]. Cependant, en ce qui concerne les dimères des acides carboxyliques, les liaisons hydrogènes et la résonance affaiblissent la liaison C=O, ce qui entraîne une absorption à des fréquences inférieures par rapport au monomère [31].

Pour cela, nous avons constaté, effectivement, que le groupe C=O dans l'acide caprique, sous forme de dimère, absorbe vers la fréquence  $1707\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{O}_D$ ) qui est caractérisé par une absorption fine et intense.

Deux bandes provenant de l'élongation de la liaison C–O et de la déformation de la liaison O–H apparaissent, respectivement, dans le spectre d'acide caprique à  $1294\text{ cm}^{-1}$  et à  $1433\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux bandes impliquent des interactions entre l'élongation de la liaison C–O et la déformation dans le plan de la liaison C–O–H.

La bande la plus intense située dans la région  $1315-1280\text{ cm}^{-1}$  pour les dimères d'acides carboxyliques, attribuée à  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , apparaît habituellement sous la forme d'un doublet dans les spectres d'acides gras à longues chaînes [31].

La bande de déformation du groupe C–O–H à  $1433\text{ cm}^{-1}$  est d'une intensité moyenne et apparaît comme épaulement dans la même région que la bande de cisaillement du groupe  $\text{CH}_2$  adjacent au carbonyle située à  $1461\text{ cm}^{-1}$ .

Une des bandes caractéristiques dans le spectre d'acide caprique sous forme de dimère résulte d'une déformation hors du plan de la liaison O–H liée qui apparaît vers  $933\text{ cm}^{-1}$ .

#### V-4-2-3. Caractérisation de caprate du cuivre(II)

Les spectres d'absorption infrarouge de ligand et de complexes du cuivre(II) sont donnés par la figure V-6.

En comparant les spectres avant et après l'extraction du cuivre(II), les bandes d'absorption enregistrées avant l'extraction restent, telles que les bandes d'absorption attribuées aux vibrations de valence  $\nu(\text{C}-\text{H})$  et de déformation  $\delta(\text{C}-\text{H})$  qui apparaissent

presque dans les mêmes régions que celles du ligand. Les raies correspondant aux élongations  $\nu(\text{C-H})$  des groupements,  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  chevauchent avec celles de l'élongations  $\nu(\text{OH})_{\text{D}}$ .

En revanche, de nouvelles bandes d'absorption sont observées après le processus de l'extraction par l'acide caprique, où l'on constate d'après la figure V-6 (a), une large bande d'intensité moyenne apparaît évidemment entre  $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $3444\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est due à la présence de molécules d'eau de solvation au sein de la structure des complexes extraits à faible concentration en acide caprique [32,33].

En outre, les spectres de caprates du cuivre(II) présentent deux bandes caractéristiques des élongations asymétriques  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$  et symétriques  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$  du groupement carboxylate qui sont respectivement observables à  $1614$ ,  $1563$  et  $1415\text{ cm}^{-1}$  ainsi que  $1560$  et  $1416\text{ cm}^{-1}$  à faible et forte concentration en acide caprique (voir tableau V-3).

Les différences de fréquences entre  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$  et  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ,  $\Delta\nu = 199$ ,  $148$  et  $144\text{ cm}^{-1} < 200\text{ cm}^{-1}$  (tableau V-3), pour les complexes du cuivre(II) extraits, montrent clairement que l'acide caprique sous forme de dimère (caprate dimérique,  $\text{LHL}^-$ ) et dissocié (caprate monomérique,  $\text{L}^-$ ), respectivement, dans les complexes de type monomères et dimères agit comme ligand bidenté en se coordonnant par les atomes d'oxygène (voir figure V-7).

Nous observons également dans les spectres de complexes des bandes de faibles intensités localisées à  $515$ ,  $477\text{ cm}^{-1}$  et  $516$ ,  $482\text{ cm}^{-1}$  à faible et forte concentration en ligand, respectivement (voir tableau V-3). Ces fréquences sont assignées aux élongations de la liaison Cu-O qui suggère la coordination du ligand avec le cuivre(II) via le groupement  $\text{COO}^-$ .

**Tableau V-3 :** Les principales bandes d'absorption des complexes de caprate du cuivre(II).

Complexes	[Ligand]	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{Cu-O})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
Monomère	0.04 M	1614	1415	199	515	3444
		1563		148	477	
Dimère	0.4 M	1560	1416	144	516 482	—

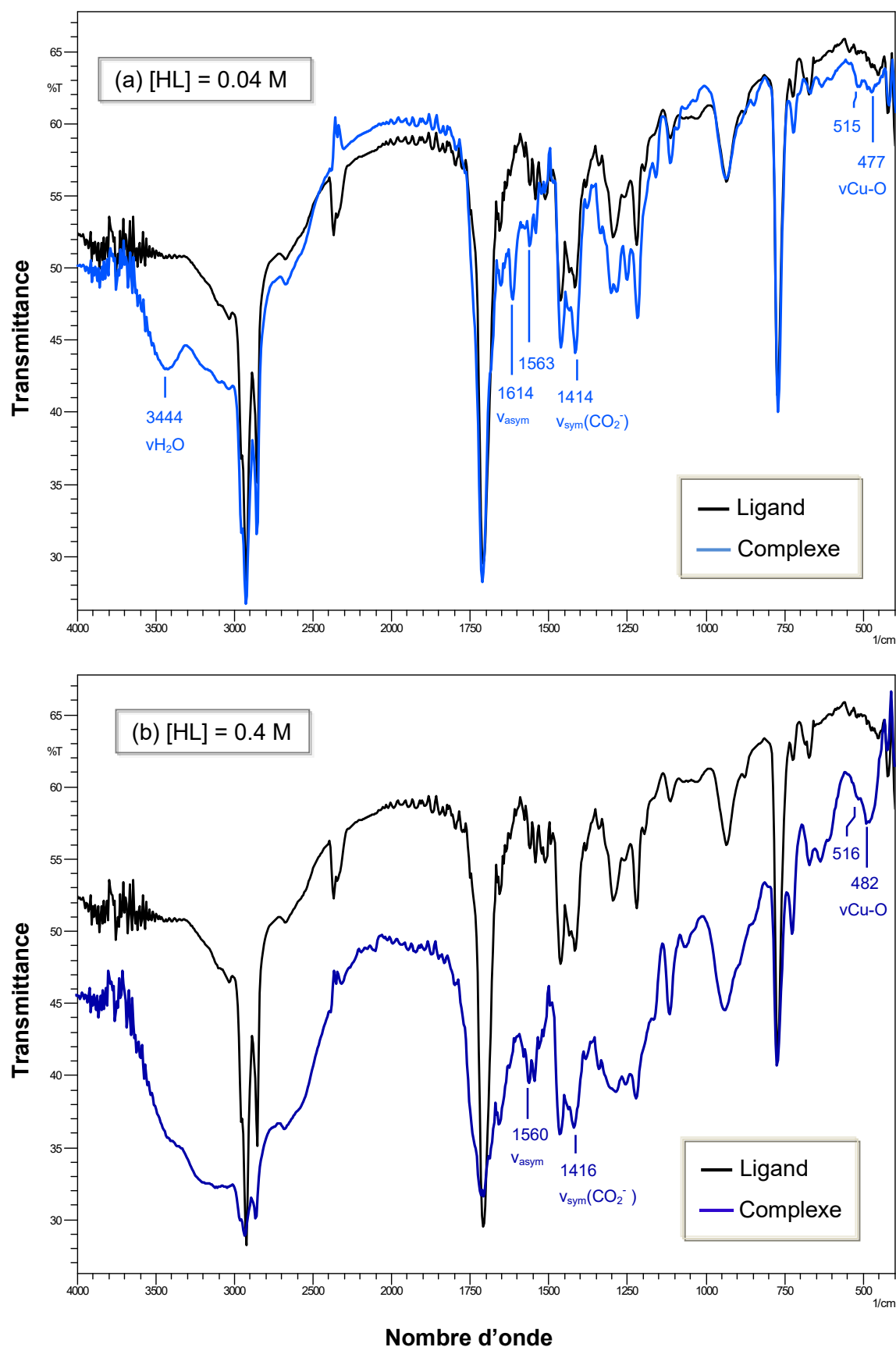


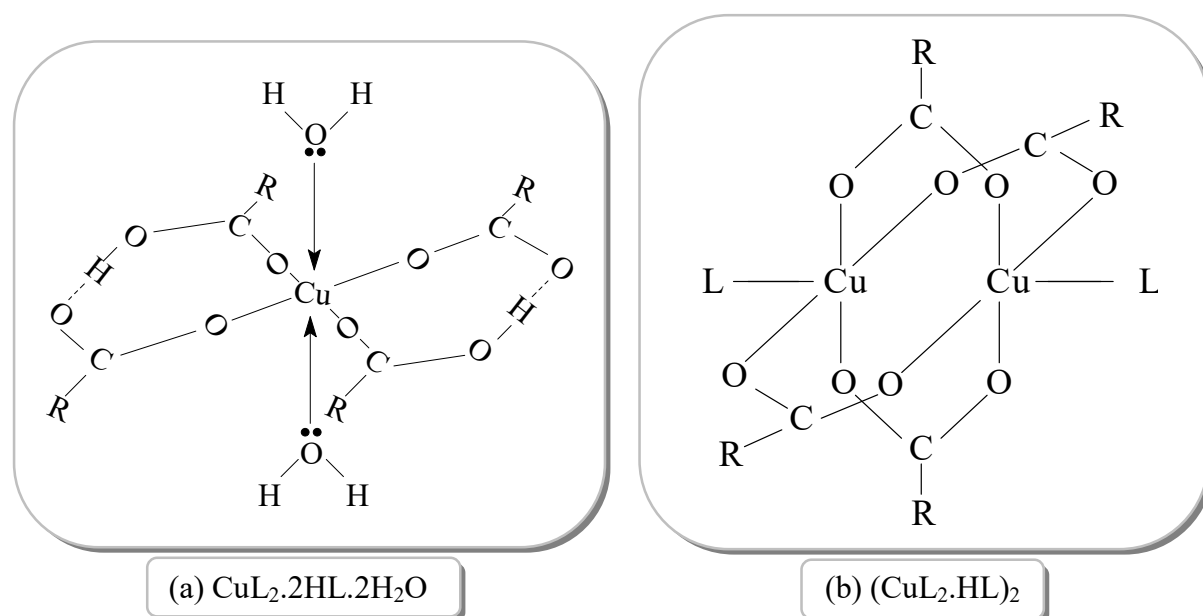
Figure V-6 : Spectres infrarouge de ligand et leurs complexes du cuivre(II) à faible (a) et forte (b) concentrations en acide caprique.

Les spectres d'absorption d'UV-visible et infrarouge des complexes du cuivre(II) extraits à faible concentration en acide caprique confirment, respectivement, que ces complexes ont une coordination octaédrique (figure V-1) et possèdent des molécules d'eau (figure V-6 (a)). Cela veut dire que l'incorporation de deux molécules d'eau en position axiale au sein du complexe précédemment évoqué dans le chapitre (II) (figure II-4) a eu lieu pour compléter la structure octaédrique (figure V-7 (a)).

Le caprate du cuivre(II) extraits à forte concentration présente une structure binucléaire (figure V-7 (b)), dans laquelle les atomes de cuivre(II) sont liés par paire à 4 groupes caprates ( $\text{RCOO}^-$ ) avec deux molécules d'acide non dissociées ( $\text{RCOOH}$ ) en position axiale.

Dans cette structure les deux groupes caprates bidentés sont pontants et assurent une structure coplanaire. Harcourt [34] déclare que les carboxylates de cuivre(II) dimérique sont une large classe de composés avec la même structure, de formule générale :  $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4\text{L}_n$  où  $n = 0$  ou  $n = 2$ .

Sur la base de la méthode graphique des pentes et les résultats des analyses spectrales, nous avons pu attribuer aux complexes extraits de formules structurales suivantes (figure V-7):



**Figure V-7 :** Structure moléculaire de (a) caprate du cuivre(II) monomérique et (b) caprate du cuivre(II) dimérique. Avec : L = ligand =  $\text{RCOOH}$  et R =  $\text{C}_9\text{H}_{19}$ .

#### V-4-2-4. Caractérisation de caprate du cobalt(II)

Les spectres d'absorption infrarouge du ligand et ceux des complexes extraits du cobalt(II) représentés sur la figure V-8 sont différents l'un de l'autre, mais avec quelques similarités.

L'analyse de ces spectres montre que les spectres de complexes possèdent encore les élongations C=O du groupe carboxylique non coordonné observées à 1710-1709  $\text{cm}^{-1}$  à faible et forte concentration en ligand, respectivement [27]. L'intensité de ces vibrations semble être plus faible à celle de l'acide caprique. De même, pour les vibrations d'élongation C-H des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  de la chaîne carbonée et celles de déformation situées, respectivement, vers 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$  et 1460  $\text{cm}^{-1}$ .

D'une autre côté, les spectres de caprates du cobalt(II) illustrent de nouvelles bandes très caractéristiques y compris celles qui apparaissent à 1624, 1597 et 1409  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que 1560 et 1416  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont attribuées, respectivement, aux vibrations asymétriques  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$  et symétriques  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$  du groupe carboxylate à faible et forte concentration en acide (voir le tableau V-4).

Les différences entre les valeurs d'élongations du groupement  $\text{COO}^-$  obtenues,  $\Delta\nu = 215, 188$  et  $144 \text{ cm}^{-1}$  (tableau V-4), pour les complexes du cobalt(II), montrent clairement que l'acide caprique agit comme ligand monodenté et bidenté à faible concentration en extractant (figure V-9 (b) et (a)) et comme ligand bidenté à forte concentration en extractant ( $<200 \text{ cm}^{-1}$ ) (figure V-9 (c)).

**Tableau V-4 :** Les principales bandes d'absorption des complexes de caprate du cobalt(II).

Complexes	[Ligand]	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{Co-O})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
Monomère	0.04 M	1624	1409	215	515	3443
		1597		188	467	
Dimère	0.4 M	1560	1416	144	512 480	3416

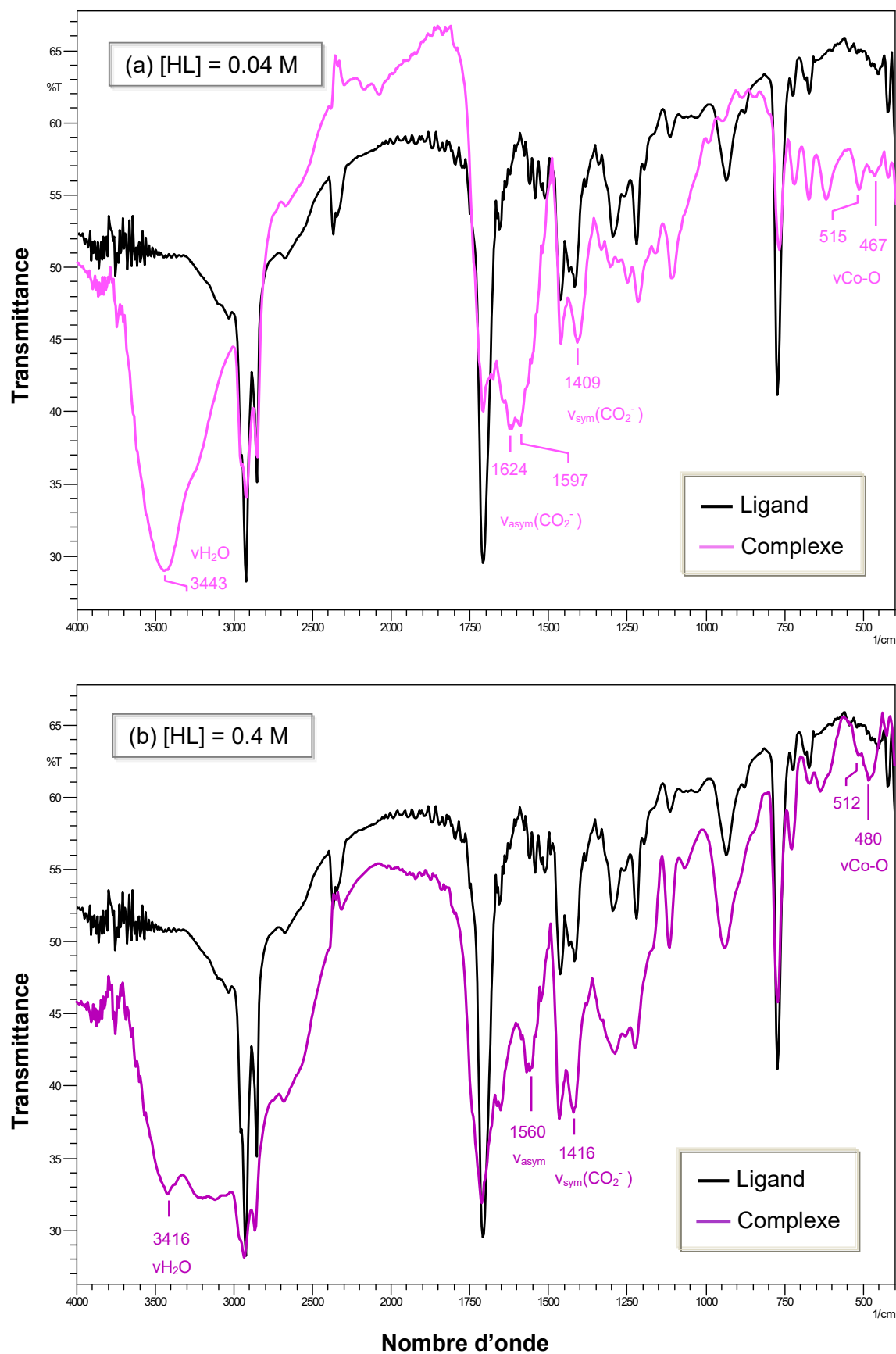


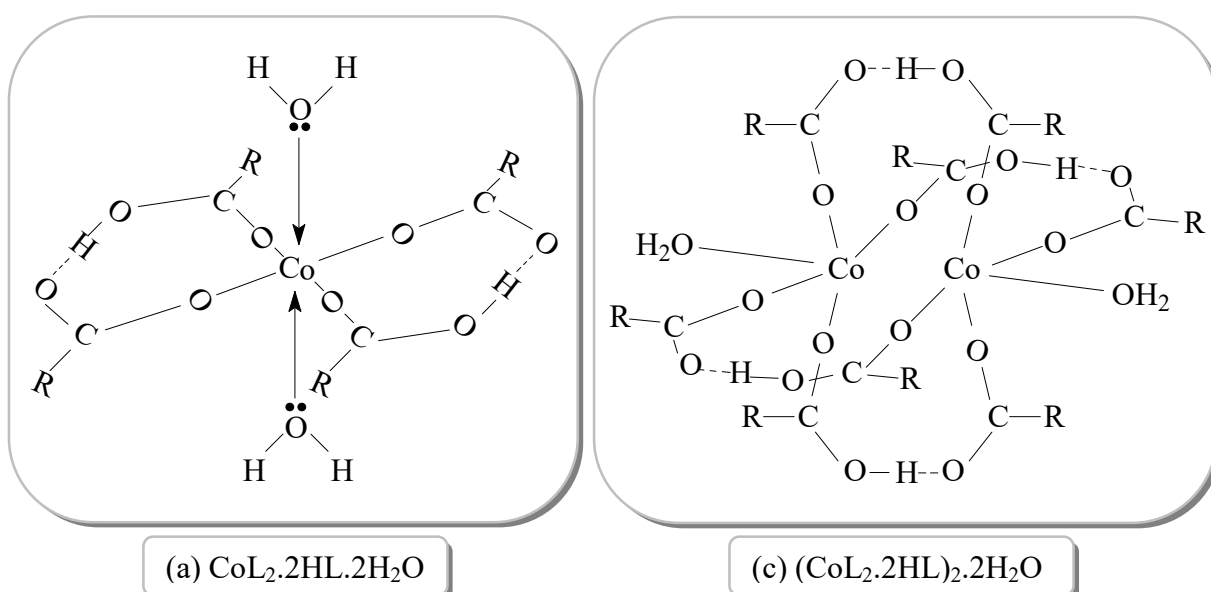
Figure V-8 : Spectres infrarouge de ligand et leurs complexes du cobalt(II) à faible (a) et forte (b) concentrations en acide caprique.

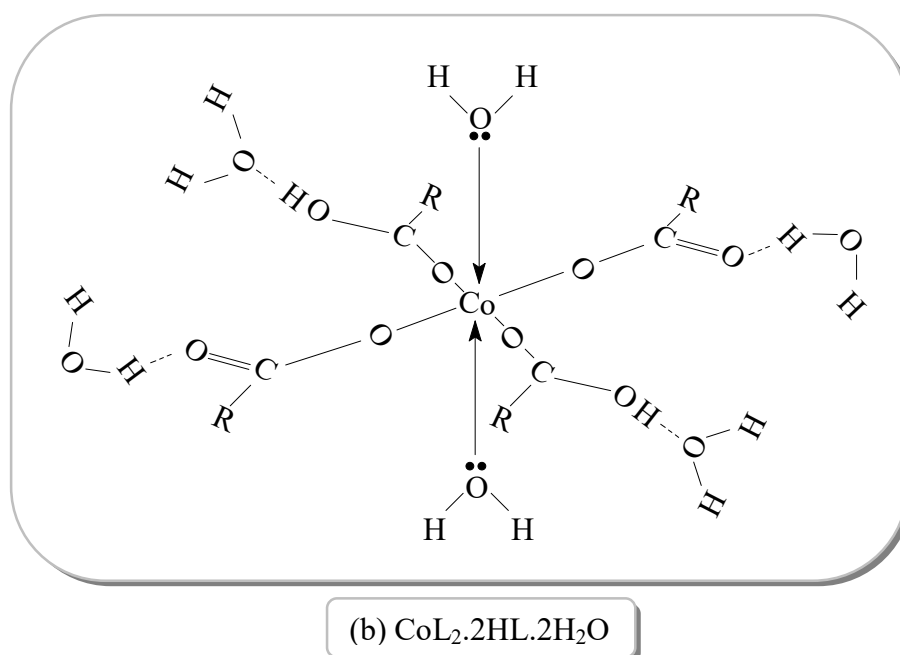
En outre, on remarque dans le spectre du complexe à faible concentration en acide caprique une bande d'absorption large et intense centrée vers  $3443\text{ cm}^{-1}$  indique la présence de la fonction  $\text{-OH}$  qui peut être attribuée aux molécules d'eau de solvation insérées dans la structure du complexe [32,33]. Par ailleurs, la même bande est observée à  $3416\text{ cm}^{-1}$  à forte concentration en extractant semble plus fine, correspondant aux molécules d'eau liée aux atomes de  $\text{Co}^{2+}$  [33].

De plus, les spectres de caprates du cobalt(II) montrent aussi des bandes de faibles intensité qui n'existent pas dans le spectre du ligand et apparaissent aux alentours de 515, 467 et 512, 480 à faible et forte concentration en extractant, respectivement (voir tableau V-4). Ces absorptions sont probablement dues aux vibrations de valence des liaisons  $\text{Co-O}$  présentes dans la structure du complexe indiquant que la coordination s'effectue.

D'une façon schématique, nous représentons dans la figure V-9 les structures proposées des complexes formés en présence de molécules d'eau incorporées dans la sphère interne et/ou externe de coordination du cobalt(II).

La structure des complexes monomériques bidentés du cobalt(II) est identique à celle du cuivre(II) (figure V-9(a)). Cependant, pour les complexes dimériques bidentés du cobalt(II) (figure V-9(c)) la structure est relativement différente de celle du cuivre(II) dimériques, où dans ce cas les groupements caprates dimériques sont engagés dans la complexation au lieu les caprates monomériques.





**Figure V-9 :** Structure moléculaire de (a) caprate du cobalt(II) monomérique bidentée, (b) caprate du cobalt(II) monomérique monodentée et (c) caprate du cobalt(II) dimérique bidentée. Avec : L = RCOOH et R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.

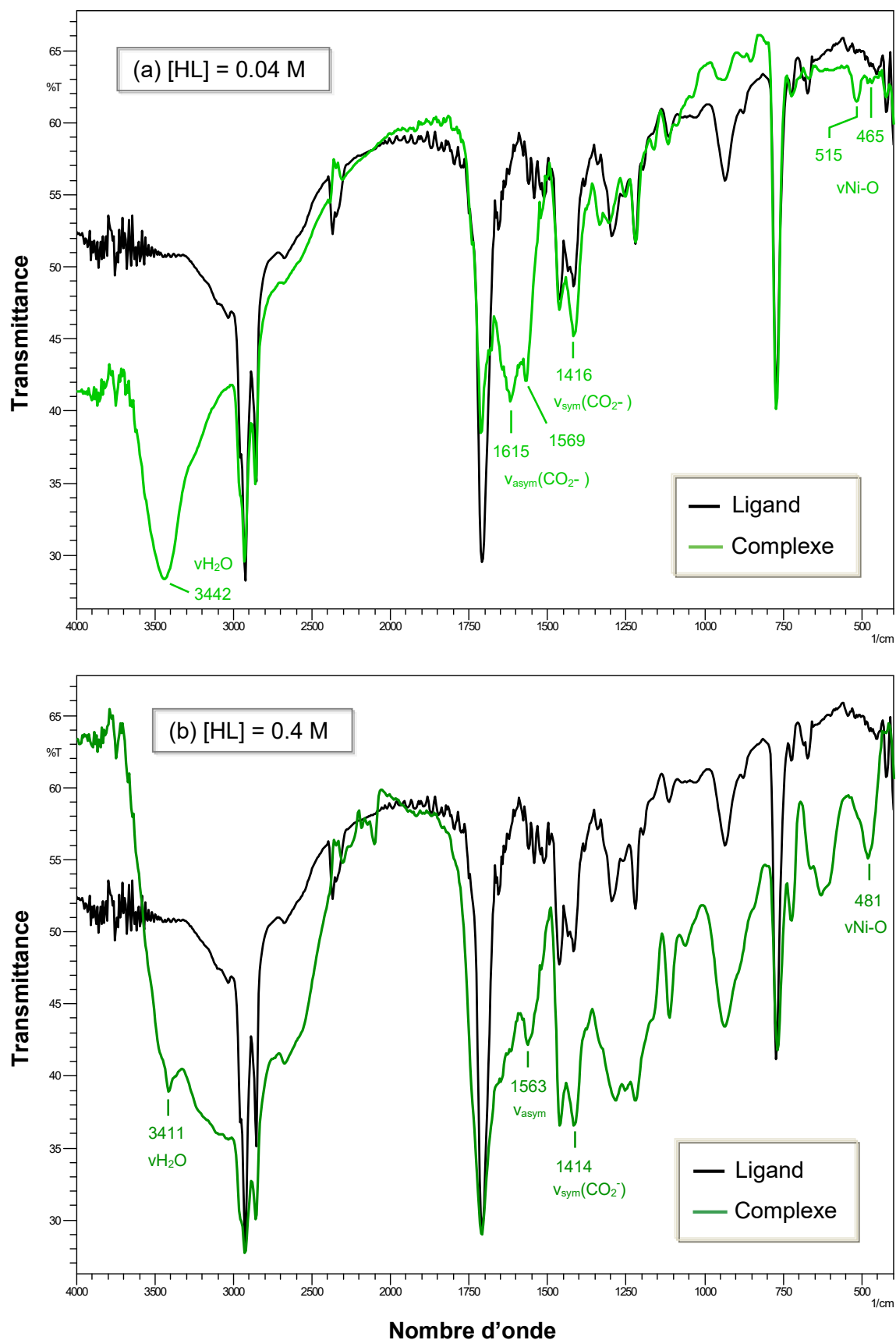
Le complexe monomérique du cobalt(II) monodenté montré ci-dessus est, d'une certaine façon, similaire à celui bidenté (figure V-9(a)). Néanmoins, dans ce cas, les ligands engagés dans la complexation tel que l'acide caprique et le groupement caprate ne sont pas reliés par des ponts hydrogène, mais chacun d'entre eux est relié par une liaison hydrogène intermoléculaire avec une molécule d'eau via l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et via l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle.

#### V-4-2-5. Caractérisation de caprate du nickel(II)

Comme nous pouvons le voir sur la figure V-10, les spectres infrarouge des complexes de caprate du nickel(II) sont similaires à celle du ligand évidemment, mais avec quelques différences.

Les spectres de complexes du nickel(II) ont encore la bande d'absorption à 1709 cm<sup>-1</sup> causée par les vibrations de valence  $\nu\text{C}=\text{O}_\text{D}$  qui est affaiblie en diminuant la concentration en acide caprique. La présence de la chaîne carbonée est également confirmée par les élongations C-H et les déformations CH<sub>2</sub> observés, respectivement, vers 3000-2800 cm<sup>-1</sup> et 1461 cm<sup>-1</sup> [35].





**Figure V-10 :** Spectres infrarouge de ligand et leurs complexes du nickel(II) à faible (a) et forte (b) concentrations en acide caprique.

De nouvelles bandes d'absorption inexistantes dans le spectre du ligand incluant les bandes attribuées aux vibrations asymétriques  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$  observées à 1615, 1569 et 1563  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, à faible et forte concentration en extractant.

Ainsi que les bandes due aux vibrations symétriques  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$  qui ont été enregistrées à 1416 et 1414  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, à faible et forte concentration en ligand (voir tableau V-5). La présence de ces vibrations,  $\nu_{\text{asym}}$  et  $\nu_{\text{sym}}$  du groupement ( $\text{COO}^-$ ) dans le complexe du nickel(II), indique la coordination du groupement carboxylique au nickel(II).

Les valeurs calculées de  $\Delta\nu$  pour les complexes du nickel(II) à faible et forte concentration en ligand sont, respectivement, 199, 153 et 149  $\text{cm}^{-1}$  (voir tableau V-5).

Les valeurs trouvées correspondent au type de coordination bidenté (figure V-11).

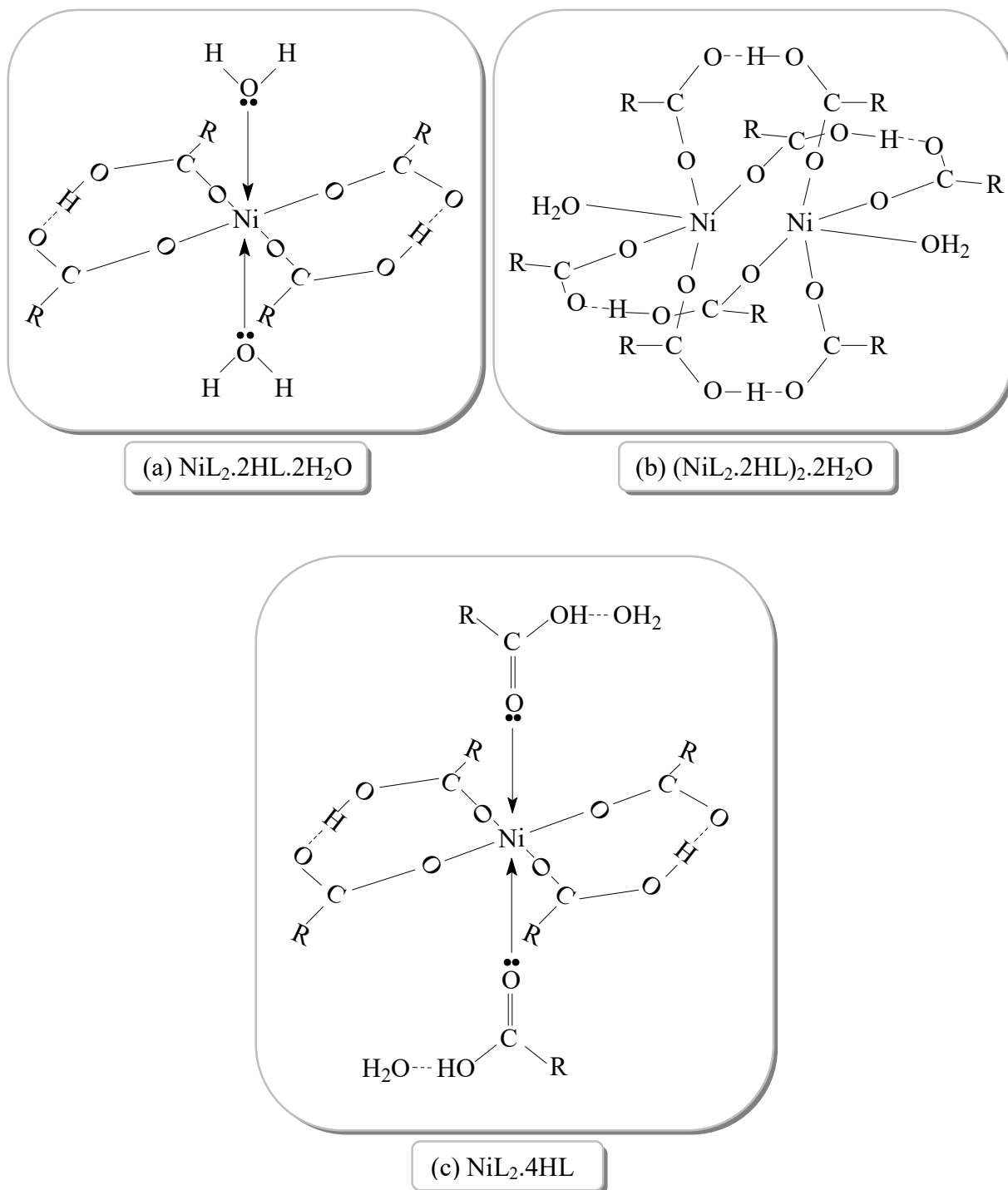
D'autres bandes sont également observées après le processus de l'extraction apparaissent à 515, 465 et 481  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, à faible et forte concentration en ligand (voir tableau V-5). Ces vibrations sont attribuées aux élongations  $\nu(\text{Ni-O})$  et attestent également que les groupements ( $\text{COO}^-$ ) sont bien greffés sur les atomes de nickel(II) à travers les atomes d'oxygènes.

En outre, le spectre du complexe de nickel(II) à faible concentration en extractant présente une bande d'absorption large et intense localisée à 3442  $\text{cm}^{-1}$  attribuée au mode d'élongation du groupement  $-\text{OH}$  des molécules d'eau de solvation au sein du complexe [32,33]. Alors que la même bande est observée à 3411  $\text{cm}^{-1}$  à forte concentration en extractant apparait plus fine. En effet, il s'agit de l'eau liée aux atomes de  $\text{Ni}^{2+}$  [33].

**Tableau V-5 :** Les principales bandes d'absorption des complexes de caprate du nickel(II).

Complexes	[Ligand]	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{Ni-O})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
Monomère	0.04 M	1615	1416	199	515	3442
		1569		153	465	
Dimère	0.4 M	1563	1414	149	481	3411

Basant sur les données expérimentales issues de la méthode graphique des pentes et la spectroscopie UV-visible et infrarouge, la figure V-11 illustre ces correspondances.



**Figure V-11** : Structure moléculaire de (a) caprate du nickel(II) monomérique à faible concentration en ligand, (b) caprate du nickel(II) dimérique et (c) monomérique à forte concentration en ligand. Avec : L = RCOOH et R = C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>.

Les structures des complexes du nickel(II) (a) et (b) sont schématisées de la même façon que celles des complexes du cobalt(II) (a) et (c), respectivement.

Dans la structure du complexe de nickel(II) (c), l'acide caprique dispose d'une paire libre qu'il engage pour la complexation dans la sphère de coordination interne, contrairement aux molécules d'eau reliées au ligand par des ponts hydrogène dans la sphère de coordination externe.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Benstaali, Méthodes et Techniques d'Analyse Physique, 1e ed. E. D. I. K., Mostaganem, p. 89 (2003)
- [2] M. Semenov, T. bolbukh, V. Malev. J. Mol. Struct., 213, 408 (1997).
- [3] C. Santoro, Thèse Doctorat en Chimie, Université de Cergy Pontoise, France (2013).
- [4] A. W. Ashbrook, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3523 (1972).
- [5] L. Dubicki, R. L. Martin, Inorg. Chem., 5, 2203 (1966).
- [6] R. Tsuchida, S. Yamada, Nature (London), 176, 1171 (1955).
- [7] H. Yamada, S. Suzuki, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1873 (1981).
- [8] H. Yamada, T. Okuda, Y. Fujii, M. Mizuta, M. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 3855 (1986).
- [9] A. Bartecki, W. Apostoluk, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 109 (1978).
- [10] M. J. Jaycock, A. D. Jones, C. Robinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 887 (1974).
- [11] Y. Fujii, K. Jimbo, H. Yamada, M. Mizuta, Polyhedron, 4, 491 (1985).
- [12] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Sasane, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2591 (1969).
- [13] V. I. Lakshmanan, G. J. Lawson, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 4285 (1973).
- [14] A. W. Ashbrook, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1721 (1972).
- [15] S. Kannan, G. Venkatachalam, H. J. Lee, B. K. Min, W. Kim, E. Koo, Y. R. Do, S. Yoon, Polyhedron, 30, 340 (2011).
- [16] J. S. Preston, Hydrometallurgy, 11, 105 (1983).
- [17] A. W. Ashbrook, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3243 (1972).
- [18] J. Hu, Q. Chen, H. Hu, B. Qiu, A. Xie, Z. Yin, Sep. Purif. Technol., 95, 136 (2012).
- [19] J. A. Ibers, R. H. Holm, Science, 209, 223 (1980).
- [20] H. A. O. Hill, Chem. Br., 1976, 119 (1976).
- [21] B. N. Figgis, Introduction to Ligand Fields, Interscience, New York, p. 240 (1966).
- [22] G. Lichtfus, F. Lemaibe, T. Zeegers-Huyskens, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 28, 2069 (1972).

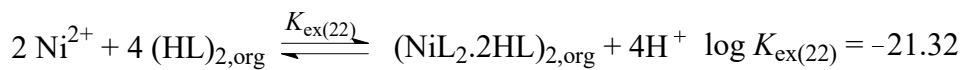
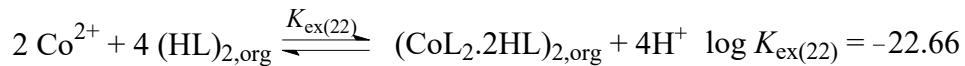
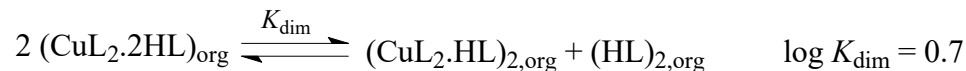
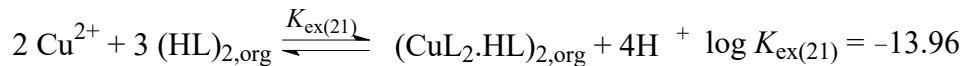
- [23] R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, London, UK, Academic Press (1983).
- [24] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York, Wiley and Sons (1963).
- [25] V. Casellato, P. A. Vigado, M. Vivaldi, *Coord. Chem. Rev.*, 26, 88 (1978).
- [26] J. Catterick, P. Thornton, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 20, 291 (1977).
- [27] E. G. Palacios, G. Juárez-López, A. J. Monhemius, *Hydrometallurgy*, 72, 139 (2004).
- [28] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, London, Academic Press (1975).
- [29] M. I. Mohamadin, N. Abdullah, *Int. J. Phys. Sci.*, 6, 2526 (2011).
- [30] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Carbonyl Compounds: Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, San Diego, CA, Academic Press (1990).
- [31] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Identification spectrométrique de composés organiques*, 2<sup>e</sup> ed., (1968).
- [32] K. Nakamoto, J. R. Ferraro, G. W. Mason, *Acid Appl. Spectrosc.*, 23, 521 (1969).
- [33] A. Carton, *Thèse Doctorat en Physique et Chimie de la Matière Condensée*, Université Nancy 1, France (2006).
- [34] R. D. Harcourt, F. L. Skrezenek, R. G. A. R. Maclagan, *Journal of the American Chemical Society* 108, 5403 (1986).
- [35] E. G. Palacios, A. J. Monhemius, *Hydrometallurgy*, 62, 135 (2001).

*CONCLUSION GÉNÉRALE*  
*ET PERSPECTIVES*

Nous nous sommes intéressés dans cette thèse à l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide caprique dissous dans le chloroforme à partir d'une solution aqueuse de sulfate de sodium à 25°C.

L'extraction des trois métaux augmente avec l'augmentation du pH et de la concentration en acide caprique dans une large gamme de concentration allant de 0.005 jusqu'à 2 M.

La méthode graphique des pentes est utilisée pour déterminer la stœchiométrie des complexes organométalliques extraits de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) dans le chloroforme et également les équilibres d'extraction et leurs constantes d'équilibre qu'ils leur correspondent. Les réactions peuvent être décrites respectivement comme suit :



La stœchiométrie des complexes métalliques du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) extraits dépend de la concentration de cet extractant dans la phase organique.

Aux plus faibles concentrations en acide caprique, les complexes métalliques extraits sont monomériques (mononucléaires) de type  $\text{ML}_2 \cdot 2\text{HL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Cependant, en ce qui concerne les concentrations élevées en acide caprique, les complexes formés sont des dimères (complexes dinucléaires) de structure  $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$ ,  $(\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{NiL}_2 \cdot 2\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , respectivement.

---

Pour l'extraction du nickel(II) dans les concentrations en extractant les plus élevées (1.6–2 M); un seul type de complexe monomérique  $NiL_2.4HL$  est obtenu.

L'étude comparative des résultats expérimentaux de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide caprique donne l'ordre d'extraction suivant :  $Cu > Ni > Co$ .

L'étude par la spectroscopie UV-visible nous permet de conclure que les complexes organométalliques extraits monomériques et dimériques adoptent une géométrie octaédrique.

La spectroscopie infrarouge confirme la nature dimérique de l'acide caprique dans le chloroforme. En revanche, la présence de molécules d'eau de solvation dans les complexes monomériques de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) est prouvée par l'apparition d'une bande relativement large et intense localisée respectivement à 3444, 3443 et 3442  $cm^{-1}$ .

En outre, la même bande est observée plus fines dans les complexes dimériques de cobalt(II) et de nickel(II) respectivement à 3416, 3411  $cm^{-1}$  attribuées aux molécules d'eau liées aux atomes de  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ . Les molécules d'eau insérées dans la structure des composés organométalliques sont en position axiale et complètent la géométrie octaédrique.

Par ailleurs, les spectres infrarouge de tous les complexes métalliques confirment la coordination du ligand au métal via les atomes d'oxygène. Cela est traduit par l'apparition de nouvelles bandes de faible intensité observés à des fréquences plus basses dans la zone 600–400  $cm^{-1}$  attribuables aux elongations  $\nu(M-O)$ .

D'après les écarts expérimentaux des complexes,  $\Delta\nu(COO^-)$ , on a constaté pour le caprate de cuivre(II) et de nickel(II), l'acide caprique agit comme ligand bidenté. Le caprate de cobalt(II) dimérique présente une structure bidentée et celle de cobalt(II) monomérique ayant à la fois les deux types de coordination : monodenté et bidenté.

Les résultats obtenus permettent donc de dégager des nouvelles perspectives visant l'étude de l'extraction et la coextraction des divers métaux de transition à différents degré d'oxydation, l'étude de la structure des complexes extraits dans la phase organique par différents techniques de caractérisation modernes ainsi que l'optimisation des géométries utilisant les calculs. Cela pourrait faire l'objet d'un travail ultérieur plus approfondi.