

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

Intitulé
Extraction, synthèses et études structurales des
complexes de Cu(II), Co(II) et Ni(II) par l'acide
caprique

Présentée par :
REHALI HANANE

Soutenue publiquement le :

Devant le jury composé de :

Dibi Ammar	Professeur	Président	Université de Batna
Barkat Djamel	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Lanez Tohami	Professeur	Examineur	Université d'El-oued
Lahrach B. Mokhtar	Professeur	Examineur	Université de Djelfa
Omari Mahmoud	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Nedjar Zohir	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Biskra

Remerciements

Je tiens tout d'abord à présenter mes remerciements à **MON DIEU** Qui m'a aidé et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

J'exprime ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à monsieur le professeur **D. Barkat**, chef département de chimie industrielle et chef d'équipe du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra, pour avoir accepté de diriger cette étude, pour ses qualités humaines et pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail.

Je suis très honoré de la présence de monsieur **B.M. Lahrach** professeur l'université de Djelfa,, qui a bien voulu accepter de présider le jury cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à monsieur **A .Dibi**, professeur à l'université Batna , pour avoir accepté de juger ce travail.

Ma gratitude et profonde considération s'adresse à monsieur **T . Lanez** professeur à l'université d'El-Oued, pour l'honneur qu'il nous fait pour examiner ce travail.

Mes plus vifs remerciements à monsieur **M. Omari** , professeur et directeur du laboratoire du chimie moléculaire et environnement à l'université Biskra, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime ma respectueuse gratitude à monsieur **Z. Nedjar** maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger ce travail et participer à ce jury de thèse.

DEDICASES

Je tiens à dédier ce modeste travail :

*A ma fleur de mes espérances, la source de la tendre dresse à la plus belle personne : à
ma mère, je te dis que tu resteras toujours la plus adorable dans ma vie.*

*A celui m'a donné l'espère et le courage nécessaire pendant mon long trajet d'étude, à
Mon marie, je estime fort ainsi que e vous aime.*

A mes chères sœurs

A mes chers frères

A mes enfants

A toute ma famille

RESUME

Ce travail porte sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel (II) en milieu sulfate par l'acide caprique dans le chloroforme. Cette étude a été établie en fonction du pH et de la concentration du ligand. L'extraction du métal est proportionnelle au pH du milieu aqueux et de l'extractant. On a montré en utilisant la méthode analytique des pentes que les stœchiométries des complexes extraits dans la phase organique sont du types $[ML_2(HL)_2] \cdot 2H_2O$ (M: Co (II); Cu (II) et Ni (II) ; HL: acide caprique. L'efficacité du cuivre(II) est meilleure que celle du nickel (II) et cobalt(II) . Cette tendance a été confirmée par les constantes d'extraction numérique calculées pour chaque cation métallique.

Les complexes organométalliques extraits à l'état solide du cuivre (II), cobalt (II) et nickel (II) ont été préparés par voie extractive et analysés par des méthodes physico-chimiques. Les complexes sont été caractérisés à l'aide de l'analyse élémentaire, les mesures de la conductance et la spectroscopie électronique UV-Visible. La géométrie des espèces extraites est de type octaédrique. Les spectres infrarouges confirment la présence de la structure bidentée dans tous les complexes.

Le comportement thermique des complexes a été étudié par thermogravimétrie (DTG) et l'analyse thermique différentielle (DTA). Les produits de décompositions finales sont des oxydes : CuO et Cu₂O pour le complexe du cuivre, NiO pour le complexe du nickel, CoO₄ pour le complexe de cobalt et NiCo₂O₄ pour le complexe mixte.

Mots clés: acide caprique, cuivre (II), nickel(II), cobalt(II), DRX, complexes, oxyde mixte.

Abstract

This work deals with the extraction of copper (II), cobalt (II) and nickel (II) in sulphate medium by capric acid in chloroform. This study was based on the pH and concentration of the ligand. The extraction of the metal is proportional to the pH of the aqueous medium and the extractant. The stoichiometry of complexes extracted in the organic phase is of the type $[ML_2(HL)_2] \cdot 2H_2O$ (M: Co (II), Cu (II) and Ni (II)). The efficiency of copper (II) is better than that of nickel (II) and cobalt (II) This trend has been confirmed by the numerical extraction constants calculated for each metal cation.

The organometallic complexes extracted in the solid state of copper (II), cobalt (II) and nickel (II) were prepared by extractive method and analyzed by physicochemical methods.

The complexes are characterized using elemental analysis, conductance measurements and UV-visible electron spectroscopy. The geometry of the extracted species is of the octahedral type. Infrared spectra confirm the presence of the bidentate structure in all complexes.

The thermal behavior of the complexes was studied by thermogravimetry (DTG) and differential thermal analysis (DTA). The final decomposition products are oxides: CuO and CuO_2 for the copper complex, NiO for the nickel complex, Co_3O_4 for the cobalt complex and $NiCo_2O_4$ for the mixed complex.

Key words: capric acid, copper (II), nickel (II), cobalt (II), XRD, complexes, mixed oxide.

ملخص

يتركز هذا العمل على دراسة الاستخلاص التداوبي لثلاث معادن النحاس، الكوبالت والنيكل بطريقة سائل-سائل من وسط كبريتي بواسطة حمض الكابريك في الكلوروفورم.

تم إنشاء هذه الدراسة وفقا لدرجة الحموضة، وتركيز حمض الكابريك ولوحظ ان استخلاص المعدن يتناسب مع درجة الحموضة من الوسط المائي. وقد وجد باستخدام طريقة تحليل الانحدار أن القياس لحمض كابريك كفاءة النحاس أفضل من النيكل المتكافئ للمركب المستخلص في المرحلة العضوية هو والكوبالت وقد أكد هذا الاتجاه من قبل الثوابت استخراج العددي محسوبة لكل كاتيون المعادن.

تم تحضير المركبات العضوية المستخلصة في الحالة للنحاس، الكوبالت والنيكل بشكل استخلاصي وتحليلها من قبل الدراسات الفيزيائية والكيميائية. وتميزت المجمعات باستخدام التحليل العنصري، قياسات التوصيل. يشير التحليل الطيفي الإلكتروني إلى أن المركبات المستخلصة من نوع ثماني الوجوه حول أيون المعادن المركزية. أطيف الأشعة تحت الحمراء تأكيد وجود بينتيدات في جميع المجمعات.

تم دراسة السلوك الحراري للمجمعات بواسطة قياس الحرارة، التحليل الحراري التفاضلي منتجات التحلل النهائية هي عبارة عن أكاسيد: أكسيد النحاس بالنسبة للمركب كابرات النحاس، أكسيد الكوبالت بالنسبة للمركب كابرات الكوبالت، أكسيد النيكال بالنسبة للمركب كابرات النيكال و أخيرا

بالنسبة للمركب المختلط النيكال- الكوبالت عبارة عن أكسيد من نوع NiCo_2O_4 .

الكلمات الرئيسية: حمض الكبريك، النحاس، النيكل، الكوبالت، حمض الكبريك واكاسيد مختلطة.

LISTE DES FIGURES

Figures	Titre	Page
LES FIGURES DU CHAPITRE I		
Figure I-1	Présentation d'une extraction liquide-liquide	6
Figure I-2	Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime	27
Figure I-3	Isomères syn et anti de l'oxime	28
Figure I- 4	Structure de BEHPA et BPIE	36
Figure.I-5	Structure dimérique du RCO ₂ H.	42
LES FIGURES DU CHAPITRE II		
Figure II-1	Formule semi-développée d'acide caprique	55
Figure II-2	Effet du pH de l'extraction Cu(II) par l'acide caprique dans le chloroforme	60
Figure II-3	Effet de la concentration de l'extraction Cu (II) par l'acide caprique dans le chloroforme	62
Figure II-4	Effet du pH de l'extraction Co(II) par l'acide caprique dans le chloroforme	65
Figure II-5	Effet de la concentration de l'extraction Co (II) par l'acide caprique dans le chloroforme	67

Figure II-6	Effet du pH de l'extraction Ni(II) par l'acide caprique dans le chloroforme	70
Figure II-7	Effet de la concentration de l'extraction Ni(II) par l'acide caprique dans le chloroforme	73
Figure II-8	Extraction du Cu(II), Ni(II) et Co(II) par l'acide caprique dans le chloroforme de $[HI]=0,04M$.	74
LES FIGURES DU CHAPITRE III		
Figure III-1	Spectre électronique du complexe caprate de cuivre	81
FigureIII-2	La structure du complexe caprate de cuivre	82
FigureIII-3	Spectre infrarouge de l'acide caprique	83
FigureIII-4	Spectre infrarouge du complexe caprate de cuivre	84
Figure III-5	Microanalyse (EDX) du complexe caprate de cuivre	85
Figure. III-6	Diffractogramme du complexe caprate de cuivre	86
Figure .III-7	Courbes ATD-TG du complexe caprate de cuivre	87
Figure. III-8	Diffractogramme des oxydes de cuivre	88

Figure III-9	Spectre électronique du complexe caprate de cobalt	90
Figure III-10	La structure possible du complexe caprate de cobalt	91
Figure III-11	Spectre infrarouge du complexe caprate de cobalt	91
Figure III-12	Microanalyse (EDX) du complexe caprate de cobalt	93
Figure III-13	les données de la structure du complexe caprate de cobalt	94
Figure III-14	Courbes ATD-TG du complexe caprate de cobalt	95
Figure III-15	Diffractionogramme d'oxyde cobalt Co_3O_4	96
Figure III-16	Spectre électronique du complexe caprate de nickel	98
Figure III-17	La structure du complexe caprate de nickel	98
Figure III-18	Spectre infrarouge de complexe caprate de nickel	99
Figure III-19	Microanalyse(EDX) du complexe caprate de nickel	100
Figure III-20	Diffractionogramme du complexe caprate de nickel	102
Figure III-21	Courbes ATD-TG du complexe caprate de nickel	103

Figure III-22	Diffractogramme d'oxyde nickel (NiO)	104
Figure III-23	Spectre électronique du complexe mixte nickel (II)- cobalt(II) avec l'acide caprique	106
Figure III-24	La structure du complexe mixte Ni(II)-Co(II) avec l'acide caprique	107
Figure III-25	Spectre infrarouge de complexe mixte nickel (II)- cobalt(II) avec l'acide caprique	108
Figure III-26	Microanalyse(EDX)du complexe mixte nickel (II)- cobalt(II) avec l'acide caprique	109
Figure III-27	Courbes ATD-TG du complexe mixte nickel (II)- cobalt(II) avec l'acide caprique	120

LISTE DE LISTE DES TABLEAUX

tableaux	Titre	Page
	LES TABLEAUX DU CHAPITRE I	
Tableau I.1	Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide	18
Tableau I.2	Application et activités de l'extraction liquide-liquide	23
Tableau I.3	Les valeurs de Log K _{ex} du zinc et du cadmium dans différents diluants.	30
Tableau I.4	Le pH de demi-extraction de différents ions métalliques (0,02 mol.L ⁻¹) par la HNPz (0,02 mol.L ⁻¹).	34
Tableau I.5.	Les constantes apparentes d'extraction du cobalt et du nickel	35
Tableau I.6	Les valeurs de K ₂ du D2EHPA dans différents diluants en (0.05 M (Na, H) SO ₄)	42
Tableau I.7	Les valeurs des constantes de dimérisation et distribution de l'acide caprique	43
Tableau I.8:	Extraction de métaux de transition par l'acide caprique	44
Tableau I.9	Extraction de métaux de transition par l'acide caprique dans le benzène	45

Tableau I.10	Extraction cuivre par l'acide caprique.	45
Tableau I.11	Les propriétés physico-chimiques de cuivre	50
Tableau I.12	Les propriétés physico-chimiques de cobalt	52
Tableau I.12	Les propriétés physico-chimiques de nickel	53
	LES TABLEAUX DU CHAPITRE II	
Tableau II. 1	Propriétés physico-chimiques d'acide caprique	56
Tableau II. 2	Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre (II) dans le chloroforme [Cu ²⁺] = 1.57.10 ⁻³ M, [HI]=0.04M	61
Tableau II.3	Effet de la concentration du ligand sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre (II) dans le chloroforme [Cu ²⁺] = 1.57.10 ⁻³ M a pH=5,6	63
Tableau II.4	Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cobalt (II) dans le chloroforme [Co ²⁺] = 6,67 .10 ⁻³ M, [HI]=0.04M	65

Tableau II.5	Effet de la concertation sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cobalt (II) dans le chloroforme $[Co^{2+}] = 6.67.10^{-3}M$ à $pH=7,7$	68
Tableau II.6	Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du nickel (II) dans le chloroforme $[Ni^{2+}] = 6,80.10^{-3}M$, $[HI]=0.04M$	71
Tableau II.7	Effet de la concentration du ligand sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du nickel (II) dans chloroforme $[Ni^{2+}] = 6.80 .10^{-3}M$ a $pH=7.6$	72
TableauII .8	Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cuivre(II),cobalt (II)et nickel (II) par l'acide caprique, $\log K_{ex}$, dans le chloroforme à $[HL]= 0.04M$.	75
LES TABLEAUX DU CHAPITRE III		
Tableau III.1	Les caractéristiques du complexe caprate de cuivre	80
Tableau III.2	Caractérisation par infrarouge du complexe caprate de cuivre	84
Tableau III.3	Microanalyse du complexe caprate de cuivre	85
Tableau III.4	Les données de la structure du complexe caprate de cuivre(II)	86

Tableau III.5	Les caractéristiques du complexe caprate de cobalt	89
Tableau III.6	Caractérisation de l'infrarouge du complexe caprate de cobalt	93
Tableau III.7	Microanalyse du complexe caprate de cobalt	93
Tableau III.8	Les données de la structure du complexe caprate de cobalt	94
Tableau III.8	Les caractéristiques du complexe caprate de nickel	97
Tableau III.9	Caractérisation de l'infrarouge du complexe caprate de nickel	100
Tableau III.10	Microanalyse du complexe caprate de nickel	101
Tableau III.11	Les données de la structure du complexe caprate de nickel	102
Tableau III.12	Les caractéristiques obtenues du complexe mixte nickel(II)- cobalt(II) avec l'acide caprique	105

Tableau III.13	Caractérisation de l'infrarouge du complexe mixte nickel(II)- cobalt(II) avec l'acide caprique .	108
Tableau III.14	Microanalyse du complexe mixte nickel(II)- cobalt(II) avec l'acide caprique à 25°C	109

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
❖ CHAPITRE I : I GENERALITE ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE DES METAUX.	
I-1 - GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE METAUX	
I.1.1. Définition	4
I- 2-PRINCIPE DE BASE DE L'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE.....	5
I-3.PARAMETRE DE L'EXTRACTION.....	7
I.3-1- Expression du partage.....	7
I.3.2. Facteur de séparation.....	10
I.3.3.Efficacité d'une l'extraction.....	10
I.4.CLASSIFICATION DE L'EXTRACTION.....	11
I.4.1. Extraction physique.....	11
I.4.2. Extraction par réaction chimique	12
I.4.2.1.Extraction par solvatation	13
I.4.2.2.Extraction par échange de cation.....	13
I.4 .2.3.Extraction par échange d'anion	14
I.4.2.4.Extraction par chélation	15
I.5.LES DILUANTS ET LEUR ROLE.....	16
I.5.1.Propriété des solvants	17

• Moment dipolaire.....	17
• Constante diélectriques.....	17
I.5.2. Classement des solvants.....	19
1.5.2.1. Les solvants polaires	19
1.5.2.2. Les solvants apolaires	20
I.6 MELANGES D'EXTRACTANTS ET LE SYNERGISME.....	20
I.6.1. Définition.....	20
I.6.2. Système synergique	21
1.7. APPLICATION INDUSTRIELS SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE....	22
• Avantages et des inconvénients de l'extraction liquide - liquide.....	24
I.8 IMPACT SUR LA SANTE.....	25
I.9 CONTAMINATION D'ENVIRONNEMENT.....	25
I.10. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION DES METAUX PAR LES PRINCIPAUX EXTRACTANTS.....	26
I.10.1 Composés azotés	26
I.10 .2. Composés oxygénés.....	33
I.10.3 Composés organophosphorés.....	35
I.10.4. l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acide caprique.....	42
I.11. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA SYNTHESE ETCARACTERISATION DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES.....	47
I.12. CARACTERISTIQUE DES METAUX LOURDS	49
I.12.1 Le cuivre.....	49

I.12.2. Le cobalt.....	51
I.12.3 Propriétés physico-chimiques de nickel.....	52

**❖ CHAPITRE II: EXTRACTION DE Cu(II), Co(II) ET Ni(II) EN
MILIEU SULFATE PAR L'ACIDE CAPRIQUE**

II.1. CARACTERISTIQUE DE L'ACIDE CAPRIQUE..	55
II.1.1. Propriétés physiques	55
II. 2. PARTIE EXPERIMENTALE	57
a. Produits et solutions dans la phase aqueuse	57
b . Produits et solutions dans la phase organique	57
c. Technique et appareillage.....	57
d. Procédure analytique de l'extraction.....	57
II. 3. RESULTATS ET DISCUSSION	58
II .3.1. Traitement générale de l'extraction des métaux divalents par l'acide caprique.....	58
II .3.2. Extraction du cuivre (II) par l'acide caprique.....	60
II.3.2.1. Effet du pH	60
II. 3.2. 2. Effet de la concentration de l'acide caprique.....	62
II.3.3. Extraction du cobalt (II) par l'acide caprique.....	64
II.3.3.1. Effet du pH	64

II.3.3.2. Effet de la concentration de l'extractant.....	66
II.3. 4. Extraction du nickel (II) par l'acide caprique	69
II.3.4.1.Effet du pH.....	70
II.3.4.2. Effet de la concentration de l'extractant.....	72

**❖ CHAPITRE III SYNTHÈSES ET ÉTUDES STRUCTURALES DES
COMPLEXES Cu(II), Co(II) ET Ni (II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE**

III.1.PARTIE EXPERIMENTALE.....	77
III.1.1. Produits utilisés.....	77
III.1 .2 Les solvants	77
III.2 .TECHNIQUES ET APPAREILLAGES UTILISES.....	78
III .3 . SYNTHÈSES ET CARACTERISATIONS DES COMPLEXES	79
III. 3.1 Synthèses des complexes.....	79
III.3.2. Caractérisation du complexe caprate de cuivre.....	80
III .3.2.1. Caractéristiques du complexe obtenu.....	80
III .3.2.2. Spectroscopie électronique	81
III .3.2.3 Spectroscopie infrarouge.....	82
III .3.2.4. Microanalyse du complexe caprate de cuivre.....	85
III .3.2.6. Diffraction des rayons X (XRD).....	86

III .3.2.7. Analyse thermique (T.G – A.T.D)	87
III.3.3. Caractérisation du complexe caprate de cobalt.....	89
III .3.3.1. Caractéristiques du complexe obtenu.	89
III .3.3.2. Spectroscopie électronique.....	90
III .3.3.3. Spectroscopie infrarouge	91
III .3.3.4. Microanalyse (EDX) du complexe caprate de cobalt.....	93
III .3.3.5. Diffraction des rayons X (XRD).....	94
III .3.3.6. Analyse thermique (T.G – A.T.D)	95
III.3.4. Caractérisation du complexe caprate de nickel.....	97
III .3.4.1. Caractéristiques du complexe obtenue.....	97
III .3.4.2. Spectroscopie électronique.....	97
III .3.4.3. Spectroscopie infrarouge	99
III .3.4.4. Microanalyse (EDX) du complexe caprate de nickel	100
III .3.4.6. Diffraction des rayons X (XRD).....	101
III .3.4.7. Analyse thermique (T.G – A.T.D)	103
III .3.5 .Caractérisation du complexe mixte nickel(II) –cobalt(II) avec l’acidecaprique.....	105
III .3.5.1. Caractéristique du complexe obtenue.....	105
III.3.5.2 Spectroscopie électronique.....	106
III.3.5.3 Spectroscopie infrarouge.....	107

III .3.5.4. Microanalyse du complexe nickel(II)- cobalt (II) avec l'acide caprique	109
III .3.5.6. Analyse thermique (T.G – A.T.D)	110
CONCLUSION GENERALE.....	112
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	115

Introduction générale

Les contaminants émis par l'industrie ou apportés avec les épandages agricoles s'accumulent dans le sol et subissent divers processus physiques, chimiques et biologiques. Les métaux lourds (plomb, cuivre, cobalt, nickel, cadmium) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Leur impact sur l'environnement se manifeste, non seulement, par leur toxicité forte et néfaste pour le milieu aquatique, mais également par leur accumulation dans l'organisme vivants de provenant de la chaîne alimentaire [1,2].

Actuellement, l'exigence de la protection de l'environnement peut être résolue via différents procédés physico-chimique, cependant, le problème de volarisation reste entier. En effet, il existe plusieurs procédés qui permettent de récupérer les métaux lourds contenus dans les effluents aqueux parmi les quels on peut citer la précipitation, l'adsorption, la séparation par membrane et l'extraction liquide – liquide [3-5].

L'extraction liquide-liquide est une technique très efficace et peu couteuse. Cette technique constitue une opération en génie chimique, c'est un procédé permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, la récupération et la concentration d'éléments métalliques.

Dans le but d'optimiser le fonctionnement d'un procédé d'extraction liquide-liquide, il est extrêmement important de prendre en compte , d'une part, le choix de l'extractant qui devra être le plus performant possible et d'autre part , il est nécessaire de bien connaître les facteurs qui gouvernent les mécanismes mis en jeu pour prévoir les interactions entre les solvant et le soluté pour améliorer le processus .

Les acides carboxylique ont été largement utilisés comme extractants dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification d'un certains nombres des métaux. Parmi ces derniers, l'acide caprique (décanoïque) a été largement utilisé et son pouvoir extractif établi.

Les études entreprises dans notre travail sur cette même thématique ont été orientées essentiellement sur l'utilisation de ces molécules comme extractants. La démarche consiste à obtenir des informations sur la nature des systèmes mis en jeu et

a acquérir des données expérimentales en faisant varier les paramètres clés de l'extraction liquide-liquide tels que la concentration des extractants, le pH de la phase aqueuse, la température et la nature des diluants. Des techniques d'analyse variées ont été utilisées afin d'obtenir des éclaircissements sur la structure des complexes formés et le mécanisme d'extraction. Les propriétés extractantes sont quantifiées par la mesure du coefficient de distribution lorsque les cations métalliques sont utilisés à l'état de traces.

C'est dans ce contexte que s'est inscrit notre travail de thèse, dont l'objectif est de rechercher de nouveaux complexes organométalliques qui sont formés par la méthode de l'extraction liquide-liquide. Le but de ce travail est d'étudier la structure des complexes du cuivre(II), cobalt(II), nickel(II) et par le complexe mixte la structure des oxydes de ces métaux.

Ce manuscrit outre l'introduction générale se divise en trois chapitres.

Le premier chapitre, concerne les généralités et rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

Le deuxième chapitre détaille l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide caprique en milieu sulfate. Les effets des paramètres expérimentaux d'extraction tels que le pH de la phase aqueuse, la concentration de l'extractant dans la phase organique pour réaliser une extraction efficace.

Le dernier chapitre concerne les préparations des complexes et leurs caractérisations des complexes et des oxydes obtenus par la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie infrarouge, diffractomètre DRX, microscopie à balayage EDX et thermogravimétrie DTA/TG.

Nous terminons enfin cette présente thèse par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

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

La séparation du cuivre(II), cobalt(II) et du nickel(II) en milieu industriel utilise principalement la technique d'extraction liquide-liquide avec des agents complexant. Cette méthode est employée dans plusieurs procédés chimiques pour la production de sels inorganiques tels que les sulfates, perchlorate ou chlorures. Il existe une grande variété d'agents complexant et de conditions de séparation pour effectuer l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), cobalt(II) et du nickel(II).

Ces extractants sont pour la plupart des acides carboxyliques (phosphoriques) organiques qui ont la possibilité de complexer avec le cuivre, nickel ou avec le cobalt. La séparation s'effectue en utilisant deux phases; une organique qui possède une grande affinité pour l'agent complexant et d'autre phase aqueuses. Ce chapitre propose un certain nombre d'outils bibliographiques théoriques et expérimentaux permettant de justifier et mieux comprendre la démarche adoptée au cours de nos travaux.

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

I.1.1 Définitions

1.1.1.1. Extraction : l'extraction liquide-liquide des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métallique (solutés), jouant sur leur distribution inégale entre deux phases liquides non miscibles.

1.1.1.2. Extractant : c'est un composé qui possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique.

Critères de choix d'extractant

Le choix d'un extractant est un élément clé du procédé d'extraction, l'extractants doit assurer un compromis entre des caractéristiques physicochimiques et des aspects technico-économiques :

- Relativement pas cher
- Il devra être capable de donner un coefficient de distribution le plus élevé possible, afin qu'il y ait une extraction efficace de soluté.
- Pour assurer une bonne décantation, il est nécessaire que la différence des masses volumiques entre les deux phases soit supérieure à 10% .Une différence importante favorise la vitesse de décantation.

- La viscosité souhaitée doit être assez faible (inférieure à 5mPa.s). Elle a une influence sur la dispersion de la vitesse du transfert de matière entre les phases et peu être abaissée par ajout d'un diluant.
- L'extractant doit être insoluble ou très peu soluble dans l'eau pour éviter perte de solvant dans le raffinat et passage d'eau dans extrait.
- De même, l'utilisation d'un extractant toxique, volatil et inflammable doit être limitée.
- Il ne doit être ni corrosif et ni et ni chimiquement réactif dans les conditions de son utilisation.
- L'extractant doit rester chimiquement et thermiquement stable au cours de l'opération, il ne doit ni cristalliser, ni précipiter et son point de congélation doit être assez bas.

I.2. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble, le sel ou l'acide minéral, dans un solvant organique en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes. Le processus de complexations a lieu à l'interface entre les deux liquides mis-en. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexant dont les groupement hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front inter facial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [6-9].

L'extraction liquide –liquide est fondée sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. Le passage du soluté dans le solvant organique aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentrations en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

Les modalités de mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres: température, concentration, pH, et divers solvants [10].

Sur la figure I.1, on représente le schéma d'un procédé extraction liquide-liquide en générale.

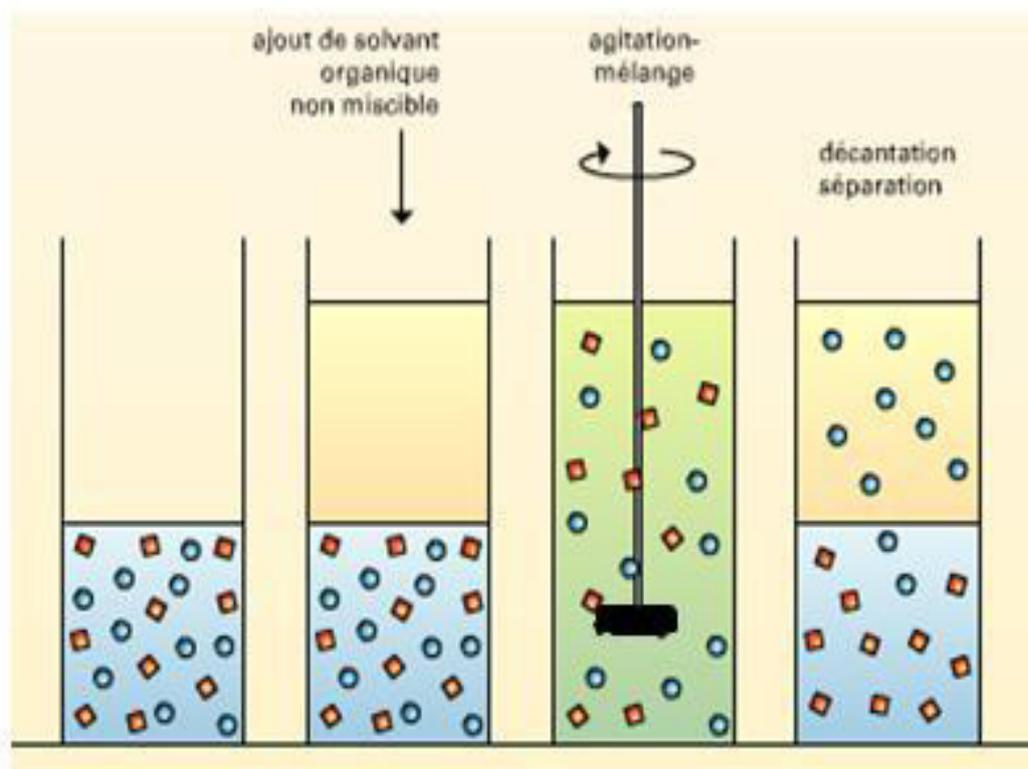


Figure .I. 1: Présentation d'une extraction liquide-liquide.

Durant le transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue. L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives donc, approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans deux phases [11].

On peut donc écrire:

$$\mu_M = \mu_{\bar{M}}$$

$$\mu_M = \mu_M^\circ + RT \ln a_M$$

$$\mu_{\bar{M}} = \mu_{\bar{M}}^{\circ} + RT \ln a_{\bar{M}}$$

$$\frac{a_{\bar{M}}}{a_M} = \exp \left[\frac{\Delta\mu^{\circ}}{RT} \right] = P$$

a: Activité chimique de M.

$\Delta\mu^{\circ}M$: Enthalpie libre de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

P: Constante de partition.

I.3. PARAMETRES DE L'EXTRACTION

Plusieurs paramètres ont une influence directe sur la qualité de l'extrait et sur l'efficacité du procédé. Les facteurs les plus importants et qui influencent l'extraction des métaux sont[12] :

- * Influence de la nature d'extractant.
- * Influence de la concentration d'extractant.
- * Influence du pH.
- * Influence de la nature du métal.
- * Influence du solvant.

Autre facteurs : de nombreux autres paramètres influent sur l'extraction :

- Nature du diluant (polaire ou non, dissociant ou non.....),
- Nature des ions non participant en phase aqueuse,
- Temps de contact entre les phases
- Température du milieu.

I.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 supposerons dans un premier temps, un partage par simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple) selon :



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

$$K = \frac{a_{M_{org}}}{a_M} \quad (I-1)$$

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 :

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_0}$$

Avec :

γ_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⁻¹.

L'expression (I-2) devient alors :

$$K = \frac{[M_{org}] \gamma_{M_{org}}}{[M] \gamma_M} \quad (I-2)$$

Trois cas peuvent se présenter :

1) Les solutions sont très diluées -concentrations très inférieures à 1 mol.L⁻¹-, 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 :

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]}$$

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 :

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]} \cdot cte$$

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

$$K' = \frac{[M_{org}]}{[M]}$$

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-2). 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 dans chaque phase.

Son expression est la suivante :

$$D = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (I-3)$$

$[M_{org}]$: concentration totale de l'espèce M dans la phase organique.

$[M]$: concentration totale de l'espèce M dans la phase aqueuse.

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 fort coefficient de distribution ($D \gg 1$).

Lorsque l'extraction est réalisée grâce à un extractant E qui réagit chimiquement avec M Selon l'équilibre de l'extraction suivant :



On peut établir de la même façon l'expression de D , c'est ce que nous verrons ci-dessous.

I.3.2 Facteur de séparation

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité α_{MN} de deux éléments M et N est défini comme étant le rapport de leur coefficient de distribution respectifs D_M et D_N établis dans les mêmes conditions :

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (\text{I-4})$$

D_M : Coefficient de distribution de l'espèce M.

D_N : Coefficient de distribution de l'espèce N.

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité [12].

I. 3.3 Efficacité d'une extraction

L'extraction liquide-liquide peut être exprimée par son efficacité ou le taux de métal extrait [12] :

$$E\% = 100 \cdot \frac{C_{org} V_{org}}{C_{org} V_{org} + CV} = 100 \frac{D}{D + \left(\frac{V}{V_{org}} \right)} \quad (\text{I-5})$$

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.

Un facteur physique, le rapport $\frac{V}{V_{org}}$ des volumes des deux phases mises en contact [4].

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V=V_{org}$), le pourcentage d'extraction devient :

$$E\% = 100 \frac{D}{D+1} \quad (\text{I-6})$$

I.4 CLASSIFICATION DES DIFFERENTS SYSTEMES D'EXTRACTION

En appliquant principalement la théorie des solutions (loi d'action de masse, constante d'équilibre et pH en solution), aux liaisons chimiques, aux divers facteurs structuraux et aux forces intermoléculaires, on explique les mécanismes mis en jeu lors de l'extraction liquide liquide des acides carboxyliques par solvant.

I.4.1. Extraction physique

Le mécanisme d'extraction physique (interactions soumises aux forces de Van Der Waals) résulte de la différence de solubilité du soluté entre la phase aqueuse et la phase organique. Elle ne dépend pas de la concentration en extractant.

La plupart des acides existent dans la phase organique en tant que dimères à cause des fortes liaisons hydrogène entre leurs molécules, surtout dans un diluant non polaire. D'autre part, dans la phase aqueuse les acides sont présents sous la forme de monomères, les liaisons hydrogènes s'établissent préférentiellement avec les molécules de l'eau [11].

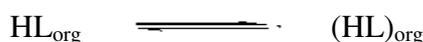
On peut décrire le transfert d'un acide mono carboxylique de la phase organique vers la phase aqueuse par les équations :



Avec une constante d'acidité :

$$K_\alpha = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

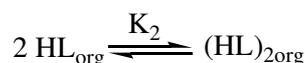
Les molécules non dissociées dans la phase aqueuse vont se dissoudre dans la phase organique :



Avec une constante d'extraction du monomère :

$$K = \frac{[(HL)_{org}]}{[HL]}$$

La formation des dimères de l'acide dans la phase organique :



Avec une constante de dimérisation :

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

I.4.2. Extraction par réaction chimique [13]:

On peut caractériser un système d'extraction d'après son mode de fonctionnement (simple distribution physique, distribution par solvatation, chélation, formation de composés, échange ionique etc...) .Ou d'après la nature de l'extractant (solvant inerte, extractant de type basique, acide, chélatant, ionique ou neutre).

On distingue conventionnellement quatre modes d'extraction par réaction :

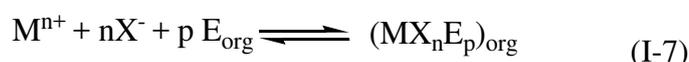
- ✓ Extraction par échange de cations.
- ✓ Extraction de cations métallique par chélation.
- ✓ Extraction de cations métallique par échange d'anions.
- ✓ Extraction de cations métallique par solvatation.

I.4.2.1 Extraction par solvatation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison.

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. Les composés solvants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphoryles.

Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante:



Où Ex: le composé organique extractant.

M^{n+} : l'ion métallique à extraire.

X^- : l'anion qui lui est associé.

La constante d'extraction est :

$$K_{ex} = \frac{[(MX_n E_p)_{org}]}{[M^{n+}][X^-]^n [E_{org}]^p}$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D = \frac{[(MX_n E_p)_{org}]}{[M^{n+}]} = K [X^-]^n [E_{org}]^p$$

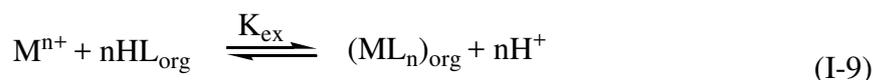
On peut écrire donc:

$$\text{Log} D = \text{Log} K + n \text{Log} [X^-] + p \text{Log} [E_{org}] \quad (\text{I-8})$$

L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques à l'équilibre.

I. 4.2.2. Extraction par échange de cation

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



La constante d'équilibre s'écrit comme suit :

$$K_{ex} = \frac{[(ML_n)_{org}][H^+]^n}{[M^{n+}][HL_{org}]^n} \quad (\text{I-10})$$

Le coefficient de distribution :

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

d'où la relation :

$$\text{Log}D = \text{Log}K_{ex} + n \text{pH} + n \text{Log}[(HL)_{org}] \quad (\text{I-11})$$

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, par conséquent, sur la nature de complexe extrait.

L'extractant se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ainsi, le pH a une très forte influence sur l'extraction.

Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait : une, liée à un échange cationique et une autre qui peut varier selon la catégorie d'extractant.

Ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique. C'est le cas, par exemple, les acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

Le facteur de séparation α_{MN} de deux cations métalliques M^{m+} et N^{n+} obéit à la relation :

$$\text{Log}\alpha_{MN} = \text{Log}\frac{D_M}{D_N} = \text{Log}\frac{K_M}{K_N} + (m-n)\text{pH} + (m-n)\text{Log}[(HL)_{org}] \quad (\text{I-12})$$

Qui indique que la sélectivité de séparation augmente avec le pH et la molarité de l'extraction 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 de valeurs des constantes d'extraction K et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait.

Pour $m = n$, la séparation ne dépend que des constantes d'équilibre d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait. L'extraction sera d'autant mieux réalisée que le pH sera plus élevé quand m est différent de n .

I.4.2.3 Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



Avec : $n > m$

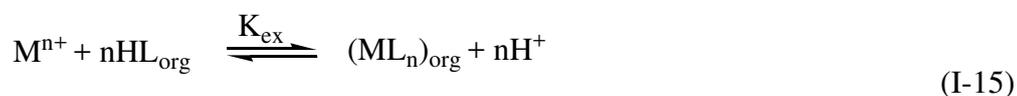
Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit:



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées.

I. 4.2.4. Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. 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. En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre: [5]



I.5. LES DILUANTS (SOLVANTS).

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 physico-chimiques généralement souhaitables d'un solvant, permettant de former une phase organique continue non miscible à la phase aqueuse, on peut citer:

- La densité éloignée de celle de la phase aqueuse.
- La tension interfaciale avec l'eau suffisamment élevée pour faciliter la décantation.
- Le point éclair élevé.
- Une faible viscosité et volatilité.
- Une solubilité totale avec l'extractant.
- Etre fortement hydrophobe pour que sa miscibilité avec les phases aqueuses soit la plus faible possible.
- Une parfaite stabilité chimique et en absence de toxicité.
- Avoir un constant diélectrique élevé pour permettre la dissociation et même la solubilisation du complexe non neutre formé.
- Avoir une température d'ébullition élevée si possible supérieur à 170°C afin d'éviter son évaporation au cours du transport.
- Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés souvent, des critères d'ordre économique et technique entrent en jeu dans le choix [14].
- Le solvant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. Comme exemple, les acides carboxyliques sont dimères dans l'hydrocarbure saturé et sont monomères dans les solvants polaires [15,16], ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le solvant [17-19]

I.5.1. Propriété des solvants

- **Moment dipolaire**

La répartition des charges dans une molécule est caractérisée par le moment dipolaire μ . On l'obtient par relation suivante :

$$\mu = q \times r$$

Où : q est la différence de charge (coulombs) et r est la distance entre les deux atomes (mètre). Le moment est exprimé en coulombs. Mètre (C.m) ; par mesure de commodité, on l'exprime souvent en debyes (D), dont le facteur de conversion s'écrit :

$$1D = 3.335610^{-30} \text{C.m .}$$

Une molécule présente un moment dipolaire lorsqu'il existe un barycentre des charges positives (point P) distinct du barycentre des charges négatives (point N) . Ces barycentres P et N existent lorsque l'on a une différence d'électronégativité marquée entre les deux atomes de chaque liaison (exemple de l'eau). Cette localisation ponctuelle de charges dans la molécule du solvant a pour conséquence de donner au solvant un caractère polaire. Un solvant sera d'autant plus polaire que son moment dipolaire sera élevé [20].

Plus le moment dipolaires des molécules du solvant est élevé, plus celui-ci favorise la formation et le maintien des charges. On dit qu'il augmente son pouvoir ionisant.

- **Constante diélectriques**

La constante diélectrique (ϵ), elle définit la polarisabilité moléculaire (ou polarisation moléculaire) ; elle permet de se rendre compte de l'affinité des solvants entre eux [20].

On l'obtient par :

$$\epsilon = \Delta V_{\text{vide}} / \Delta V_{\text{solvant}}$$

Le constant diélectrique permet d'avoir accès au critère de dissociabilité du solvant. C'est -à- dire, plus la constante diélectrique est grand plus la force électrostatique entre les ions est faible, plus ils sont dissociés facilement. Plus la constante diélectrique du solvant est élevée, plus le solvant favorise la séparation des atomes et empêche les molécules de réagir. On dit qu'elle augmente son pouvoir dissociant.

Dans le tableau I.1, on donne les principaux solvants utilisés dans les opérations d'extraction liquide-liquide des métaux.

Tableau I.1 : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide [21,22]

	Moment dipolaire μ (debye)	Constante diélectrique ϵ à 25°C	Solubilité dans l'eau (g.l ⁻¹ d'eau)
Hydrocarbure:			
n-Hexane	0.09	1.9	0.15
n- Octane	0	1,95	6.6×10^{-7}
n-heptane	0.68	1.9	0.05
n-Dodecane	0	2	3.7×10^{-9}
c-Hexane	0	2.02	0.0055
Benzène	0	2.3	1.8
Toluène	0.31	2.4	0.5
p-Xylène	0	2.27	0.01
Hydrocarbures substitués			
Dichlorométhane	1.14	8.93	1,3
Chloroforme	1.15	4.89	0.81(20°C)
Tétrachlorure de carbone	0	2.2	0.078
1,1 Dichlorométhane	1.82	10	5.03 (20°C)
1,2 Dichlorométhane	1.83	10.4	0.81 (20°C)
Nétrobenzène	/	34.78	/
Chlorobenzène	1.69	5.63	0.0488 (30°C)
Alcools:			
Hexanol-1	1.55	13.39	0.71
Octanol-1	1.76	10.34	0.053
Butanol	1.75	17.51	7.45
2-Ethyl-1-hexanol	1.74	4.4	0.07(20°C)
Ether:			

Diéthylique	1.15	4.2	6.04
Ether di-isopropyle	1.22	3.88	1.2
Bis (2-chloroethyl)éther	2.76	21.2	1.02(20°C)
Cétones:			
Acétylacétone	2.78	25.7	16.6(20°C)
Méthylisobutylkétone	2.7	13.11	1.7
Cyclohexanone	3.08	15.5	2.3(20°C)
Esters:			
éthyle acétate	1.78	6.02	8.08
Butyl acétate	/	5.01	/
Tributyl phosphate (TBP)	2.18	8.95	0.039
Propylène carbonate	4.94	64.92	17.5

I.5.2. Classement des solvants

Il existe de nombreuses classification des solvants : en fonction de la nature chimique du composé, de sa polarité, des ses propriétés physico- chimique, de son secteur d'utilisation, de sa toxicité, de son origine (pétrolière ou agrosourcée.....et). On peut classer les solvants organiques selon le caractère polaire en deux catégories:

1.5.2.1. Les solvants polaires

Sont des solvants portant des atomes porteurs des charges électriques différentes ou moins marquées au sein de leurs molécules tels que les liaisons OH. Ce partage inéquitable des charges transforme le couple atomique en dipôle. Ils peuvent grâce à cela se lier plus ou moins fortement a des produits eux mêmes porteurs de charges, comme les sels minéraux, les acides, les bases, certain composés métalliques, certains sels organiques.

1.5.2.2. Les solvants apolaires

Possèdent un moment dipolaire permanent nul. Sont des molécules qui présentent un partage égal d'électron entre deux atomes ou en raison de la disposition symétriques des

liaisons polaires. Par exemple, les hydrocarbures : alcanes linéaires, benzène, ramifiés ou cycliques, alcènes.

I.6.MELANGES D'EXTRACTANTS ET LE SYNERGISME

L'extraction liquide-liquide utilise généralement un système extractif composé d'un seul extractant. L'ajout d'une seconde espèce en phase organique a pour but d'améliorer le procédé. Les phénomènes induits par l'ajout d'un second composé peuvent être de nature chimique ou/et physique.

- ❖ Ils seront physiques si l'espèce ajoutée implique de forts changements de viscosité, tension inter faciale ou simplement des modifications liées à la polarité de la solution .
- ❖ Un changement de viscosité ou de tension inter faciale peut permettre d'augmenter la surface d'échange et conduire ainsi à une modification de la vitesse globale d'extraction.
- ❖ Un changement de polarité de la phase organique peut parfois éviter l'apparition d'une "troisième phase".
- ❖ Ils seront chimiques si l'extractant additionné est impliqué dans le mécanisme d'extraction.
- ❖ Le changement est de type thermodynamique si le complexe extrait a une structure différente de celle obtenue avec un seul extractant. Nous parlerons alors de synergisme thermodynamique.
- ❖ Le changement est de type cinétique si le second extractant est effectivement impliqué dans le schéma réactionnel, sans toutefois induire un changement de la structure chimique du complexe extrait. Ce phénomène est à la base de la catalyse chimique.

I.6.1- Définition

La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal, et l'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme [21].

On quantifie le phénomène en déterminant le coefficient de synergie SC:

$$SC = \frac{D_{12}}{D_1 + D_2}$$

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.

$SC > 0$: Synergie positive.

$SC < 0$: Synergie négative ou antagonisme.

$SC = 0$: Pas d'effet (synergie nulle).

En chimie analytique, pour un système d'extraction basé sur une réaction dépendante du pH, comme dans le cas des extractants acides, la valeur de SC a été estimée par l'équation suivante [10,11]:

$$SC = n \Delta pH_{\frac{1}{2}}$$

Où n : La charge de métal.

$\Delta pH_{\frac{1}{2}}$: La différence du pH correspondance à l'extraction de 50% quand la concentration totale du système d'extraction est le même pour le système simple et pour les mélanges.

I.6.2. Système synergique

T.V. Healy [23], en s'appuyant sur les trois grandes classes d'extractants acide, neutre et anionique, a établi une liste comprenant 6 couples d'extractants susceptibles d'engendrer un synergisme :

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

Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans le système synergique sont les suivants [9]:

- L'équilibre d'extraction de M^{n+} par HL seul:



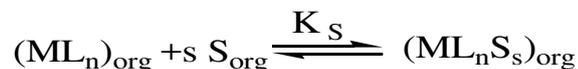
K_{ex} : Constante d'équilibre d'extraction.

L'équilibre d'extraction de M^{n+} par le mélange HL et S:



K_{exS} : Constante d'équilibre d'extraction synergique.

De ces deux équilibres déroule l'équilibre synergique suivant:



K_S : Constante de synergie.

1.7. APPLICATION INDUSTRIELS SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Elle passe par l'exploitation de connaissances relevant des domaines traditionnels et divers de génie chimique (thermodynamique et cinétique de l'échange de matières, hydrodynamique, résistance et matériaux sous contraintes) mais aussi des domaines nouveaux dont elle a suscité les développements tels que la chimie des solvants et de solution, l'hydrodynamique et le coalescence des émulsions et de dispersion diphasique, la physicochimie de l'interface et des système micellaires, la modélisation moléculaire .

Le tableau I.2 nous décrit quelques applications et activités de l'extraction liquide-liquide :

Tableau I.2 : Application et activités de l'extraction liquide-liquide [26]

Application et Etat d' Activités de L'extraction Liquide-Liquide		
Industrie	Applications	Activités
Pétrochimique	* Production d'aromatiques * Purification du pétrole * Alkylation	Optimisation de procédés
Chimique	* Synthèse de polymères Fibres, Pesticides, Herbicides....	Optimisation et développement du procédé
Alimentaire et Pharmaceutique	* Récupération des antibiotiques et vitamines * Purification des produits génétiques	Optimisation et développement du procédé
Métallurgique	* Récupération et purification des métaux	Recherche de solvants plus efficaces
Nucléaire	* Traitement des Déchets	Développement de procédés
Environnementale	* Traitement des eaux polluées * Récupération et recyclage de sous-produits	Optimisation et développement du procédé

- **Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide**

- a. Avantages**

* Grande capacité de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple : séparation paraffiniques /aromatiques dans l'industrie pétrolière.

* Sélectivité, en particulier quand d'autre procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie) ; par exemple, cas de la production de pyridine anhydre.

* Des produits thermosensibles peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple, production de vitamines).

* Cas des produits lourds et très dilués, et en particulier pour des solutions aqueuses ; dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple l'élimination du phénol dans effluents aqueux [27].

- b- Inconvénients et solutions**

*La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples : cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise d'essai qui épargne le solvant et est rendue possible par des outils de détection plus performants disponibles dans nos laboratoires.

*La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gants adaptés (nitrile), de lunettes, et qui nécessitent des manipulations sous une hotte.

*Difficultés d'extraire les molécules très polaires de part les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques). Pour quantifier de telles molécules, d'autres méthodes de traitements d'échantillons devront être appliquées comme la précipitation.

*Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables. Ces modes opératoires demandent une certaine technicité qui ne s'acquière qu'au bout de quelques mois. L'automatisation est possible néanmoins par l'emploi de cartouche d'extraction liquide-liquide sur support solide et quelques robots (ALLEX, Mettler Toledo) capables d'effectuer ces manœuvres apparaissent sur le marché. Ces derniers demandent cependant un investissement supplémentaire en matériel [10].

I.8 IMPACT SUR LA SANTE

La plupart des solvants organiques s'évaporent facilement et l'exposition se fait ordinairement par l'inhalation de vapeurs. Certains solvants sont facilement absorbés par la peau et c'est là une autre source d'exposition appréciable. De plus, ils dégraissent et fragilisent la peau, ouvrant ainsi la voie à d'autres contaminations. Une fois dans l'organisme, ces solvants agressent le foie, les reins, les yeux, le nez, les voies respiratoires. Ils peuvent également provoquer de violentes réactions allergiques et induire tous les degrés de troubles nerveux. Certains sont cancérigènes ou peuvent porter atteinte à la fertilité et au fœtus (l'exposition prolongée pendant le premier trimestre de la grossesse peut conduire à des anomalies congénitales). Les symptômes sont des maux de tête, fatigue, dermatose, irritabilité, perte de mémoire, ...

Parmi les solvants les plus toxiques, citons : le perchloréthylène, le trichloréthylène (trichlo), le white-spirit, le monochlorobenzène.

I.9 CONTAMINATION D'ENVIRONNEMENT

Leur production et leur utilisation impliquent des risques pour l'environnement. Certains solvants contribuent à la formation d'ozone et de smog photochimique dans les basses couches de l'atmosphère.

Ils interviennent aussi dans la dégradation de la couche d'ozone dans les hautes couches de l'atmosphère (stratosphère). Ils peuvent également contaminer les nappes phréatiques, les eaux de surface (grande toxicité pour les organismes aquatiques) et les sols [15].

**I.10. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION DES METAUX PAR
LES PRINCIPAUX EXTRACTANTS USUELS**

Plusieurs types de molécules sont susceptibles d'extraire le cuivre(II), le cobalt(II) et le nickel(II). L'extraction s'effectue soit par formation de paires d'ions, par solvation, soit par chélation. Ces schémas d'extraction ne sont toutefois pas exclusifs puisqu'ils peuvent coexister; ainsi il n'est pas rare de rencontrer un extractant agissant à la fois comme chélatant

et solvatant dans un même procédé. 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 l'extraction: nous verrons que la structure générale de l'extractant est, elle aussi, très importante.

I.10.1 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 solvatant. 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 oximes, les pyrazols et les hydroxy bases de Schiff.

- **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 solvatant (liaison O-métal et N-métal). De part 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:

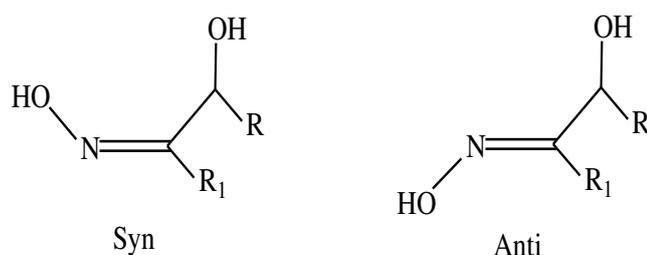


Figure I . 2: Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime

avec $R > R_1$ et R ou R1 et un groupement hydroxyle.

T. Sato et coll. [15] ont étudié l'extraction du nickel ($0,16 \text{ mol.L}^{-1}$) dans une solution d'acide chlorhydrique contenant du cuivre et du cobalt par la 5-8- diéthyl-7-hydroxydodecan-6 oxime (LIX 63) ($0,32 \text{ mol.L}^{-1}$) 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 chlorhydrique augmente, cela jusqu'à des concentrations de 4 à 5 mol.L^{-1} . Ceci suggère que la concentration des ions chlorure est un des facteurs contrôlant l'extraction en milieu très acide.

L'analyse IR des complexes extraits ($[\text{LIX 63}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 2 \text{ et } 9 \text{ mol.L}^{-1}$) 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 ($[\text{Cl}^-] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{LIX 63}] = 0,32 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le kérosène) quant à lui, a une symétrie octaédrique. Enfin, le cobalt est à la fois présent sous les formes octaédriques ($[\text{Cl}^-] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{LIX 63}] = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$) et tétraédrique ($[\text{Cl}^-] = 8 \text{ mol.L}^{-1}$). Il est important de noter que la 2-hydroxy-5-nonyl-acetophenone oxime (LIX 84-I) forme des dimères dans des solvants non polaires tel que le tétradécane [24].

C. Parija et coll. [15,24] ont montré 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. Cette dernière est réalisée avec une solution d'acide sulfurique de concentration supérieure à 100 kg.m^{-3} .

K. Tait Brian [23] a étudié l'extraction des métaux ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) Ni(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) et Mn(II) en présence de sulfate de sodium ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) par la Nphénylhydroxamique (LIX 1104) ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le toluène. Leur étude a mis en évidence que seul le cuivre(II) est extrait à de faible pH ($\text{pH}_{1/2} \text{ Cu(II)} = 2,3$). Tous les autres métaux sont extraits pour des $\text{pH}_{1/2}$ supérieurs ou égaux à 5.

Ainsi, pour le nickel, $pH_{1/2} = 5,5$. L'extraction des ions métalliques peut être décrite par la réaction générale suivante:



Avec $HL = LIX\ 1104$

Ces auteurs ont déterminé, pour chacun des métaux, le type de complexe extrait. Ils ont trouvé des complexes de stoechiométrie ML_2 pour le manganèse, le cobalt, le zinc et le cadmium et $ML_2(HL)$ pour le nickel et le cuivre.

D'autres auteurs [20] ont aussi montré l'existence des complexes suivants: CuL_2 , CoL_2 et $NiL_2(HL)$ lors de l'extraction des mêmes métaux par l'acide N-phénylhydroxamique.

- **Extraction par des oximes**

Tout comme les hydroxyoximes, les oximes (aldoximes et cétoximes), composés de type $R(H)C=NOH$, peuvent exister sous deux formes: les isomère syn. et anti (figure I. 3).

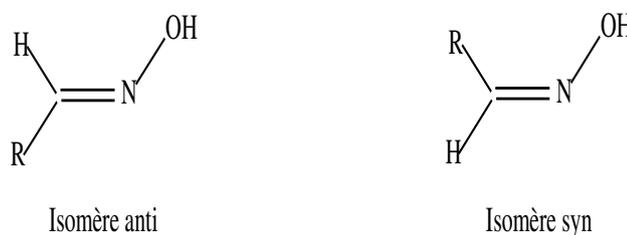
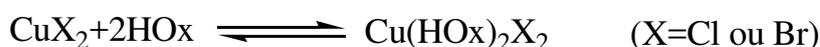


Figure .I.3: Isomères syn et anti de l'oxime

K. Inoue et coll. [28] 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 $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$. 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: CuCl_3^- et CuCl_4^{2-} . Cependant, une décroissance aussi forte laisse supposer qu'il s'agit plutôt d'une destruction de l'extractant dû à une trop forte acidité ($[\text{H}^+] > 8 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce phénomène a d'ailleurs été constaté par L.D. Redden et coll. [22] avec la 2-éthylhexanal oxime. Cette dernière se dégrade en milieu extrêmement acide pour former l'aldéhyde correspondant: RHC=O . Cependant, en présence d'une solution de sel d'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH.HCl.Na}_2\text{CO}_3$), l'aldéhyde réagit suivant la réaction ci-dessous et il est possible de reformer l'oxime dégradée:



- **Extraction par des pyrazolones**

D. Barkat et coll. [29,30] ont étudié l'extraction des métaux de transitions tels que le zinc(II) et le cadmium(II) en milieu sulfate par 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en fonction de la concentration de l'extractant, la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse.

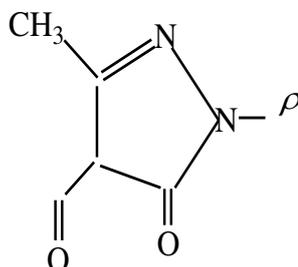
Les valeurs des constantes d'extraction du zinc(II) et du cadmium(II) sont résumées dans le tableau I.3

Tableau I. 3: Les valeurs de Log K_{ex} du zinc et du cadmium dans différents diluants.

Diluant	Toluène	Chloroforme	Méthyl-isobuthylcétone
Zinc	-6.16	-6.17	-3.76
Cadmium	-9.01	-9.06	-6.11

Pour les deux métaux, la meilleure extraction suit l'ordre suivant méthyl-isobuthylcétone > toluène ~ chloroforme.

W. Mickler et coll. [26] se sont intéressés à l'extraction des métaux tels que le nickel (II) par la 4-acyl-5-pyrazolone, dont la formule développée générale est:



Avec ρ groupement acyle.

M.C. Ogwuegbu et coll. [27] se sont intéressés à l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre et du fer(III) ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) par la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) utilisé à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, 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.4.

Tableau I.4: pH de demi-extraction de différents ions métalliques (0,02 mol.L⁻¹) par la HNPz (0,02 mol.L⁻¹).

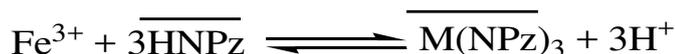
	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(III)
pH1/2	3.1	4.0	1.9	1.8

La réaction générale d'extraction est la suivante:



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

Pour le fer(III) on a:



Les résultats obtenus ont montré que le Cu(II), le Co(II) et le fer(III) sont quantitativement extraits par HNPz, par contre l'extraction du nickel est faible. Par exemple avec le chloroforme seul, moins de 40% du nickel sont extraits. Cependant, un mélange de chloroforme (80%) et d'alcool benzylique (20%) permet d'extraire 100% du nickel.

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 sont extraits. 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 $\text{Ni}(\text{NPz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

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. La dés extraction du nickel, du cobalt et du cuivre est réalisée par contact, volume à volume, avec une solution de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique, en moins de 5 minutes.

Pour le fer(III), 20 minutes sont nécessaires en présence de 3 mol.L^{-1} d'acide chlorhydrique.

- **Extraction par des hydroxy bases de Schiff**

L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par des nouvelles molécules extractantes à savoir les hydroxy bases de Schiff a été étudiée en fonction du pH, de la concentration de l'extractant et de la force ionique.

La stœchiométrie des complexes extraits est du type $\text{CuL}_2(\text{HL})$ et les constantes d'extraction dépendent de la position de substituant sur la partie aniline [31,32].

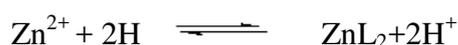
D'autre part l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par la salicylidène-aniline dans différents diluants a été aussi étudiée par Y. Boukraa et coll [33].

Différentes stœchiométries des complexes organométalliques extraits ont été déterminées par la méthode d'analyse des pentes. Le mode principal d'action du salicylidène-aniline au cours de l'extraction des métaux est l'échange cationique et les espèces extraites sont: $\text{CuL}_2(\text{HL})$, $\text{CoL}_2(\text{HL})$ et le NiL_2 .

L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par N-(2-hydroxybenzylidène) aniline a été étudiée en fonction des paramètres suivants: pH, la concentration d'extractant, la nature de diluant et la température. Les espèces extraites sont CuL_2 dans le cyclohexane et le toluène et un mélange des espèces CuL_2 et CuL_2HL dans le chloroforme [34].

D. Barkat et coll. [31,32] se sont intéressés à l'extraction des métaux de transition tels que le zinc(II), le cadmium(II) et le cuivre(II) en milieu sulfate par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en fonction de la concentration de l'extractant, la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse.

Les équilibres globaux de l'extraction de ces métaux dans les différents diluants peuvent être formulés comme suit:



I.10 .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 (RCOOH) peuvent extraire les ions métalliques par échange cationique grâce à leur fonction acide, mais aussi par solvation en impliquant le doublet libre de la fonction C=O.

J.S. Preston [35] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique¹⁰, 2-bromodécanoïque, naphténiqque et di isopropylsalicylique, 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, comme nous l'avons dit précédemment, la possibilité pour ce type d'acide d'extraire à la fois par échange cationique et solvation:



En milieu sulfate, E. Jääskeläinen et coll [36] confirment ce mécanisme d'extraction pour le nickel(II). L'étude de l'extraction synergique du cuivre (II) en milieu sulfate par l'acide caprique, en présence et en absence de l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) dans le chloroforme a été effectuée. La présence de TOPO dans le système chloroforme-eau (Na_2SO_4) a montré que la stœchiométrie du complexe extrait dépend de la concentration de l'agent synergique TOPO [36].

- **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 solvatation.

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 dicétones, telle que la l'Hostarex DK-16. L'Hostarex DK-16 est un dicétone permettant notamment l'extraction du cobalt, du zinc, du cuivre, du fer et du nickel.

S. Przeszlakowski et coll. [37] se sont intéressés à ces métaux. En milieu sulfate d'ammonium ($[\text{NH}_4\text{SO}_4] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$), 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 mieux 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 ammoniaqués non extractibles. La dés extraction est rapide (3 minutes maximum) en solution diluée d'acide sulfurique.

I.10.3 Composés organophosphorés

Parmi ces agents extractants cités ci-dessus les extractants organophosphorés de par leurs multiples applications, occupent une place prépondérante dans les procédés d'extraction

liquide-liquide. De nombreux composés organophosphorés sont utilisés à l'échelle industrielle dans l'extraction des radioéléments, des métaux lourds et des terres rares. Grâce à leurs bonnes propriétés physico-chimiques, ces agents extractants se classent parmi les plus performants dans les procédés de traitement des minerais.

Parmi les agents extractants organophosphorés utilisés à l'échelle industrielle, on cite, le tributylphosphate(TBP), l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique(D2EHPA) et le trioctylphosphine oxyde (TOPO) [38,39].

Il existe deux classes des acides organophosphorés, les acides organophosphorés soufrés et oxygénés.

- **Acides organophosphorés soufrés**

Ont une structure très proche des acides que nous venons de voir, mais qui, grâce à l'introduction d'un atome de soufre, peuvent permettre des améliorations au niveau de l'extraction. Les composés les plus courants sont les di-2,4,4-tri-méthylpentyl monothiophosphiniques (Cyanex 302) et di-(2,4,4-tri-méthylpentyl) thiophosphiniques(Cyanex 301). Contrairement aux extractants monothiophosphiniques qui, grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires, se présente sous forme dimère dans des solvants de faibles polarités [38], les extractants dithiophosphiniques sont, quant à eux, sous forme monomère.

En effet, le groupement S-H est un donneur de proton relativement faible [27], et l'atome de soufre agit comme un accepteur de proton, nettement moins fort que l'oxygène.

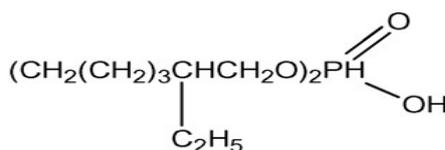
K. Tait Brian [24] s'est intéressé à l'extraction et à la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) par les Cyanex 301, 302 dans le toluène en présence de sulfate d'ammonium. Il a ainsi montré que le Cyanex 301 est l'extractant le plus puissant vis-à-vis du nickel et du cobalt.

- **Acides organophosphorés oxygénés**

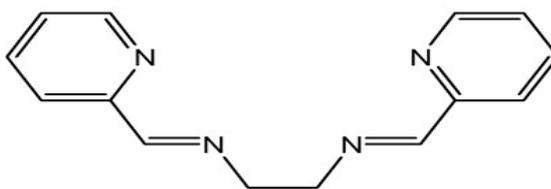
Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement (POH). Ce sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très utilisés en extraction liquide-liquide. Ces

extractants 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.

Les composés organophosphorés oxygénés les plus utilisés sont présentés dans la figure I.4 [42].



Bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (**DEHPA**)



N,N'-bis(2-pyridylmethylidene)-1,2-diiminoethane (**BPIE**)

Figure I.4: Structure de BEHPA et BPIE.

La différence d'extraction entre les acides organophosphorés est due à plusieurs facteurs:

- La densité de charge du groupement P(O)O[39]. En effet, lorsque la densité de charge, portée par l'atome d'oxygène du groupement phosphoré augmente, la réactivité du groupement P(O) O vis-à-vis du métal s'affaiblit. Ce phénomène serait dû à la compétition avec les ions H⁺. De même, plus le groupement P=O est basique, plus l'extraction n'est facilitée.
- La présence ou non de groupement alkoxy. En effet, ces derniers augmentent le caractère donneur de l'extractant, ce qui engendre une plus grande solvatation et donc une meilleure extraction.

- L'acidité de l'acide organophosphoré. En effet, 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.

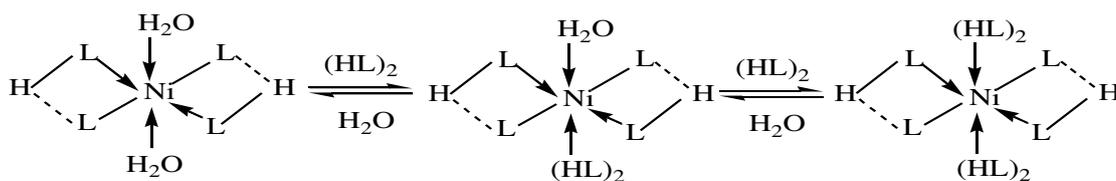
J.S. Preston [35] a montré que suivant la concentration de l'extractant (ici PC-88A), trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II):

- entre 0.25 mol.L⁻¹ et 0.30 mol.L⁻¹, n = 2;
- entre 0.38 mol.L⁻¹ et 1,00 mol.L⁻¹, n = 3; (décrit par l'équation ci dessous);
- enfin entre 1.00 mol.L⁻¹ et 2.00 mol.L⁻¹, n = 4.



J.S. 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

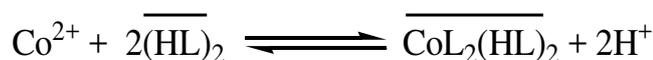


L'équation générale est donc :



Le même mécanisme d'extraction pour le nickel a été déterminé par D.B. Dreisinger et coll. [40].

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



Le tableau 1.5 présente les constantes d'équilibre apparentes K_{ex} des réactions d'extraction du nickel et du cobalt en fonction du type de diluant.

Tableau I.5. : Constantes apparentes d'extraction du cobalt et du nickel. D'après I. Komasaawa et coll. [41].

Métal	Phase aqueuse	Extractant	Diluant	K_{ex} $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$
Co	0.5 kmol/m ⁻³ (Na, H)NO ₃	PC-88A	Heptane	3.4×10^{-6}
				2.4×10^{-10}
Ni			Xylène	7.53×10^{-7}
Co				1.5×10^{-11}
Ni				

J.S. Preston [35] a aussi étudié les différences de comportement entre les deux acides organophosphorés dans le xylène (PC88A et PIA 8) vis-à-vis de l'extraction du nickel et du cobalt. Il a constaté qu'une augmentation de la température de 20°C à 50°C permettait d'extraire le cobalt(II) à un pH inférieur de 0,36 à 0,43 unité, suivant l'extractant utilisé: PIA-8 > PC88A. Par contre, pour le nickel (II), le déplacement n'est pas significatif.

G.P. Giganov et coll. [42] ont étudié dans le kérosène deux autres organophosphorés, dont l'acide dioctylphénylphosphonique (DOPPH) (i-C₈H₁₇-) 2PO(OH) et l'acide dialkylphosphonique (DAPH) R₂PO(OH) avec R= C₅ ou C₈. L'ordre d'acidité croissante est:

DAPH < DOPPH. Pour ces deux extractants pris séparément à 0,35 mol.L⁻¹ et pour un pH supérieur à 4, le nickel est le métal le moins bien extrait: Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II).

L'extraction du nickel(II) par les acides organophosphorés donne des complexes octaédriques quelle que soit la température.

Cette dernière n'a donc quasiment aucune influence sur l'extraction de ce métal. La seule façon d'améliorer l'extraction du nickel(II) est alors d'augmenter la concentration de l'extractant [43].

En 2006 A. Mellah et coll. se sont intéressés à l'extraction du Cd(II) et du Zn(II) par D2EHPA dans le kérosène à partir de l'acide phosphorique [44].

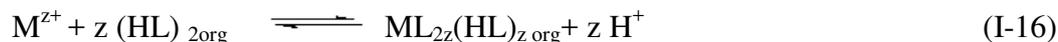
L'extraction du cadmium et du zinc par D2EHPA s'effectue selon les réactions ci-dessous:



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 avoir [38] :

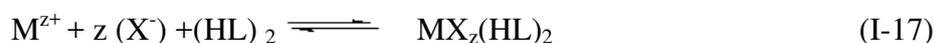
- a. Une interaction avec la molécule extractante, ce qui affecte l'activité de l'extractant et change la performance de l'extraction de l'extractant.
- b. Une interaction avec le complexe organométallique extrait, ce qui peut changer la composition du complexe par la coordination et/ou la substitution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

Lorsque le D2EHPA est dilué dans un solvant non polaire et quand l'extraction est effectuée à partir d'une solution aqueuse d'acidité inférieure à 1N et pour des rapports molaires complexe métallique extrait/ extractant inférieurs à 0.001, le mécanisme d'extraction est décrit par la réaction (I- 4) [45- 47].



Dans ce cas, la moitié des protons de l'acide initial sont échangés. Le produit d'extraction formé est mononucléaire avec un nombre de coordinations égales à $2z$. Quand la phase organique se charge d'avantage en ions métalliques, les proportions de cations métalliques extraits ne correspondent plus à la composition $ML_{2z}Hz$. Des complexes polynucléaires sont souvent formés avec possibilité de fixation d'anions et des molécules d'eau.

Quand l'extraction est effectuée à partir des solutions aqueuses fortement acides, le D2EHPA se comporte comme un agent de solvation par le biais de l'atome d'oxygène de son groupement phosphoryle. Son mécanisme d'extraction est semblable à celui du tributylphosphate. Ce mécanisme implique, souvent l'extraction des anions en même temps que les cations métalliques. Des complexes du type $MX_z(HL)_2$ sont souvent formés (X^- = anions, tel que Cl^-) conformément au schéma réactionnel de solvation suivant [50,51] :



Les équilibres (I-16), (I-17) ne constituent pas une règle générale de mécanisme d'extraction par le D2EHPA. De nombreux autres mécanismes et divers complexes métalliques sont souvent mentionnés dans la littérature [47-49].

Pour les métaux alcalins, comme Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , la nature des complexes extraits est de type ML_2H .

Pour les métaux alcalino-terreux, comme par exemple Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , le complexe extrait est de type $ML_2(HL)_2$, $M(L_2H)_2$.

- **Pour les éléments de transition:**
- Monovalent: comme Ag^+ , le complexe est de type ML_2H .

- Divalent: Zn^{+2} , Cd^{2+} , le complexe est de type $M(L_2H)_2$.
- Trivalent: Sc^{3+} , Y^{+3} , La^{+3} , Fe^{3+} , le complexe est de type ML_6H_3 , $M(L_2H)_3$, $ML_3(HL)_3$.
- Pour les lanthanides: on cite, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , la nature des complexes extraits est de type ML_6H_3 , $ML_3(HL)_3$, $M(L_2H)_3$.

Il est important de noter que le D2EHPA dans les solvants non polaires, peut exister sous forme d'un dimère noté $(HL)_2$ [45]. Dans le cas des solvants organiques polaires, le D2EHPA existe, en prédominance, sous forme monomérique et le mécanisme d'extraction suggéré est décrit aussi par la réaction suivante [47]:



Quelques valeurs de la constante de dimérisation K_2 pour le D2EHPA dans différents solvants ont été présentées dans le tableau I.6 [45]:

Tableau I.6.: Valeurs de K_2 du D2EHPA dans différents diluants en (0.05 M (Na, H) SO_4)

Diluant	$CHCl_3$	$ClCH_2CH_2Cl$	C_6H_6	C_6H_{12}	$C_6H_5CH_3$	n- C_8H_{12}	CCl_4	$CH(CH_3)_2$
Log K_2	2.76	3.91	3.94	4.61	4.47	5.29	4.47	1.00

Il est clair ici que les solvants non polaires et aprotiques favorisent la formation de dimères. Cela s'explique par la solvation du D2EHPA qui est plus forte dans le cas de solvants et portiques.

I.10.4. l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acide caprique

Nous nous sommes ensuite intéressés dans cette partie à l'extraction du cuivre(II) et tous les métaux de transition qui lui sont plus ou moins proches par l'acide caprique. Dans l'extraction d'ions métalliques avec l'acide caprique, il est indispensable d'avoir des informations sur la partition de l'acide caprique entre les phases aqueuses et organiques. On connaît que l'acide caprique existe sous forme dimère(figure 1.5) dans la plupart des diluants de faibles polarités, qui ne forment pas avec cet acide des liaisons hydrogènes forts [21].

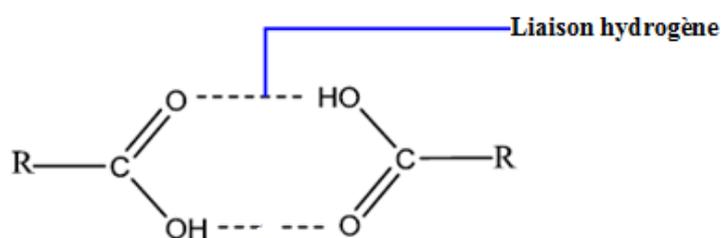


Figure .I.5 : Structure dimérique du RCO_2H .

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



La constante K_2 :

$$K_2 = \frac{[(\text{HL})_{2\text{org}}]}{[\text{HL}_{\text{org}}]^2} \quad (\text{I} - 18)$$

La distribution de l'acide caprique HA dans un solvant organique et un autre aqueuse est écrite comme suit :



La constante de distribution :

$$K_d = \frac{[(\text{HL})_{\text{org}}]}{[\text{HL}]} \quad (\text{I} - 19)$$

Dans l'extraction dissolvante d'ions métallique avec l'acide capriques, cet équilibre doit être considéré avec la dissociation de HA dans la phase aqueuse :



La constante d'acidité K_a :

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-][\text{HA}]^{-1} \quad (\text{I-20})$$

On donne deux valeurs de $\log K_d$ dans deux systèmes différents dans le tableau I.7

Tableau I.7 : Valeurs des constantes de dimérisation et distribution de l'acide caprique.

Phase aqueuse	Diluent	Log (K ₂) M- 1	Log(K _d)	Ref.
0.1M (Na ⁺ , H ⁺) ClO ₄ ⁻	Benzène		2.4	[51]
	méthyl-4 pentanone-2	2.85	4.04	[52]

L'échange ionique est le mode principale d'action d'acide caprique au cours de l'extraction. Le proton porté par le groupement O-H est très mobile; il est généralement échangé par les cations à extraire. L'atome d'oxygène du groupement C=O assure également la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation.

Le mécanisme d'extraction par l'acide caprique et la nature des complexes métalliques formés, dépendent de plusieurs facteurs :

- La concentration des cations métalliques.
- La nature des solvants organiques.
- L'acidité de la phase aqueuse.
- Type de cations extraits [21].

On donne deux valeurs de $\log K_{ex}$ dans différents solvants dans le tableau I.8 .

Tableau I.8 : Extraction de métaux de transition par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	logKex	Référence
Heptane	$\text{CoA}_2(\text{HA})_2$	-11.26	[53]
	$\text{CoA}(\text{HA})(\text{HA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
benzène	$\text{CoA}_2(\text{HA})_4$	-11.2	[54]
	$\text{Co}_2\text{A}_4(\text{HA})_4$	-19.7	
	$\text{CoA}_2(\text{HA})_4$	-11.21	[55]
	$\text{Co}_2\text{A}_4(\text{HA})_4$	19.28	
	$\text{NiA}_2(\text{HA})_4$	-11.27	
	$\text{Ni}_2\text{A}_4(\text{HA})_4$	-19.17	
	$\text{NiA}_2(\text{HA})_4$	-11.34	[21]
	$\text{Ni}_2\text{A}_4(\text{HA})_4$	-19.15	
$\text{CoA}_2(\text{HA})_4$	-11.26		

Dans le tableau I.9 on résumé La composition et la constante d'extraction des divers métaux de transition par l'acide caprique.

Tableau I.9: Extraction de métaux de transition par l'acide caprique dans le benzène

Solvants	Espèce Extraite	LogKex	Référence
Benzène	$\text{ZnNaL}_3\text{5HL}$	-13.86	[51,52]
	$\text{CdL}_2\text{4HL}$	-9.43	
	$\text{CdNaL}_3\text{5HL}$	-14.00	
	$\text{CdNaL}_3\text{7HL}$	-14.8	

Le Cuivre (II) est extrait comme un dimère $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$ dans Solvants non- polaires [51], une espèce monomérique est extraite avec le dimère. À cause de la grande solvation par les alcools et les cétones, l'espèce monomérique et dimérique sont en l'équilibre dans ces solvants Plus loin dans l'extraction du caprate de cuivre (II) par divers alcools [52] et cétones [51], Yamada a révélé que le monomérique decanoate de Cu (II) a été extrait ensemble avec le dimérique. Ainsi, la dimérisation du caprate de cuivre (II) dans le solvant organique est fortement influencée par la solvation de solvant. La différence entre la solvation de

caprate de cuivre (II) dans les alcools et les cétones peut être principalement attribuable aux capacités de liaison d'hydrogène des deux types de solvant. Dans le tableau I.10 on résume la composition et la constante d'extraction de cuivre par l'acide caprique dans différents solvants.

Tableau I.10: Extraction cuivre par l'acide caprique.

Solvants	Espèce Extraite	logK _{ex}	Référence
Benzène	Cu ₂ A ₄ (HA) ₂	-11.58	[55]
	Cu ₂ A ₄ (HA) ₂ ,		
CCl ₄	Cu ₂ A ₄ (HA) ₂	-10.97	[60]
1-octanol	CuA ₂ , CuA ₂ HA, Cu ₂ A ₄ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂	-8.41, -8.65 13.36, -13.77	- [57]
1-Heptanol	CuA ₂ , Cu ₂ A ₄ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂	-8.26, -13.48 - 13.72	[56]
1-Hexanol	CuA ₂ , Cu ₂ A ₄ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂	-8.25, -13.73 13.77	-
1-Pentanol	CuA ₂ , Cu ₂ A ₄ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂	-8.13, -14.00 -14.03	[58]
Cyclohexanol	CuA ₂ , Cu ₂ A ₄ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂	-8.34, -14.45 -14.19	
2-Octanone	CuA ₂ , CuA ₂ HA, Cu ₂ A ₄ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂	-9.74, -9.33, -13.88 -14.22	
5-Methyl-2-Hexanon	CuA ₂ , CuA ₂ HA, Cu ₂ A ₄ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂	-9.70, -9.50, -14.18, -14.44	[59]
MIBK	CuA ₂ , CuA ₂ HA, Cu ₂ A ₄ ,	-9.65, -9.47, -14.34, -14.58	

	$\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$		
2-Hexanone	CuA_2 , CuA_2HA , Cu_2A_4 , $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$	-9.54, -9.40, -14.35, -14.43	
2-Pentanone	CuA_2 , CuA_2HA , Cu_2A_4 , $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$	-9.36, -9.39 -14.74, -14.74	
3-Pentanone	CuA_2 , CuA_2HA , Cu_2A_4 , $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$	9.29, -9.37, -14.70, -14.50,	
Chloroforme	$\text{CuA}_2(\text{HA})_2$	-7,53	[60]

I.11. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES

Les complexes métalliques ont attirés l'attention des plusieurs chercheurs, puisqu'ils agissent ces complexes par leurs métaux de transition en chimie de coordination, en raison de leur accessibilité et leur variété structurale. Il a été suggéré que le groupe carbonyle liaison (C = O) dans le complexe est responsable de leur des activités anti tumorales, antibactériennes, antifongiques et Leurs activités herbicides. Récemment, le développement de nouveaux complexes des applications pharmaceutiques métalliques ont liées reçu des Le domaine de la chimie de coordination [61]. La transition des complexes est coordonnés au métal jouent un rôle dans de nombreuses réactions catalytiques comme les oxydations et la polymérisation [62 ,63].

W. Ferenc et coll [64] ont étudié les Propriétés physicochimiques des 3,4,5-triméthoxybenzoates de Mn (II), Co (II), Ni (II) et Zn (II). Les complexes de Mn (II), de Co (II), de Ni (II), de Cu (II) et de Zn (II) avec le 3,4,5-triméthoxybenzoïque acide de formule: $\text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, où $n = 6$ pour Ni (II), $n = 1$ pour Mn (II), Co (II), Cu (II) et $n = 0$ pour

Zn, ont été synthétisés par addition des quantités équivalentes de 3,4,5-triméthoxybenzoate d'ammonium 0,1 M (pH ≤ 5) à une solution aqueuse 0,1 M contenant les nitrates de ces ions métalliques et cristallisant à 293 K. Les solides sont filtrés et lavés à l'eau chaude et au méthanol pour éliminer l'ion ammonium et séché à 303 K à masse constante. Le contenu du carbone et de l'hydrogène dans les complexes sont déterminés par analyse élémentaire à l'aide d'un analyseur CHN 2400 Perkin-Elmer, la spectroscopie infrarouge (IR) et la mesure de diffraction des rayons X, la Thermogravimétrie et les études magnétiques. Ils se décomposent de diverses façons lorsqu'ils sont chauffés dans l'air à 1273 K. Au début, ils se déshydratent en une étape et forment des sels anhydres. Les produits de décomposition sont des oxydes des métaux respectifs (Mn_2O_3 , Co_3O_4 , NiO, CuO, ZnO).

E. M. abd alla1 et coll [65] ont relevé un nouveau mécanisme des nouvelles décompositions. Certains complexes Ni (II) -carboxylate-imidazole. Les différents complexes de Ni (II) d'acides aliphatiques (succinique, malique) en tant que ligand primaire et imidazole comme ligand secondaire ont été préparés à partir du métal basique sel $NiCO_3 + 2Ni(OH)_2$, en utilisant la méthode suivante. Un mélange de l'acide aliphatique correspondant (2 mmol), $NiCO_3 + 2Ni(OH)_2 + 2H_2O$ (1 mmol) et de l'imidazole (5 mmoles) dans 100 ml d'absolu éthanol est chauffé en utilisant un bain d'eau avec agitation magnétique et laissé au reflux pendant 2 h. Le mélange alcoolique chaud est ensuite filtré. Le solide microcristallin obtenu est filtré et lavé avec éthanol absolu et séché sous vide. D'autre part, les complexes Ni (II) contenant le phtalique aromatique et des acides salicyliques sont préparés en mélangeant 1 mmol d'une solution éthanoïque de $NiCl_2 + 6H_2O$ avec une solution éthanoïque de l'acide aromatique (1 mmol) en présence d'hydroxyde de potassium (3 mmoles). Le chlorure de potassium précipité est filtré directement dans une solution éthanoïque de l'imidazole (2 ± 5 mmoles). Le mélange résultant est maintenu pendant une nuit de la glace une baignoire. Les complexes cristallins précipités ont été filtrés et lavés plusieurs fois avec l'éthanol et ensuite séché à l'air.

P. Rabindra Reddy et coll [67] ont synthétisé des complexes de ligands mixtes de Zn (II) et Co (II) avec des acides aminés. Une solution aqueuse contenant des rapports équimolaires de cystéine (0 x 00 moles, 0 x 121 moles) et histidine (0 x 001 moles, 0 x 155 g), cystéine-méthylester (0 x 001 moles, 0 x 171 g) et histidine-méthylester (0 x 001 moles, 0 x 242 g) est ajouté simultanément à des concentrations équimolaires, de chlorure de zinc et de chlorure de cobalt. Les rapports stœchiométriques du métal et des ligands sont dissous en

milieu aqueux au reflux jusqu'à ce que le complexe est précipité. Les complexes synthétisés sont insolubles dans les solvants organiques communément connus (chloroforme, toluène ...). Des mesures physiques suivantes et des analyses chimiques ont été effectuées pour vérifier la pureté et élucider la structure. Tous les complexes métalliques sont stable à l'air et à l'humidité et se décompose à très haute température. ces complexes ont été caractérisés par les mesures de susceptibilité magnétique et les spectres de masse infrarouge, RMN ^1H et TGA. Dans ces complexes, l'histidine et l'histidine-méthylester agissent comme des ligands bidentés impliquant des nitrogènes amino et imidazole dans la coordination des métaux. De même, la cystéine et la cystéine-méthylester agissent également comme des ligands bidentés qui coordonnent à travers du thiol soufré et de l'azote aminé. La géométrie tétraédrique a été proposée pour Zn (II).

B. K. RAI * et coll [68] ont proposé des nouveaux complexes de cobalt (II), de nickel (II) et de cuivre (II) avec le ligand donneur d'azote-oxygène et ont été préparées par une solution éthanoïque de 2-butyl thioquinazoline 4 (3H) a (0,01 M) est traitée avec du chlorhydrate de semi carbazide (0,01 M) dissous dans une quantité minimale d'acétate de sodium dans l'éthanol.

Le mélange résultant est chauffé pendant 2 heures et demi sous agitation occasionnelle. Le produit est cristallisé dans l'éthanol et séché de point de la fusion $263 \pm 1^\circ \text{C}$. Le rendement obtenu est 65%. Les complexes de Cu (II), Co (II) et Ni (II) sont préparés en faisant réagir la solution d'halogénures métalliques avec des solutions du ligand 2-butyl thioquinazoline dans le rapport molaire 1: 2. Les complexes colorés solides qui sont séparés par refroidissement sont ensuite filtrés et lavés avec de l'éthanol, séchés au four. Le rendement dans tous les cas est 60-65%.

Sunil S. Patila et coll [69] ont synthétisé des complexes de Ni (II) du ligand mixte en utilisant 8-L'hydroxyquinoléine (HQ) en tant que ligand primaire et les acides aminés N- et / ou O-donneurs (HL) tels que la L-sérine, la l-isoleucine, L-proline, 4-hydroxy-L-proline et L-thréonine comme ligands secondaires.

Le complexe est préparé par une addition de chlorure hexahydrate du nickel (II) à teneur analytique est utilisé comme tel sans autre purification. Les complexes métalliques ont été caractérisés sur la base de l'analyse élémentaire, de la conductance électrique, de la sensibilité magnétique à la température ambiante, études spectrales et thermiques. Les études

de conductance électrique des complexes dans le méthanol à une concentration de 10^{-3} M indiquent leur nature non électrolytique. Les mesures ont révélé la nature paramagnétique des complexes. Les spectres d'absorption électronique des complexes montrent le transfert intra-ligand, le transfert de charge et les transitions d-d, respectivement. Les données d'analyse thermique des complexes indiquent la présence de molécules d'eau coordonnées. La méthode de dilution du tube a été utilisée pour étudier l'activité antibactérienne des complexes contre les bactéries pathogènes *C. diphtérie*, *S. aureus* et *C. albicans*.

Les résultats ont été comparés à ceux de la tétracycline qui a été testé simultanément ont indiqué une activité antibactérienne douce des complexes.

I. 12 . Caractéristique des métaux

I.12.1 Le cuivre

L'ion cuivre (Cu^{+2}) est soluble dans l'eau, et à faible concentration, il a un effet bactériostatique et fongicide. Dans certaines applications, cette propriété sert à prévenir le développement des germes et champignons (canalisations d'eau sanitaire, culture de la vigne, coques de bateaux et boiseries...). Le cuivre est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique $3d^{10} 4s^1$ a des degrés d'oxydation égaux à I et II, sa structure est cubique à face centrée (CFC), il réagit très lentement avec l'acide chlorhydrique concentré. La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu $[(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)]^{+2}$ et $(\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$. Le cuivre a une grande aptitude à la construction d'alliage dont les laitons et les bronzes sont les plus répandus, et c'est le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent, aussi il confère des débouchés très importants dans l'industrie et le bâtiment à cause des propriétés remarquables anti corrosion. On peut obtenir plusieurs complexes de cuivre (II) en traitant les solutions hydratées avec des ligands [69].

Les propriétés physico-chimiques de cuivre sont regroupées dans le tableau(I.11) .

Tableau 1.11 : Les propriétés physico-chimiques de cuivre.

Caractéristiques	Valeurs	Caractéristiques	Valeurs
------------------	---------	------------------	---------

Nombre atomique	29	Isotope	^{63}Cu ^{65}Cu
Masse atomique	63.546	Nombre de période	4
Electronégativité	1.9	Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
Densité	8960(293K)	Nombre de groupe	11
	7940 (m.p)		
Point de fusion Point	1084.62°C	Etat d'oxydation	+1, +2
d'ébullition	2562°C	Energie de 1 ^{ère} ionisation	745.49KJ/mol
Rayon atomique	1.291 Å	Energie de 2 ^{ème} ionisation	1957.93 KJ/mol
Structure cristalline	cubique face centré	Classification d'élément	1 métal
Potentiel standard	+0.522 V (Cu^+/Cu)	Enthalpie d'évaporation	306.7 KJ/mol
	+0.345 V (Cu^{+2}/Cu)	Enthalpie de fusion	13 KJ/mol
Volume molaire	7.11 cm ³ /mol	Etat physique	solide

I.12.2. Le cobalt

Le cobalt est un élément mono isotopique et mono nucléidique : il n'existe à l'état naturel que sous la forme d'un seul isotope, isotope stable, ^{59}Co . On lui attribue une masse atomique standard de 58,933 uma . Cependant, 28 radio-isotopes artificiels ont été caractérisés, le plus « stable » étant le ^{60}Co avec une demi-vie 5,2714 ans, suivi de ^{57}Co avec une demi-vie de 271,79 jours, de ^{56}Co (77,27 jours) et ^{58}Co (70,86 jours). Tous les autres isotopes ont une demi-vie inférieure à 18 heures et pour la majorité d'entre eux inférieure à une seconde.

Le cobalt possède également 11 isomères nucléaires, tous ayant une demi-vie inférieure à 15 minutes. La principale utilisation du cobalt à l'heure actuelle est dans les accumulateurs du type accumulateur lithium-ion, une des deux électrodes est constituée de LiCoO_2 .

Cette utilisation représente environ 30 % de l'utilisation du cobalt :

- Comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière
- Comme agent séchant dans les peintures et les encres
- Comme additif alimentaire pour les animaux d'élevage, principalement les ruminants (bovins, ovins et caprins) et les lapins, pour permettre la production par leur flore digestive de vitamine B12.

En solution aqueuse, la forme stable du cobalt est l'ion Co^{2+} . L'ion Co(II) existe en solution aqueuse mais au sein de complexes. L'hydroxyde rose précipite vers $\text{pH} = 7,5$ pour une solution $0,01 \text{ M}$. Ce n'est pas Co(OH)_2 qui précipite pur, mais des sels basiques aux compositions complexes. Ils s'oxydent à l'air en brunissant. Le précipité est soluble en milieu ammoniacal (formation d'ammino complexes). Les ions Co(II) précipitent en présence d'ions oxalate, carbonate, ferrocyanure et sulfure notamment.

Les ions Co(II) donnent avec les ions thiocyanate SCN^- un complexe bleu. C'est une façon de les mettre en évidence. Le changement de coloration (rose \rightarrow bleu) est dû à un changement de coordination : octaédrique (rose), tétraédrique (bleu). Cette bicoloration des complexes de cobalt intervient avec de nombreux autres ligands et sert de repère analytique.

Les propriétés physico-chimiques de cobalt sont regroupées dans le tableau(I.12) .

Tableau 1.12 : Les propriétés physico-chimiques de cobalt

Caractéristiques	Valeurs	Caractéristiques	Valeurs

Nombre atomique	27	Isotope	⁵⁹ Co
Masse atomique	58.933194	Nombre de période	4
Pression de vapeur	175Pa à 1494,85°C	Configuration électronique	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Densité	8900(293K)	Nombre de groupe	9
Point de fusion	1495°C	Etat d'oxydation	+2,+3
Point d'ébullition	2927°C	Energie de fusion	16.19KJ/mol
Structure cristalline	Hexagonal compact	Classification d'élément	1 métal
Rayon atomique	135 pm(152pm)	Enthalpie d'évaporation	376.5 KJ/mol
Volume molaire	6.76 cm ³ /mol	Etat physique	solide
		Conductivité électrique	17.2.10 ⁶ s.m ⁻¹

I.12.3 le nickel

Le nickel occupe le huitième groupe de transition avec le fer et le cobalt. Sa masse atomique est de 58,71 et il possède 5 isotopes stables dont 58, Ni (67,76) et 7 isotopes radioactifs identifiés, dont le nickel 78. Le nickel est un métal blanc brillant, relativement dur, malléable et ductile, de densité 8,90 à 20 °C. Il fond à 1 453 °C et bout à environ 2 800 °C. Il cristallise dans le réseau cubique à face centrée ($a = 0,352$ nm à 20 °C) et il est ferromagnétique jusqu'à 355 °C (point de Curie). Le nickel s'oxyde difficilement à l'air, car il est protégé par une mince couche d'oxyde. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de ville, même à la température de 260 °C sous une pression de 136 atm ; l'eau de mer en mouvement est presque sans action, mais l'eau de mer stagnante peut le corroder localement. Le nickel est peu éloigné de l'hydrogène dans l'échelle des forces électromotrices de dissolution ($-0,5$ V) ; il se polarise facilement et les produits de sa corrosion sont généralement peu solubles ; il résiste donc bien aux acides non oxydants et non aérés. Au contraire, dans les acides oxydants tels que l'acide nitrique, il se corrode rapidement. Il est peu

attaqué par les solutions salines ou alcalines non oxydantes, de même que par la plupart des acides et des composés organiques que l'on rencontre dans l'industrie alimentaire.

Il résiste bien aux halogènes secs et à leurs hydracides, même à des températures de 450 à 500 °C. Aux températures élevées, le nickel se comporte bien en atmosphère oxydante ou réductrice, mais ne peut être utilisé en présence de composés sulfureux au-dessus de 325 à 350 °C.

Les propriétés physico-chimiques de nickel sont regroupées dans le tableau(I.13) .

Tableau 1.13 : Les propriétés physico-chimiques de nickel

Caractéristiques	Valeurs	Caractéristiques	Valeurs
Nombre atomique	28	Nombre de période	4
Masse atomique	58.7	Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Pression de vapeur	175Pa à1494,85°C	Nombre de groupe	10
Densité	8902(298K)	Etat d'oxydation	+2,+3
Point de fusion	1455 °C	Energie de fusion	17.6KJ/mol
Point d'ébullition	2913 °C	Classification d'élément	1 métal
Structure cristalline	cubique face centré	Enthalpie d'évaporation	374.8 KJ/mol
Rayon atomique	6.59 (298k cm ³ /mol)	Température critique	5117°C
Volume molaire	124.6 p.m		
Etat physique	Solide		

CHAPITRE II

EXTRACTION DU Cu(II), Co (II) ET Ni(II) EN
MILIEU SULFATE PAR L'ACIDE CAPRIQUE

Dans cette partie nous avons étudié l'extraction liquide- liquide du cuivre(II), cobalt(II) et nickel (II) en milieu sulfate par l'acide caprique(HL) en utilisant le chloroforme comme un solvant non polaire. Cette étude présente la connaissance complète du mécanisme d'extraction et la détermination des coefficients stœchiométriques de la réaction globale de l'extraction du métal (II).

II.1.CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE CAPRIQUE

L'acide décanoïque (déca = 10 atomes de carbone) ou acide caprique est un acide carboxylique. Sa formule est $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$. Les sels sont appelés décanoates.

Cet acide se comporte comme un tensio-actif. En effet, la chaîne carbonée est lipophile tandis que la fonction acide présente un caractère hydrophile du fait de sa polarité.

Dans un mélange biphasique (huile - eau), cette molécule se disposera donc de sorte à minimiser les interactions négatives : la chaîne carbonée se placera dans l'huile tandis que la fonction carboxylique dans l'eau. Cet acide est donc intéressant notamment dans l'industrie du savon. Il est employé dans la synthèse organique et industriellement dans la fabrication des parfums, des lubrifiants, des graisses, du caoutchouc, des colorants, des plastiques, des additifs et des pharmaceutiques.

II.1.1.Propriétés physiques

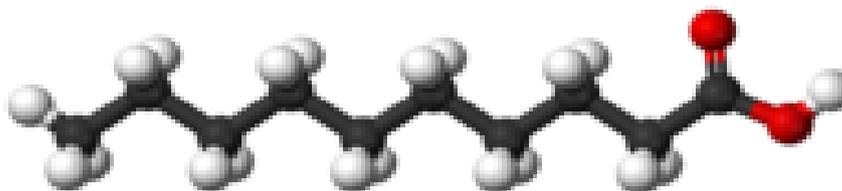


Figure II.1 : Formule semi-développée d'acide caprique

Dans le tableau(II.1) représenté les propriétés physico-chimiques d'acide caprique.

Tableau (II.1) : Propriétés physico-chimiques d'acide caprique

Propriétés	Valeur
Poids moléculaire g/mol	172.27
Solubilité d'acide caprique dans l'eau	Non miscible
Masse volumique (g/cm ³) à 25°C Kg.l ⁻¹	0.886
Point de fusion (°C)	31 - 33
Point d'inflammation (°C)	147
Point d'ébullition (°C)	269
Pression de vapeur (mmHg)à 160°C	15
Point d'éclair (°C)	112

II. 2. PARTIE EXPERIMENTALE

a. Produits et solutions dans la phase aqueuse

La solution de métal (II) (Cu(II), Co(II) et Ni(II)) a été préparée à partir de sulfate de cuivre, sulfate de cobalt et sulfate de nickel respectivement ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Biocham) et de sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Biocham) utilisé comme milieu ionique.

b. Produits et solutions dans la phase organique

L'acide caprique (décanoïque) ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$) est utilisé comme un extractant (Biochem). Le diluant organique chloroforme est pré-équilibré avec des solutions aqueuses ne contenant pas le métal.

b. Technique et appareillage utilisés

- La variation de pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de type NAHITA 903 avec une électrode de verre combinée.
- Les spectres visibles ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type PHOTOLAB6100-VIS.
- Balance électrique de type NAHITA.

c. Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C , 35 ml d'une solution aqueuse contenant cuivre, cobalt et nickel de concentration et (100 et 400 ppm) respectivement a agité avec 35 mL du solvant organique contenant 0.01M, 0.02M et 0.04M de l'acide caprique. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante.

La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.2 M de même force ionique dans le système. À l'about de 20 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint. On fait prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination de coefficients de distribution du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) au pH considéré.

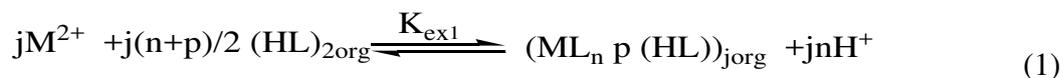
La concentration du métal(II) dans la phase organique à été calculé de la différence entre les concentrations du métal(II) dans la phase aqueuse avant et après l'extraction.

- Le cuivre absorbe à une absorbance $\lambda_{\max}=810\text{nm}$
- Le cobalt absorbe à une absorbance $\lambda_{\max}=511\text{nm}$
- Le nickel absorbe à une absorbance $\lambda_{\max}=720\text{nm}$

II. 3.RESULTATS ET DISCUSSION

II .3.1. Traitement générale de l'extraction des métaux divalents par l'acide caprique

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique M^{2+} à partir d'un milieu aqueuse sulfate par l'acide caprique dans chloroforme est décrite par l'équilibre suivant:



On considère que l'équilibre de dimérisation de l'extractant est dominant. La constante d'équilibre d'extraction K_{ex1} a pour expression :

$$K_{ex1} = \frac{[(ML_n p(HL))_{jorg}] [H^+]^n}{[M^{+2}]^j [(HL)_{2org}]^{j(n+p)/2}} \quad (2)$$

Avec

j : degré de polymérisation du complexe (métal-acide caprique) dans la phase organique.

n : charge cationique.

P : nombre d'acide décanoïque monomérique contenu dans le complexe.

(HL)₂ : l'acide décanoïque en forme dimère .

Le coefficient de distribution du métal est défini:

$$D = \frac{C_{M,org}}{C_{M,aq}} = \sum_j \sum_a j [ML_nHL_p]_{org} / [M^{2+}] \cdot \alpha_M \quad (3)$$

$$= \sum_j \sum_p \left(j K_{ex(jah)} [M^{n+}]_{aq}^{(j-1)} \alpha_M^{-1} [(HL)_2]_{org}^{n+p/2} [H^+]^{-nj} \right)$$

Avec

C_{M,org} : la concentration totale du métal dans la phase organique à l'équilibre est égale à la concentration des complexes extraits ×j

C_{M,aq} : la concentration totale du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre .

α_M : le coefficient de complexation du métal dans la phase aqueuse

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors :

$$\log D = (j-1) \log [M^{n+}]_{aq} + \frac{n+p}{2} \log [(HL)_2]_{org} - nj \log [H^+] - \log \alpha_M + \log j + \log K_{ex} \quad (4)$$

A partir de l'équation 4, la méthode d'analyse des pentes de déterminer les coefficient j,n,p,et ainsi la stœchiométrie du complexe extrait .

D'où l'on tire :

$$\text{Log} D = \text{Log} K_{exl} + \frac{(n+p)}{2} \text{Log} [(HL)_{2,org}] + n \text{pH} \quad (5)$$

La relation logD= f(pH) à [(HL)₂]_{org} constante devrait rapporter une ligne droite avec une pente de n seulement quand j et α_M sont égaux à l'unité .

Le pourcentage d'extraction (%E) du métal peut être d'écrit par l'expression suivante :

$$E\% = 100 \frac{D}{D+1}$$

II.3.2.Extraction du cuivre (II) par l'acide caprique

II.3.2.1.Effet du pH

Pour déterminer les coefficients stœchiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisés la méthode des pentes qui consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction du pH de la phase aqueuse (la force ionique=1) et en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant .

Les résultats sont représentés sur la figure II.2. On constate que l'extraction du cuivre(II) augmente avec l'augmentation du pH de la phase aqueuse. Les courbes expérimentales obtenues, $\log D=f(\text{pH})$ sont des droites de pente proche de 2, donc $n = 2$. Ceci indique que deux protons sont échangés entre l'extractant et le cation métallique.

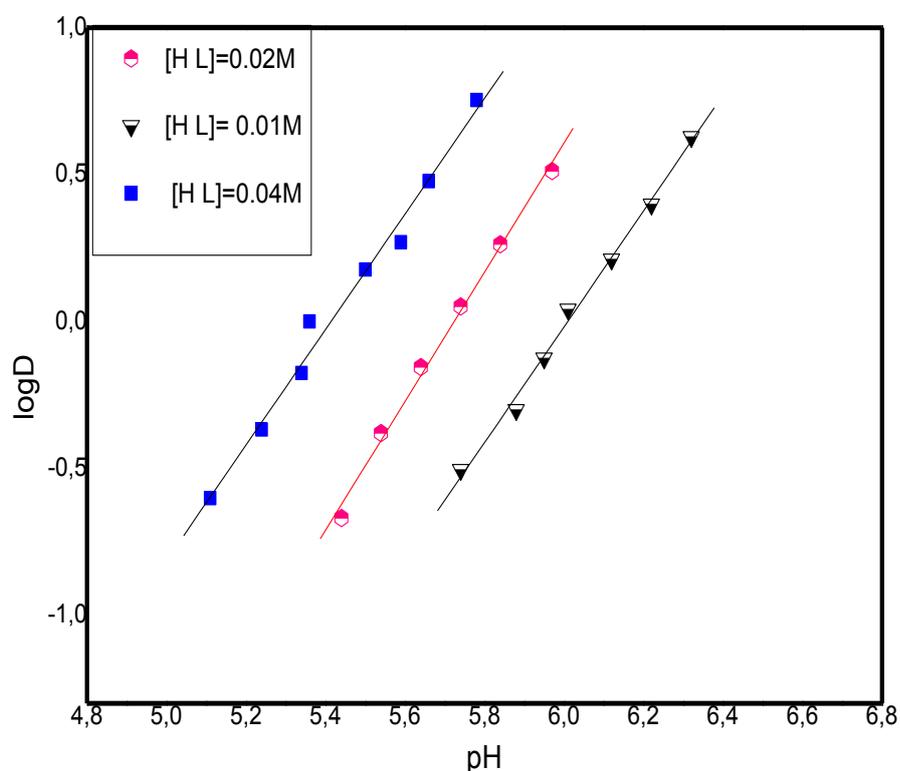


Figure II.2 : Effet du pH de l'extraction Cu(II) par l'acide caprique dans le chloroforme à 25°C

Le tableau II.2 porte le rendement d'extraction du cuivre (II) en fonction du pH de la phase aqueuse.

Tableau II.2 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre (II) dans le chloroforme $[Cu^{2+}] = 1.57 \cdot 10^{-3} M$, $[HI] = 0.04 M$.

pH	LogD	$D = \frac{[Cu^{2+}]_{org}}{[Cu^{+2}]_{aq}}$	D + 1	$\%E = \frac{D}{D+1} \times 100$
5.44	-0.669	0.214	1.214	17.62
5.55	-0.38	0.416	1.416	29.38
5.64	-0.155	0.70	1.70	41.18
5.75	0.051	1.12	2.12	52.83
5.84	0.263	1.83	2.83	64.67
5.97	0.811	6.451	7.451	86.66

On constate que le rendement d'extraction augmente notablement avec l'augmentation du pH. Ceci est en accord avec l'équation de l'équilibre d'extraction. Dans le chloroforme, le taux passe de 17.62% pour un pH=5.44 à 86.66 % pour pH= 5.97, ce qui implique que lorsque le pH de la phase aqueuse augmente, le nombre de proton échangeables augmente, et par conséquent l'échange de $cu^{2+} - H^+$ est important.

Les mêmes résultats ont été obtenue par Bara [71] lors de l'étude de l'extraction du cuivre (II) en milieu nitrate par l'acide caprique dans chloroforme. Ils ont constaté que le coefficient de distribution (D) et le pourcentage d'extraction (%E) augmente avec l'augmentation du pH.

II. 3.1. 2. Effet de la concentration de l'acide caprique

Afin de déterminer le nombre de molécules d'acide caprique qui participent à l'extraction du cuivre (II), nous avons suivi les variations de $\text{Log}D$ en fonction de $\text{Log}[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$ à pH constant. L'extraction du métal a été réalisé en milieu aqueuse de force ionique unitaire dans le chloroforme.

Sur la figure II. 3, nous représentons les variations de $\log D = f([\text{HL}]_2)$ à différentes valeurs du pH pour l'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique dans le chloroforme.

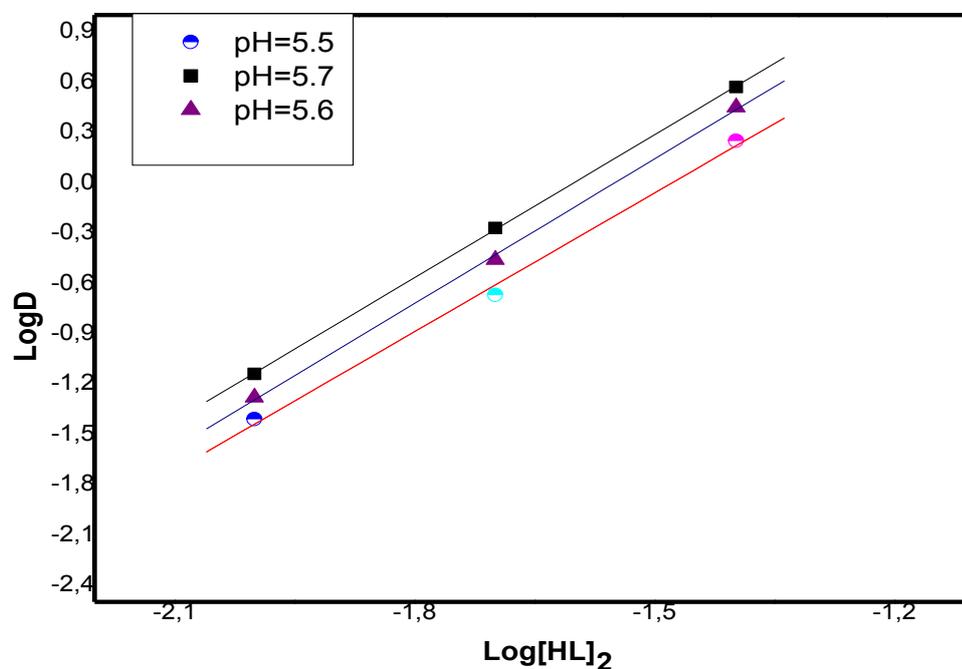
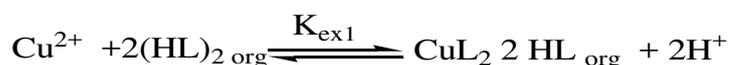


Figure II.3 Effet de la concentration de l'extraction Cu(II) par l'acide caprique dans le chloroforme.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de $2((n+p)/2) = 2$ donc $p = 2$, ceci confirme que deux molécules dimériques d'acide caprique participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie $\text{CuL}_2 (\text{HL})_2$. Le même type d'espèce a été rapporté pour l'extraction du cuivre(II) avec l'acide 2-butylthiodécanoïque et 2bromododécanoïque dans le hexane,[72]. Gherdouch [73] a étudié l'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique en milieu nitrate. la stœchiométrie obtenus est identique à celle de nos travaux cités ci dessus, et le complexe formé dans la phase organique est de type $\text{CuL}_2 (\text{HL})_2$

L'équilibre global d'extraction peut être formulé comme suit :



De constante d'équilibre d'extraction $\text{Log } K_{\text{ex}1}$ calculée à partir de la relation suivante :

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{\text{ex}1} + 2 \text{Log}[(\overline{\text{HL}})_2] + 2 \text{pH}$$

Le tableau II.3 porte le rendement d'extraction du cuivre (II) en fonction de la concentration de l'acide caprique dans le chloroforme.

Tableau II.3 : Effet de la concentration du ligand sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cuivre (II) dans chloroforme $[\text{Cu}^{2+}] = 1.57 \cdot 10^{-3} \text{M}$ a $\text{pH} = 5,6$.

[HL]	Log [HL] ₂	Log D	D	%E
0.01	-2	-1.14	0.027	26.30
0.02	-1.698	-0.27	0.537	34.94
0.04	-1.397	.51	3.236	76.4

On constate que le rendement d'extraction augmente notablement avec l'augmentation du pH. Ici il est clair que l'extraction du cuivre (II) est favorisée à forte extraction en extractant. Dans ce cas le taux d'extraction passe de 26.3% pour 0.01 M à 76.4 % pour 0,04M dans l'acide caprique. Cela montre qu'en enrichissant la phase organique en extractant, on favorise la formation du complexe Cu-HL.

II.3.3.Extraction du cobalt (II) par l'acide caprique

II.3.3.1.Effet du pH

L'étude de l'influence du pH sur l'extraction du cobalt (II) en milieu sulfate (la force ionique $I=1$) par l'acide caprique a été réalisée dans le chloroforme.

Afin déterminer le domaine du pH d'extraction du cobalt (II) par l'acide caprique, nous avons effectué des extractions en faisant varier le pH de la phase aqueuse.

Les pentes des droites obtenues, nous permettrons de déduire la stœchiométrie de l'espèce extraite. Une étude de la variation de Log D en fonction du pH à $[HL]$ constant a été effectuée dans le chloroforme. Nous avons représenté sur la figure III.4, les courbes d'extraction $\text{Log } D = f(\text{pH})$ à 25° C du cobalt(II) à partir du milieu sulfate, pour diverses concentrations de l'acide caprique dans un chloroforme. Dans tous les cas, on constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du cobalt(II) augmente. Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, donc $n = 2$. Ceci indique que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.

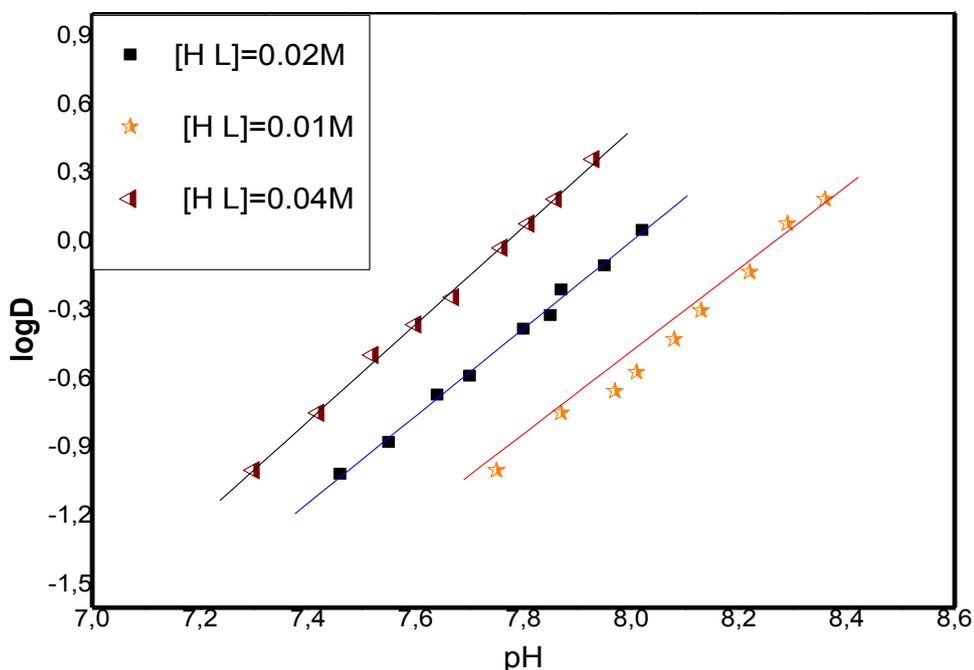


Figure II.4 : Effet du pH de l'extraction Co(II) par l'acide caprique dans le chloroforme.

Le tableau II.4 porte le rendement d'extraction du cobalt (II) en fonction du pH de la phase aqueuse.

Tableau II.4 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du cobalt (II) dans Le chloroforme $[Co^{2+}] = 6,67 \cdot 10^{-3} M$, $[HI] = 0.04 M$.

pH	LogD	D	D+1	%E
7.3	-1	0.1	1.1	9.09
7.42	-0.748	0.178	1.178	15.11

7.53	-0.494	0.32	1.32	24.25
7.6	-0.243	0.571	1.571	36.35
7.76	-0.024	0.946	1.946	48.63
7.81	0.0791	1.2	2.2	54.55
7.86	0.18	1.51	2.51	60.31
7.93	0.311	2.046	3.046	67.17

On constate que le rendement d'extraction augmente notablement avec l'augmentation du pH. Ceci est en accord avec l'équation de l'équilibre d'extraction.

Dans le chloroforme, le taux passe de 9.09 pour un pH = 7 à 67.17% pour pH = 7.93, ce qui implique que lorsque le pH de la phase aqueuse augmente, le nombre de proton échangeables augmente, et par conséquent l'échange de $\text{Co}^{2+} - \text{H}^+$ est important.

II.3.3.2. Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration de l'acide caprique, nous avons suivi les variations de LogD en fonction de Log $[(HL)_2]$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire dans le chloroforme.

Sur la figure II.5, nous représentons les variations de $\text{Log } D = f(\text{Log } [(\text{HL})_2])$ c'est à dire, $\text{Log } D$ en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme dimérique et à différentes valeurs de pH pour l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique dans le chloroforme.

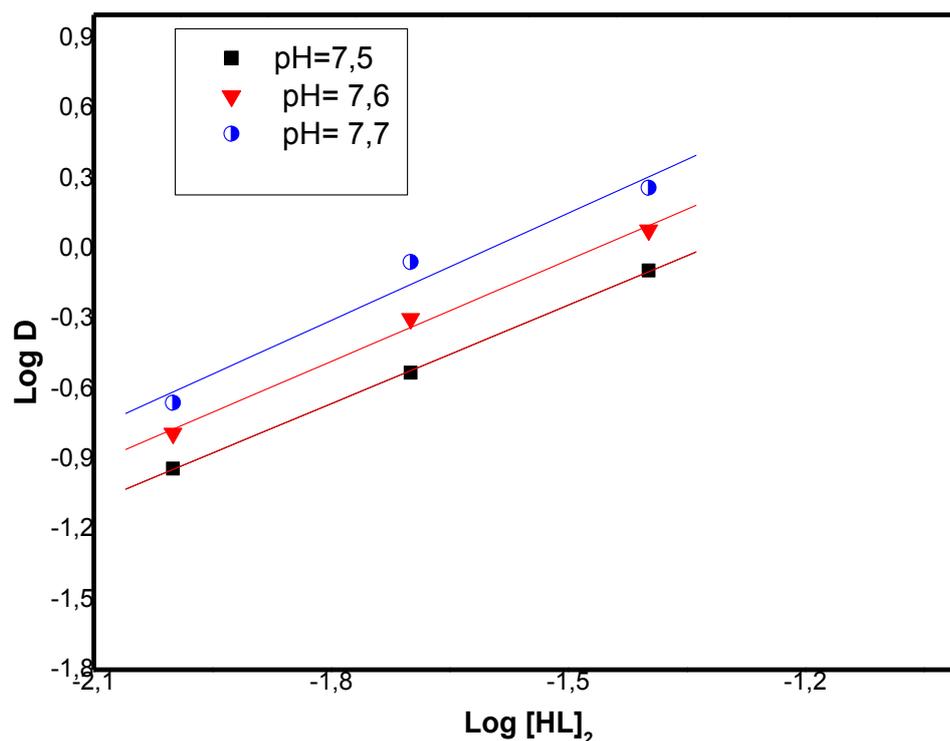
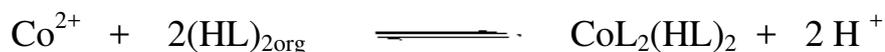


Figure II.5 Effet de la concentration de l'extraction Co(II) par l'acide caprique dans le chloroforme

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc $p = 2$, ceci confirme que deux espèces dimériques de l'acide caprique participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stoechiométrie $\text{CoL}_2(\text{HL})_2$.

Le même type du complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du cobalt(II) en milieu perchlorate et nitrate par le D2EHPA dans le toluène [74,75].

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



L'extraction du cobalt(II) indique, qu'il s'agit en réalité de l'extraction d'une espèce organométallique constituée par un ion cobalt(II) central entouré par deux dimères d'extractant qui sont liés à quatre atomes d'oxygène des deux anions de l'acide caprique.

Le tableau II.5 porte le rendement d'extraction du cobalt (II) en fonction de la concentration de l'acide caprique dans le chloroforme.

Tableau II.5 : Effet de la concentration sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du Cobalt (II) dans le chloroforme $[\text{Co}^{2+}] = 6.67.10^{-3}\text{M}$ à $\text{pH}=7,7$.

[HL]	Log [HL] ₂	Log D	D	%E
0.01	-2	-0.79	0.162	10
0.02	-1.698	-0.3	0.501	33.38
0.04	-1.397	0.28	1.904	59.70

On constate que le rendement d'extraction augmente notablement avec l'augmentation de la concentration. Ici il est clair que l'extraction du cobalt (II) est favorisée à forte extraction en extractant. Dans ce cas le taux d'extraction passe de 10% pour 0.01 M à 59.7% pour 0,04M dans l'acide caprique, cela montre qu'en enrichissant la phase organique en extractant, on favorise la formation du complexe Co-HL.

II.3. 4. Extraction du nickel (II) par l'acide caprique

L'étude de l'extraction du nickel(II) à partir d'un milieu sulfate par l'acide caprique dans les solvants non polaire est décrite par l'équilibre :



La constante d'équilibre d'extraction K_{ex} a pour expression :

$$k_{ex} = \frac{[\text{NiL}_n(\text{HL})_p]_{\text{org}} [\text{H}^+]^n}{[\text{Ni}^{n+}] [(\text{HL})_{2\text{org}}]}$$

Le coefficient de distribution du métal est défini par :

$$D = \frac{[\text{NiL}_n(\text{HL})_p]_{\text{org}}}{[\text{Ni}^{n+}]_{\text{aqu}}}$$

D'où l'expression logarithmique du coefficient de distribution est :

$$\log D = \log \frac{[\text{NiL}_n(\text{HL})_p]_{\text{org}}}{[\text{Ni}^{n+}]_{\text{aqu}}} = \log K_{ex} + \frac{n+p}{2} \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + npH$$

L'expression logarithmique de la constante d'extraction est :

$$\log K_{ex} = \log D - \frac{n+p}{2} \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} - npH$$

Pour déterminer les coefficients stœchiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisés la méthode des pentes qui consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction du pH de la phase aqueuse et en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant. Les pentes des obtenues, nous permettrons de déduire la stœchiométrie de l'espèce extraite.

II.3.4.1.Effet du pH

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de nickel (II) par l'acide caprique dans le chloroforme en milieu sulfate de force ionique $\mu=1$, a été réalisée par l'établissement du $\log D=f(\text{pH})$ à 25 °C, pour diverses concentrations (figure II.6.).

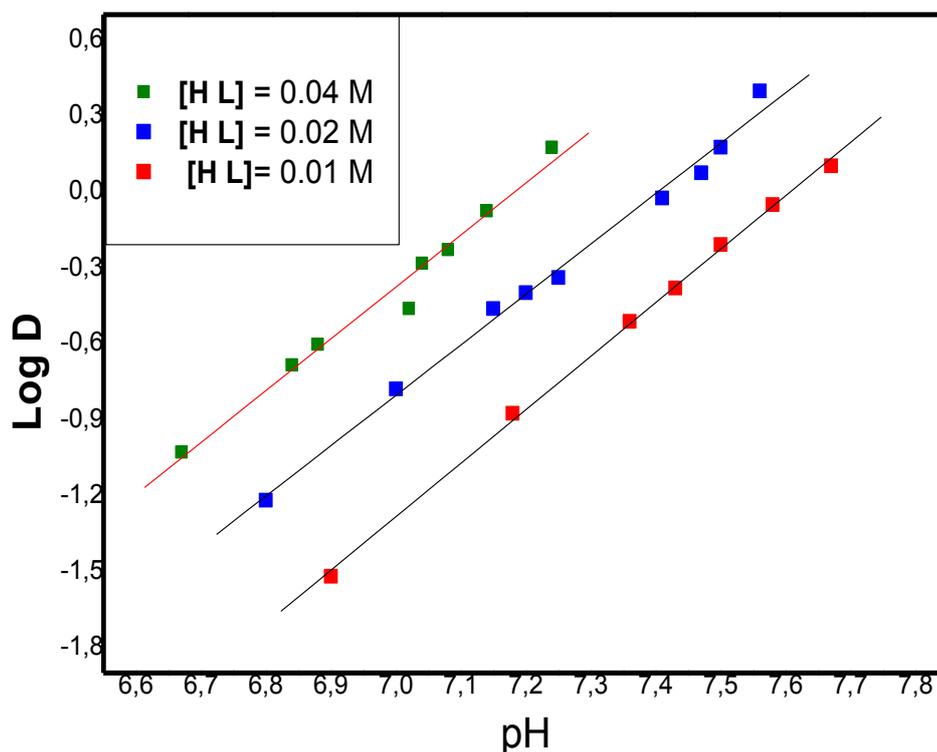


Figure II.6 : Effet du pH de l'extraction Ni(II) par l'acide caprique dans le chloroforme à 25°C.

Le tableau II.6 porte le rendement d'extraction du nickel (II) en fonction du pH de la phase aqueuse

Tableau II.6 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du nickel (II) dans le chloroforme $[Ni^{2+}] = 6,80 \cdot 10^{-3} M$, $[HI] = 0.04 M$.

pH	LogD	D	D+1	%E
6.67	-1.028	0.094	1.094	8.58
6.84	-0.684	0.207	1.207	17.15
6.94	-0.603	0.249	1.247	19.98
7.03	-0.46	0.346	1.346	25.70
7.09	-0.0228	0.948	1.948	48.710
7.12	-0.0074	0.983	1.983	49.58
7.19	0.17	1.479	2.479	59.67
7.24	0.301	1.999	2.999	68.68

Le taux de l'extraction on passe de 8.58% pour un pH=6.67 à 68.68% pour pH = 7.24, ce qui implique que lorsque le pH de la phase aqueuse augmente, le nombre de proton échangeables augmente, et par conséquent l'échange de $\text{Ni}^{2+} - \text{H}^+$ est important.

II.3.4.2. Effet de la concentration de l'extractant :

Sur la figure nous représentons les variations de log D en fonction de log $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$ à pH= 7.5, pH= 7.55 et pH= 7.60 de l'extraction du nickel (II) en milieu sulfate de force ionique unitaire par l'acide caprique dans le chloroforme. Les courbes obtenues de la figure II.7 s'avèrent des droites de pente $\frac{n+p}{2} \approx 2$, $p=2$ ce qui confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :



Le tableau II.7 porte le rendement d'extraction du nickel (II) en fonction de la concentration de l'acide caprique dans le chloroforme.

Tableau II.7 : Effet de la concentration du ligand sur le coefficient de distribution D et le rendement d'extraction du nickel (II) dans chloroforme $[\text{Ni}^{2+}] = 6.80 \cdot 10^{-3} \text{M}$ à pH=7.6.

[HL]	Log $[(\text{HL})_2]$	Log D	D	%E
0.01	-2	-0.47	0.338	25.33
0.02	-1.698	0.006	1.009	50.01
0.04	-1.397	0.495	3.126	75.76

On constate que le rendement d'extraction augmente notablement avec l'augmentation de la concentration. Ici il est clair que l'extraction du nickel (II) est favorisée à forte extraction en extractant. Dans ce cas le taux d'extraction passe de 25.33% pour 0.01 M à 75.76% pour 0,04M dans l'acide caprique, cela montre qu'en enrichissant la phase organique en extractant, on favorise la formation du complexe Ni-HL.

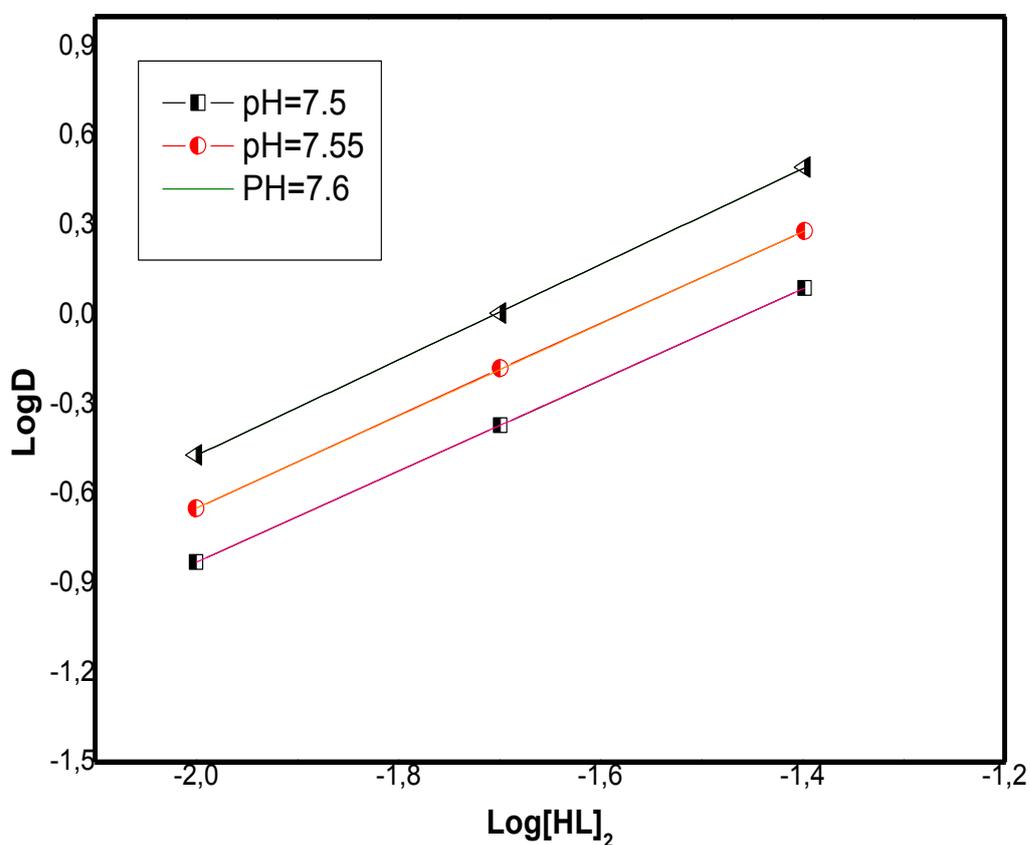


Figure II.7 : Effet de la concentration de l'extraction Ni(II) par l'acide caprique dans le chloroforme

Sur la figure(II.8), on représente les variations du $\log D$ en fonction du pH pour chaque métal par l'acide caprique à 0.04M. On observe l'extraction est meilleure dans le cuivre(II) vient ensuite le nickel(II) et le cobalt.

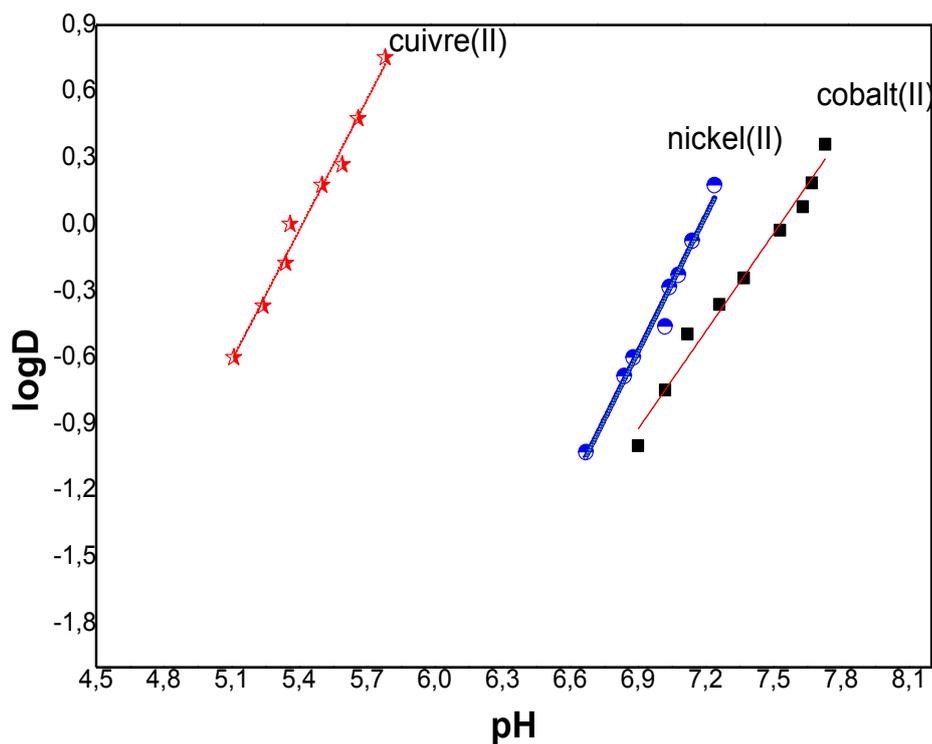


Figure II.8: Extraction du Cu(II) , Ni(II) et Co(II) par l'acide caprique dans le chloroforme de $[\text{HI}]=0,04\text{M}$.

La constante d'extraction pour chaque métal est établie en utilisant la relation suivante :

$$\log K_{ex} = \log D - \frac{n+p}{2} \log [(\text{HI})_2]_{org} - np\text{pH}$$

Dans le tableau(II.8) sont résumées les valeurs des constantes d'extraction de chaque métal.

Tableau .II .8 : Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cuivre(II), cobalt (II) et nickel (II) par l'acide caprique, $\log K_{ex}$, dans le chloroforme à $[HL]= 0.04M$.

Les Complexes	Cuivre(II)	Cobalt(II)	Nickel(II)
Log Kex	-11.56	-11.71	-11.61

Selon les valeurs des constantes d'extraction, l'efficacité de l'extraction des métaux suit l'ordre décroissant suivant :



Cet ordre est peut être dû soit à la différence de l'acidité de Lewis pour chaque métal ou a la taille des cations métalliques [76].

CHAPITRE III

SYNTHESES ET ETUDES STRUCTURALES DES COMPLEXES Cu (II), Co(II) ET Ni (II) AVEC L'ACIDE CAPRIQUE

Ce chapitre est consacré à la détermination de la structure finale des complexes du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) à partir d'un milieu sulfate par l'acide caprique. À cet effet, nos échantillons sont préparés par la méthode de voie extractive dans solvant chloroforme à température constante (25°C) et ont analysés par différentes techniques des caractérisations tels que diffractomètre (DRX), spectroscopie a balayage (Meb), la spectroscopie (UV- visible) et spectroscopie d'infrarouge(IR), tandis que l'évolution thermique du précurseur initial a suivie par ATD-TG. Les résultats seront discutés sur la lumière de ces différentes caractérisations.

III.1 PARTIE EXPERIMENTALE

III. 1.1 Produits utilisés

- L'acide caprique.
- Le diluant organique chloroforme est pré-équilibré avec une solution aqueuse de Na_2SO_4 ;
- Les solution du cuivre, cobalt et du nickel ont été préparées à partir du sulfate de cuivre hydraté($\text{CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$) (Fluka), sulfate de cobalt hydraté ($\text{CoSO}_4+7\text{H}_2\text{O}$) (Flucka), sulfate de nickel hydraté ($\text{NiSO}_4+6\text{H}_2\text{O}$)(Fluka).
- Le sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) est utilisé comme milieu ionique.

III.1 .2 Les solvants

- Chloroforme (CHCl_3) nocif par inhalation :M= 199.378 g/mole.
- Diméthyle formamide DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) M=73.0938 g/mol.
- Heptane (C_5H_{16}) M=100.2019 g/mol.
- Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) M=46.0684 g/mol.

III. 2 Techniques et appareillages utilisés

- Chromatographie sur couche mince (plaque CCM).
- L'analyse thermique différentielle (ATD) est généralement associée à une analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la variation d'une masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte de masse telle que l'émission de vapeurs ou un gain de masse lors de la fixation d'un gaz par exemple. Sur un appareil de type Linseis 1600, sous flux d'air et dans une plage de température qui va de l'ambiante jusqu'à une température de 500°C, en utilisant une vitesse de chauffe de 10°C / min on a analysé notre échantillon.
- La caractérisation des échantillons en poudres par diffractomètre(DRX) à été réalisé à l'aide d'un appareil D8 Advance- Bruker utilisant une ligne de CuK α à 0.1540nm dans le domaine 10-45°C dans les étapes de 0.03 à une vitesse de balayage de 2°/min.
- Le microscope utilisé est de marque JSM.6390LV et présente une résolution maximale de 100 nm. Le microscope est couplé à un détecteur de type EDX (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) qui permet une analyse quantitative locale de la composition. Les observations sont réalisées sous différentes tensions (de 10 à 25 kV), selon le type d'observation et la nature de l'échantillon. Les échantillons sont déposés sur des plots en aluminium. Dans le cas des échantillons non conducteurs, on doit procéder à la métallisation de la surface des échantillons car celle – ci doit être conductrice afin d'éviter que l'échantillon ne se charge.
- Les spectres UV-visible enregistré sur un spectrophotomètre SHIMADZU de type UV mini 1240.

- Tous les échantillons sont mélangés au KBr en poudre ont été analysées par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier de type SHIMADZU, FTIR-8400S. les spectres sont enregistrés dans le domaine infrarouge est située entre 400 et 4000 cm^{-1} , correspond au domaine d'énergies de vibration et d'élongations des molécules étudiées.
- Tous les titrages pH métriques ont réalisés à l'aide d'un système constitué d'un pH-mètre du type NO 903(Nahita)(précision de 0.1mv ou 0.01unité de pH) et d'une électrode de pH combinée en verre avec une sonde de température. Ce système est couplé d'une cellule thermo statée à double parois d'une capacité de 150ml relie à un bain thermostatique. L'agitation à été réalisée grâce à un agitateur magnétique.

III .3 . Synthèses et caractérisations des complexes

III. 3.1 synthèses des complexes

La préparation des complexes est réalisée par voie extractive en agitant dans une cellule thermo régulée et à $t=25^{\circ}\text{C}$ d'une solution contenant de l'acide caprique (0,86 g, 0,005 mol) dissous dans le chloroforme (50 cm^3) la solution aqueuse de métal contenant (0,20 g du Cu (SO_4) . $5\text{H}_2\text{O}$,0.9g, du Ni (SO_4). $6\text{H}_2\text{O}$ et 0.97 g, du $\text{Co}(\text{SO}_4)$. $7\text{H}_2\text{O}$ dans 50 cm^3 d'eau distillée. Ensuite, on ajoutant la solution aqueuse de la soude (0 .4g du NaOH). Le pH de la solution est varie entre $6,5 \leq \text{pH} \leq 8.5$. On agite e les deux phases pendant 3 heures, la phase organique est séparée à l'aide d'une ampoule à décanté.

Le précipité obtenu est alors filtré et lavé plusieurs fois à l'eau chaude et éthanol pour éviter l'excès de ligand et finalement séché à l'air.

III.3.2. Caractérisation du complexe caprate de cuivre

III .3.2.1. Caractéristiques du complexe obtenu

- La pureté du produit obtenu a été contrôlée par CCM (chromatographie sur couche mince). L'éluant est utilisé dans ce cas, est un mélange de l'éluant éthanol / heptane La plaque CCM montre une seule tache d'un facteur de rétention (R_f).
- On mesure de la conductivité molaire du complexe caprate de cuivre dans la solution diméthylformamide (DFM) de concentration 10^{-3} M l'aide de conductimètre.
- Dans le tableau(III.1) sont résumé des caractéristiques de ce complexe.

Le tableau III.1 les caractéristiques obtenues du complexe caprate de cuivre

Complexe	Aspect	Couleur	Point de décomposition (°C)	Conductivité (S. cm ² .mol ⁻¹)	Facteur de rétention R_f
Caprate de Cuivre	Cristaux solide	Bleu	128	11.27	0.76

III .3.2.2. Spectroscopie électronique

Le spectre électronique du complexe caprate de cuivre présente une très large bande se trouve dans la région 680 à 700 nm (Figure III.1). Ce spectre indique qu'il s'agit d'un complexe de géométrie octaédrique constitué par un ion Cu^{2+} central entouré par deux molécules dimères d'acide caprique, les positions axiales de l'octaèdre sont probablement occupées par deux molécules d'eau [72,78 ,80].

Nos résultats sont similaires à ceux obtenus par A.Gherdough et D. Barkat[70] qui ont montré l'existence de la géométrie octaédrique pour les complexes du cuivre(II) par l'acide laurique comme extractant.

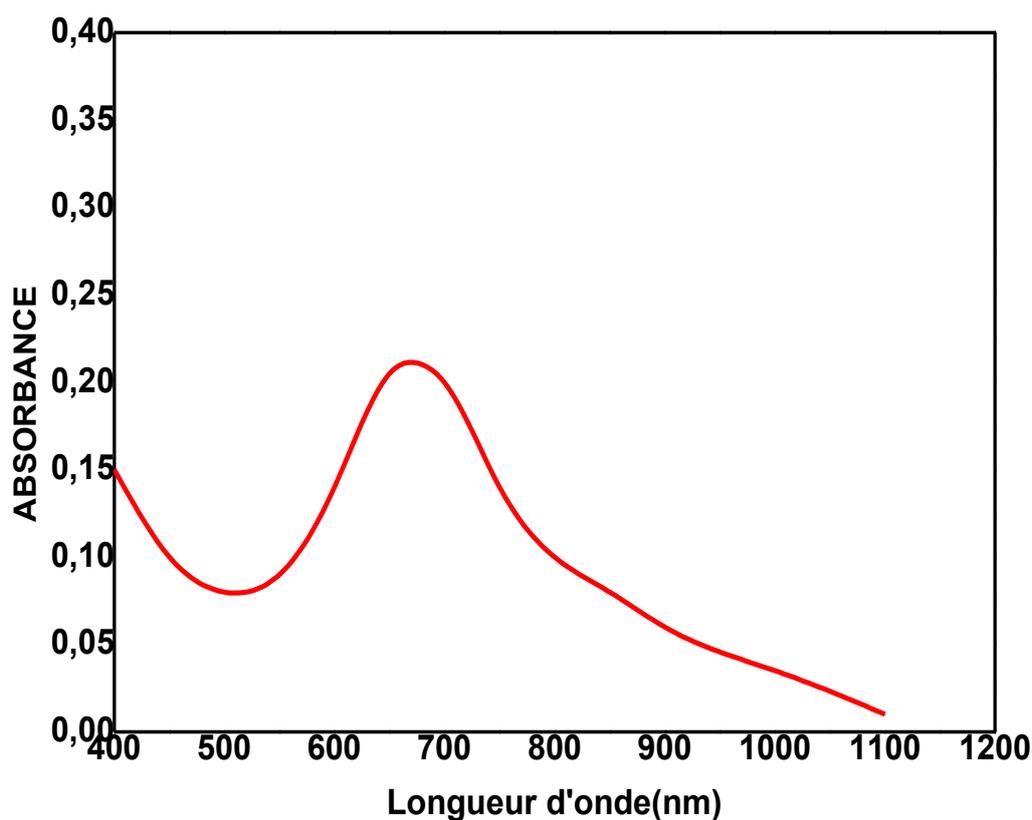


Figure III.1: Spectre électronique du complexe caprate de cuivre

La structure proposée pour le complexe caprate de cuivre est présentée dans la figure III.2

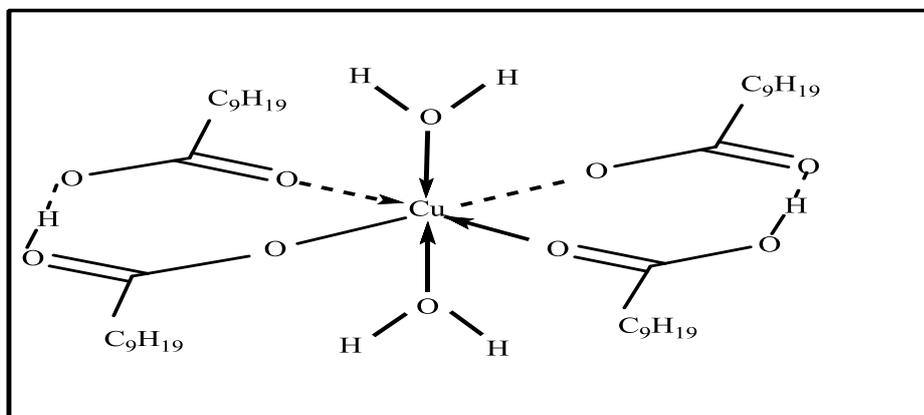


Figure III.2 : La structure du complexe caprate de cuivre.

III .3.2.3. Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du ligand (acide caprique) présente une bande située à 3411cm^{-1} peut être attribuée au groupement (O-H). La forte bande du groupement (C=O) située à 1710cm^{-1} .

Les bandes de vibration asymétrique et symétriques des groupements (C-H) observée à 2928 et 2851cm^{-1} , respectivement (Figure. III.3). Dans le spectre infrarouge du complexe caprate de cuivre montre la disparition de la bande située à 1710cm^{-1} qui correspond à la vibration du groupement (C=O). Les fortes vibrations du groupement (C-H) sont observées à 2930 et 2865cm^{-1} [77-79].

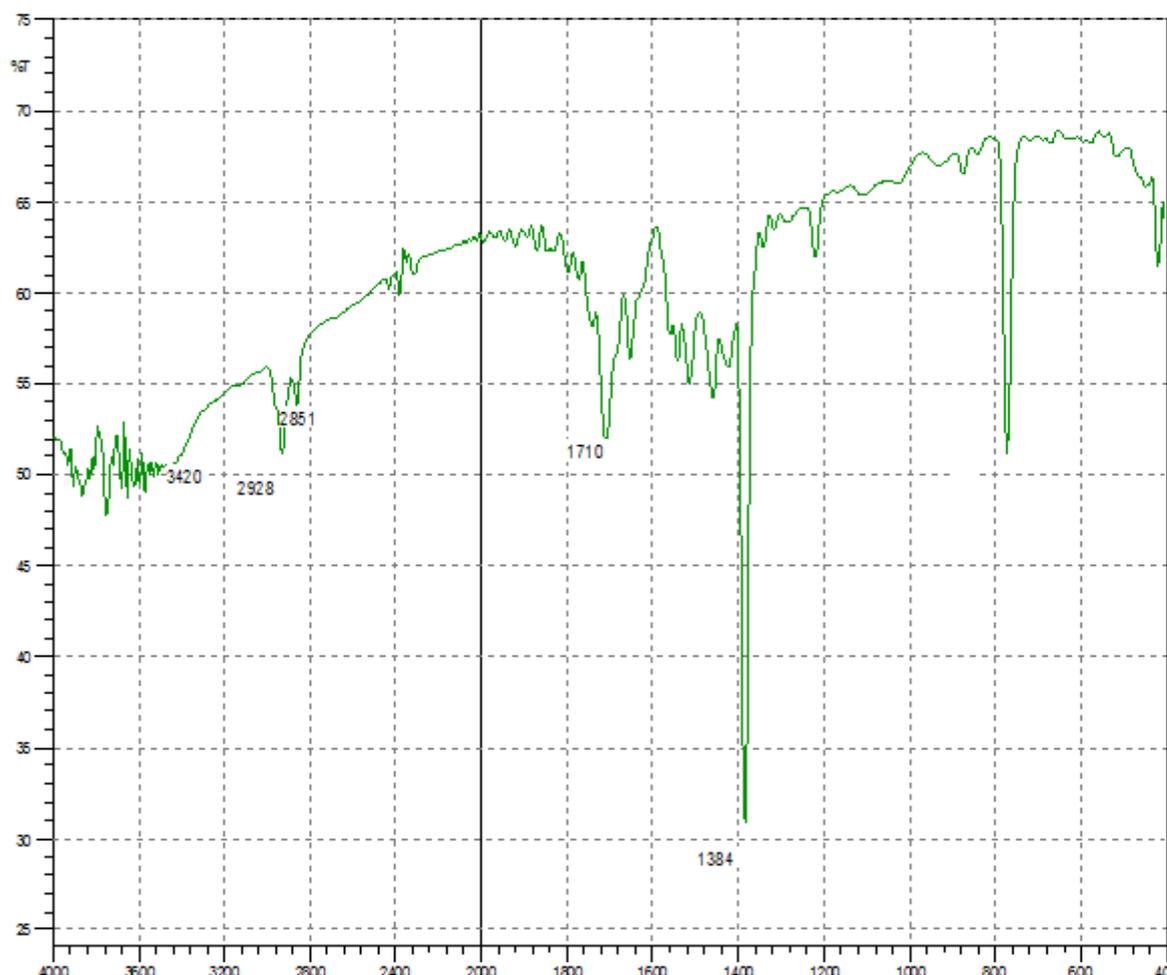


Figure III.3: Spectre infrarouge de l'acide caprique

Dans le spectre infrarouge du complexe caprate de cuivre montre la disparition de la bande située à 1710 cm^{-1} qui correspond à la vibration du groupement (C=O). Les fortes vibrations du groupement (C-H) sont observées à 2930 et 2865 cm^{-1} [77-79].

Les absorptions dans la gamme de $1690-1500\text{ cm}^{-1}$ et $1394-1352\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'élongations du groupement (C-O) asymétriques et symétriques des carboxylates de métal lié. Cette bande est décalée par rapport au spectre d'infrarouge du ligand.

La grande différence de fréquences $\Delta\nu_{\text{COO}^-}$ est indiqué de la coordination bidentée à la fois des groupes carboxylate [80, 81]. Une bande intense apparue dans la région de 3420 et 3450 cm^{-1} qui correspond de la vibration de la liaison (O-H) des molécules d'eau coordonnées [82-85]. La très faible bande de ce complexe à 595.82 cm^{-1} résulte de vibration de groupement (Cu-O) [80-85](figure III.4).

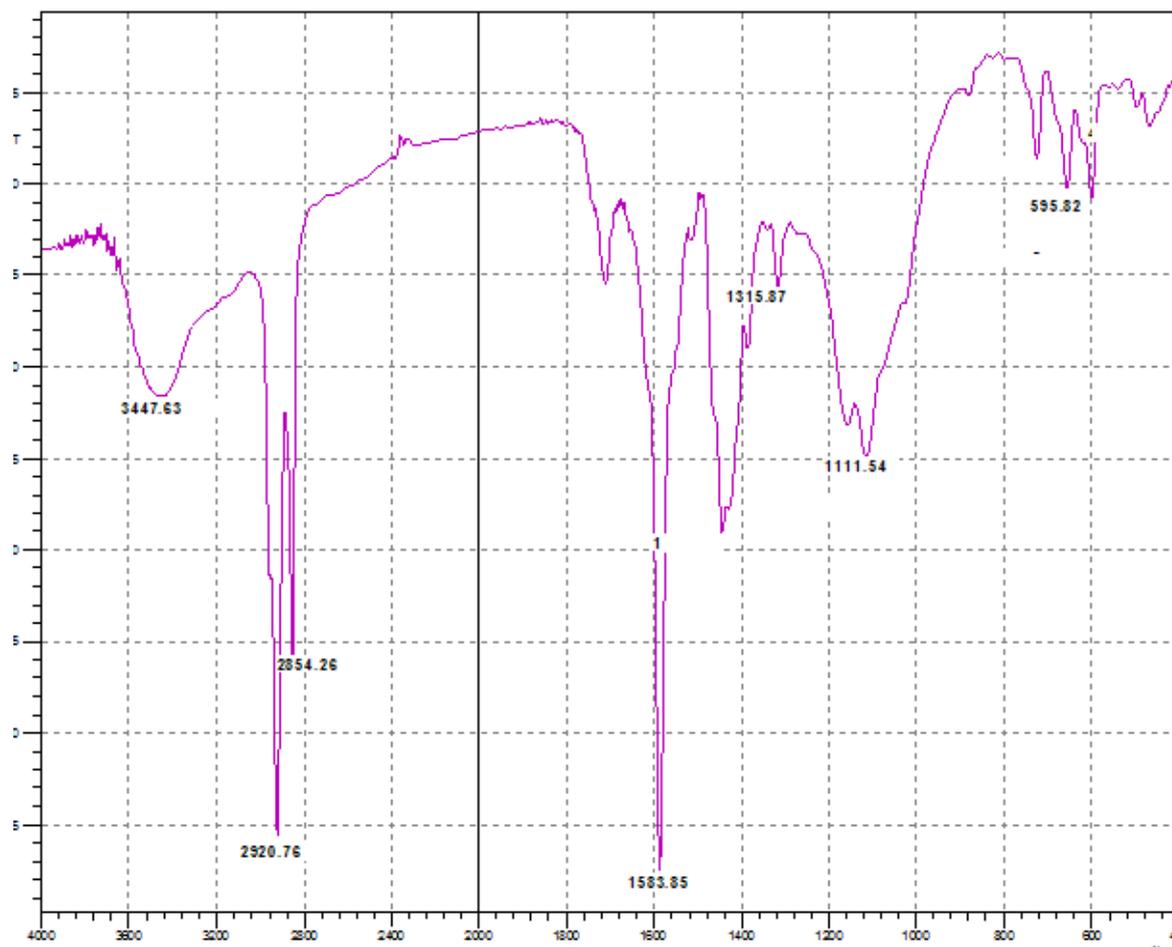


Figure III.4 : Spectre infrarouge du complexe caprate de cuivre

Dans le tableau (III.2), on résume les principales fréquences caractérisant le ligand et son complexe.

Tableau III.2 : Caractérisation par infrarouge du complexe caprate de cuivre

Complexe /ligand	ν (C=O)	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	ν (O-H)	$\nu(\text{Cu-O})$
Acide caprique	1710	1512	1384	3420	
caprate de Cuivre	-	1583	1443	3447	595

III .3.2.4. Microanalyse du complexe caprate de cuivre

La microscopie électronique (MEB) couplée au spectromètre à dispersion d'énergie microanalyse (EDX) est utilisée pour déterminer la composition chimique (massique et atomique). La figure III.5 représente la composition élémentaire du complexe caprate de cuivre.

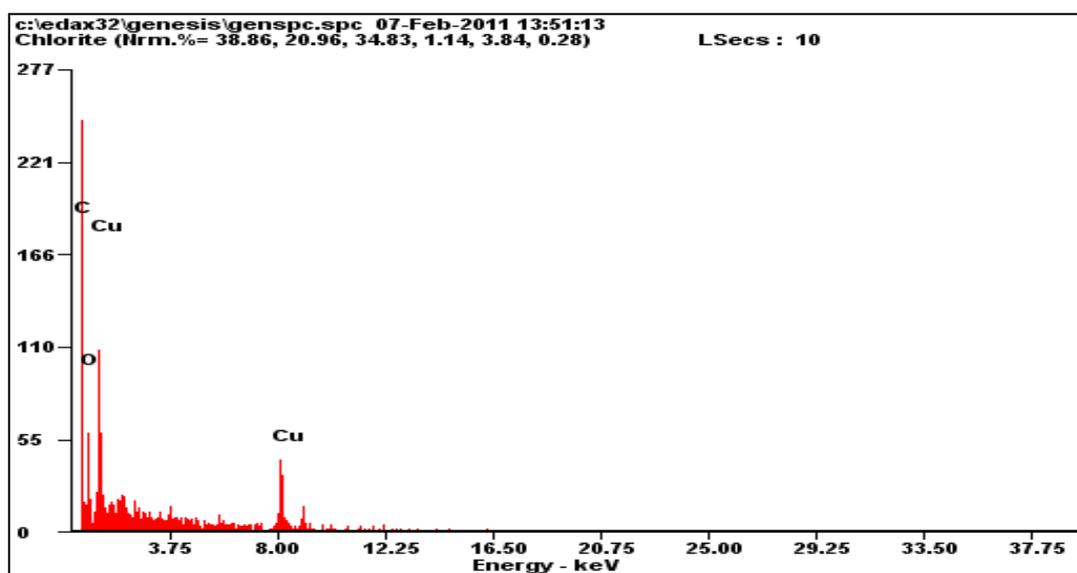


Figure III.5 : Microanalyse (EDX) du complexe caprate de cuivre

Les compositions de ce complexe sont résumées dans le tableau III.3. On note que l'appareil utilisé ne détecte pas la composition d'hydrogène.

Tableau III.3. : Micro analyse du complexe caprate de cuivre

Compositions	C K	O K	Cu K
Poids massique (Wt%)	4.7	0.46	94.84
Poids atomique (At%)	20.46	1.49	78.04

III .3.2.5. Diffraction des rayons X (XRD)

L'analyse par diffraction sur poudre des complexes obtenus à été réalisé dans le but de déterminer les informations structurales du matériau polycristallin.

Les diffractogrammes enregistrés des complexes étudiés montrent des pics pointus et bien définis indiquent la nature cristalline de ce composé (Figure III.7).

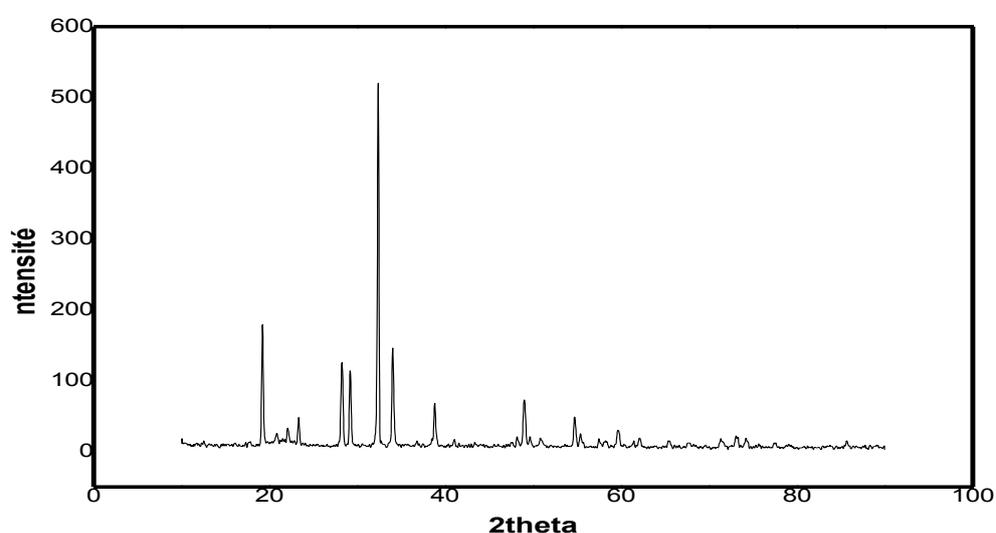


Figure. III.6 : diffractogramme du complexe caprate de cuivre

Les paramètres de la maille du complexe caprate de cuivre sont rassemblés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Les données de la structure du complexe caprate de cuivre

Paramètre de la maille	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha(^{\circ})=\gamma(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\lambda(A^{\circ})$
Complexe caprate de cuivre	11.24	4.68	10.24	90	92	1.54

Le complexe caprate de cuivre se cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/N$.

III .3.2.6. Etude thermique (T.G – A.T.D)

Les résultats de l'étude thermogravimétrique du complexe caprate de cuivre sont représentés par la figure (III.7).

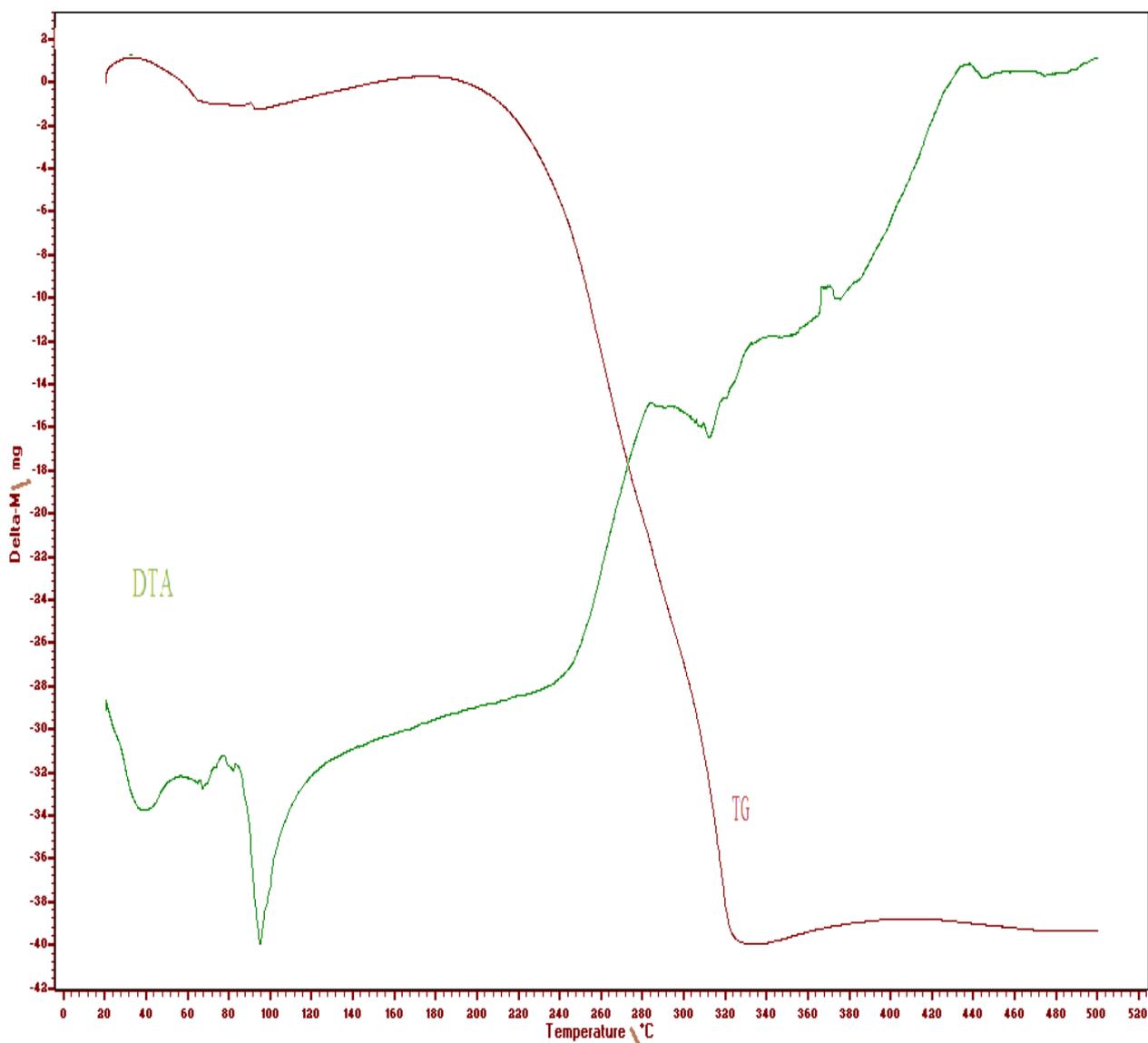


Figure III.7: Courbes ATD-TG du complexe caprate de cuivre.

Une première perte de poids de 3.6% à 100 °C et qui correspond au départ de deux molécules d'eau de structure, suivie d'une deuxième perte de poids de 82% entre 200°C et 320°C correspondant à la disparition de quatre molécules de ligand confirmé par les pics exothermiques à partir de 320°C.

La perte de poids de 18% qui correspond à la formation des oxydes de cuivre confirmé par les pics endothermiques à partir 420 ° C.

Après la dégradation thermique des complexes, le cuivre est un métal qui peut se trouver sous la forme de deux oxydes [75 ,91]. La bibliographie [75] a montré que le produit de décomposition final pouvait être des oxydes de type (CuO et Cu₂O). Afin de confirmer l'hypothèse de la formation de mélange des oxydes, nous avons réalisé une étude radio-cristallographique sur le produit finale d'oxyde de cuivre (figure III.8).

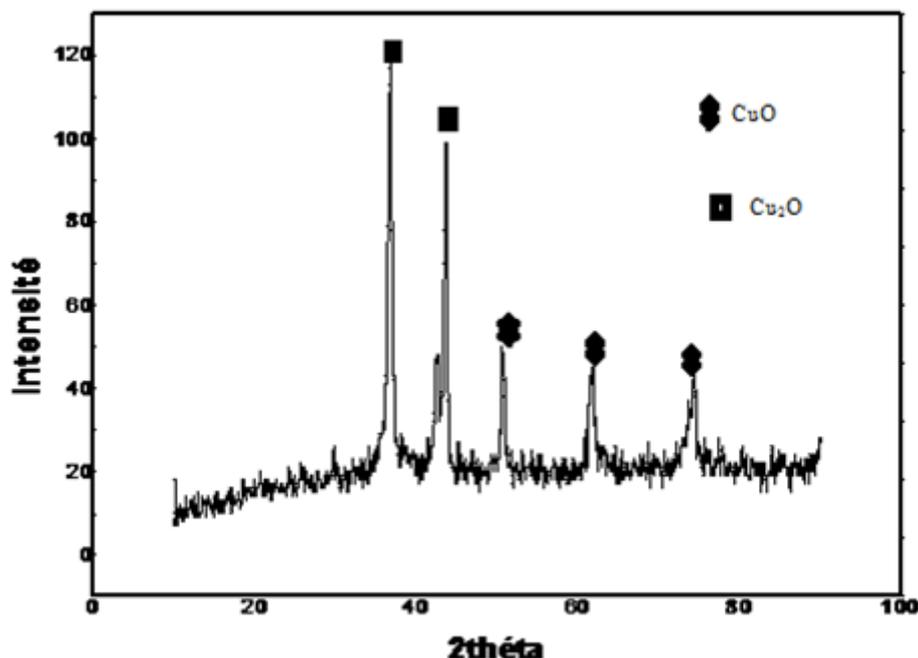


Figure. III.8: diffractogramme des oxydes de cuivre

Le diffractogramme représenté par la figure (III.8) montre la présence de la formation des oxydes CuO et Cu₂O. Les résultats issus de la fiche ASTM (001-1142) sont en faveur de présence des oxydes de type CuO et Cu₂O.

Les résultats issus de l'analyse par DRX sont en accord avec ceux publiés par les références [76, 78, 89,91], qui ont mis en évidence la formation des oxydes CuO et Cu₂O lors de la dégradation thermique du complexe du cuivre(II) avec l'acide carboxylique pipéridine et les ligand (acide di -carboxylique) .

III.3.3. Caractérisation du complexe caprate de cobalt

III .3.3.1. Caractéristiques du complexe obtenu

- La pureté du produit obtenu a été contrôlée par CCM (chromatographie sur couche mince). L'éluant utilisé dans ce cas, est un mélange de l'éluant éthanol /heptane. La plaque CCM montre une seule tache d'un facteur de rétention (Rf).
- On mesure de la conductivité molaire dans une température de $25 \pm 0,05$ ° C du complexe caprate de cobalt dans la solution diméthylformamide (DMF) de concentration 10^{-3} M à l'aide de conductimètre. La valeur de la conductivité molaire ce indiquer que ce complexe nom électrolyte dans l cette solution [92-94]. Dans le tableau(III.5) sont résumé des caractéristiques du complexe caprate de cobalt.

Tableau III.5 : Les caractéristiques obtenues du complexe caprate de cobalt.

Complexe	Aspect	Couleur	Point de décomposition (°C)	Conductivité (S. cm ² .mol ⁻¹)	Facteur de rétention (Rf)
Caprate de cobalt	Cristaux solide	Rose	186	7.63	0 .66

III .3.3.2. Spectroscopie électronique

Le spectre d'absorption électronique de ce complexe a été enregistré dans la gamme de 1100 à 400 nm, à température ambiante (Figure.III.10). En rassemblant ces données et les données obtenus dans le deuxième chapitre par l'extraction de métal à partir d'un milieu sulfate par l'acide caprique.

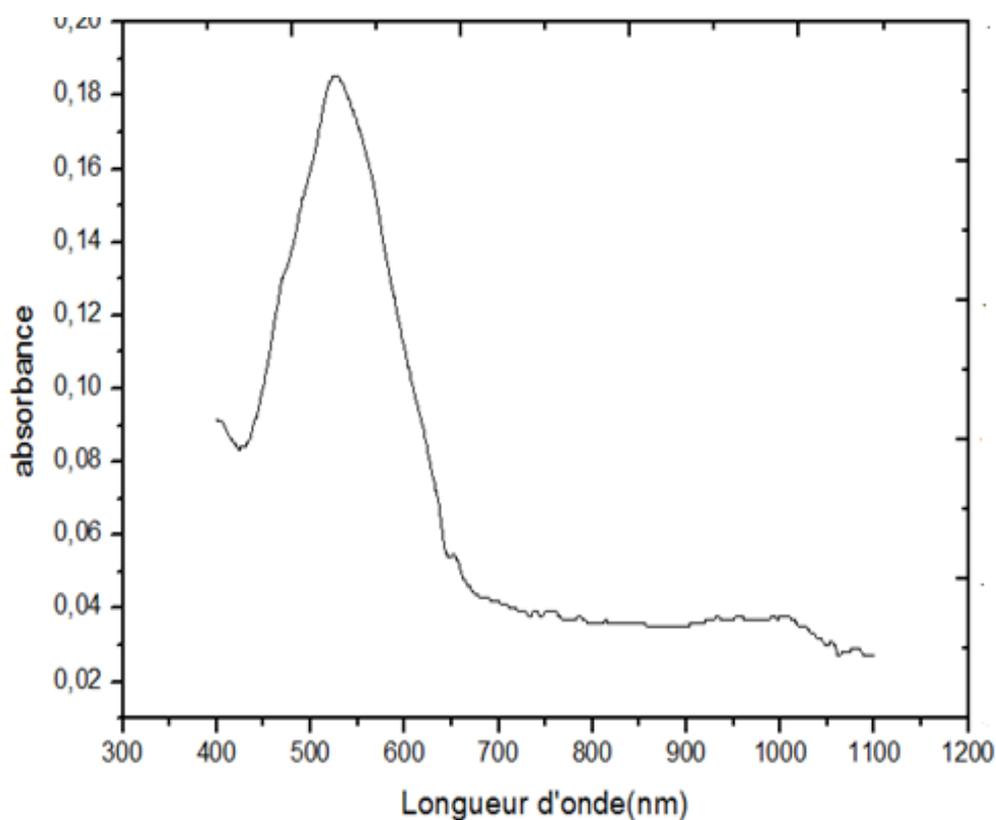


Figure III.9: Spectre électronique du complexe caprate de cobalt

Le spectre électronique de complexe caprate du cobalt présente une bande située à 550 nm. Il est comparable énergétiquement au spectre décrit pour le complexe octaédrique de cobalt (II), dont la théorie prévoit la prédominance de la transition ${}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)$ [95-98]. Les résultats ont été déjà évoqués par D.Barkat [6], qui a mis en évidence la formation d'un complexe de géométrie octaédrique lors de la synthèse de Co(II) par la HMBP.

La structure proposée pour le complexe caprate de cobalt est présentée par la figure (III.10).

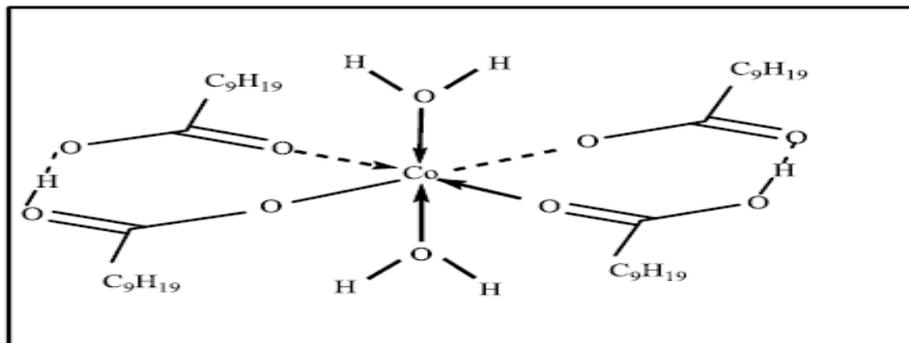


Figure III.10 : La structure possible du complexe caprate de cobalt

III .3.3.3. Spectroscopie infrarouge

Les résultats de l'analyse d'infrarouge du complexe caprate de cobalt sont représentés par la figure (III.11).

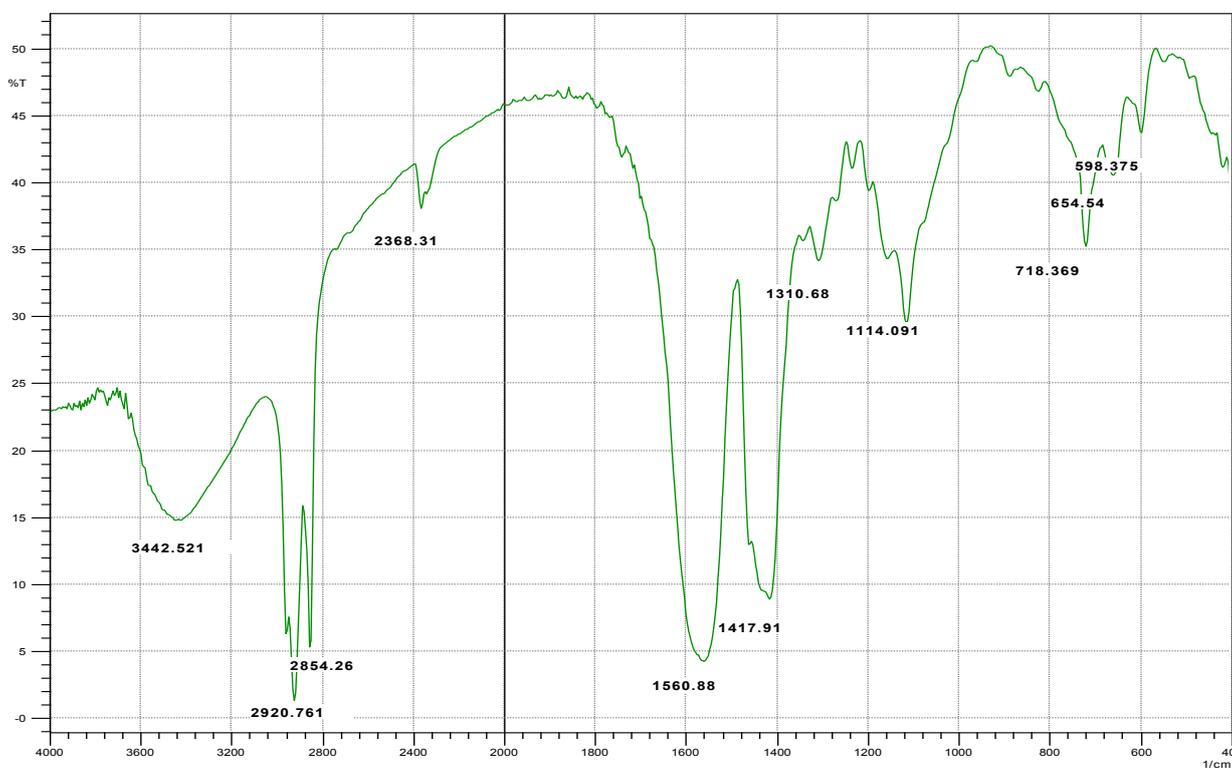


Figure III.11 : Spectre infrarouge du complexe caprate de cobalt

L'augmentation de l'intensité de la bande située à 3442 cm^{-1} dans le spectre de complexe caprate du cobalt par rapport du spectre du ligand indique la présence de la liaison O-H de deux molécules d'eau. Les fortes vibrations aliphatiques C-H sont observées à 2921 et 2835 cm^{-1} (figure III.11).

Les absorptions dans la gamme de $1600-1550\text{cm}^{-1}$ et $1340-1420\text{cm}^{-1}$ correspondant à la vibration d'élongation du groupement (C-O) asymétriques et symétriques dans ce complexe qui confirme la participation du groupe carboxylate dans la coordination du métal.

Une nouvelle bande est apparue à 698cm^{-1} sur le spectre de ce complexe qui disparaît dans le spectre du ligand (spectre de l'acide caprique) qui indique la formation de la liaison (Co-O) [98-131]. Certains des résultats de l'analyse du spectre infrarouge sont présentés dans le tableau III.6

Tableau III.6 : Caractérisation de l'infrarouge du complexe caprate de cobalt

Complexe	$\nu(\text{O-H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{Co-O})$
$[\text{Co l}_2 (\text{HL})_2].2\text{H}_2\text{O}$	3442	1600	1417	698

III .3.3.4. Microanalyse (EDX) du complexe caprate de cobalt

La figure (III.12) représente la composition élémentaire du complexe caprate de cobalt.

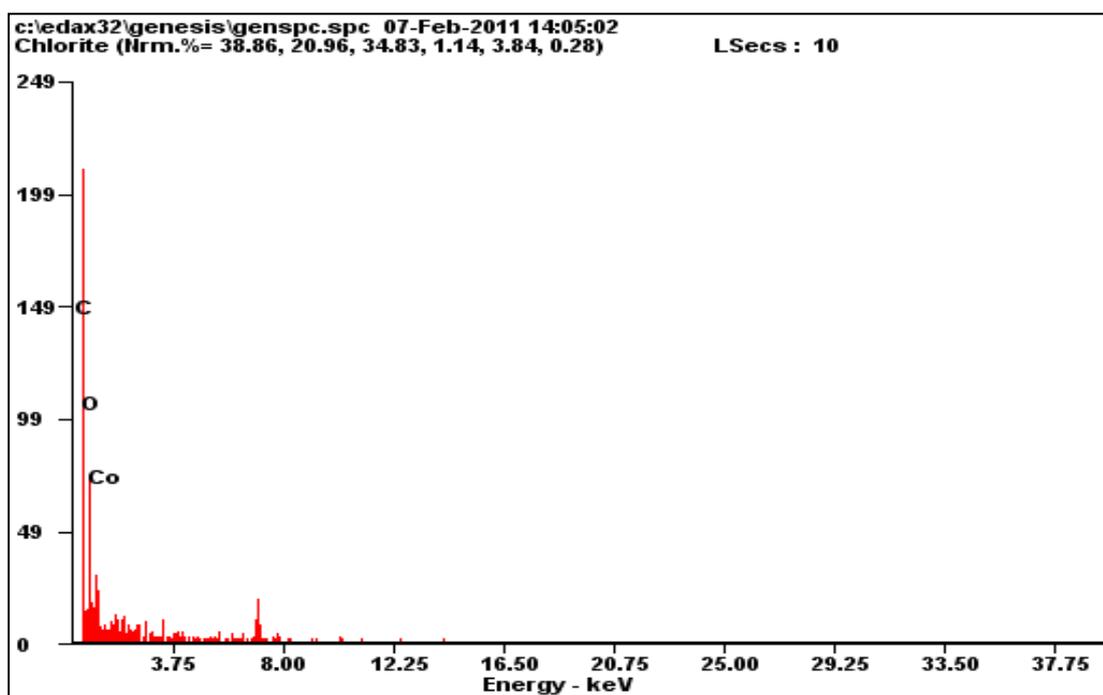


Figure III.12 : Microanalyse (EDX) du complexe caprate de cobalt

Les compositions de ce complexe sont résumées dans le tableau III.17.

Tableau III.7 : Micro analyse du complexe caprate de cobalt

Compositions	C K	O K	Co K
Poids massique (Wt%)	49.19	18.42	32.39
Poids atomique (At%)	70.48	17.18	9.48

III .3.3.5. Diffraction des rayons X (XRD)

L'analyse par diffraction sur poudre des complexes obtenus à été réalisé dans le but de déterminer les informations structurales du matériau polycristallin.

Les diffractogrammes enregistrés des complexes étudiés montrent des pics pointus et bien définis indiquent la nature cristalline de ce composé (Figure III.13).

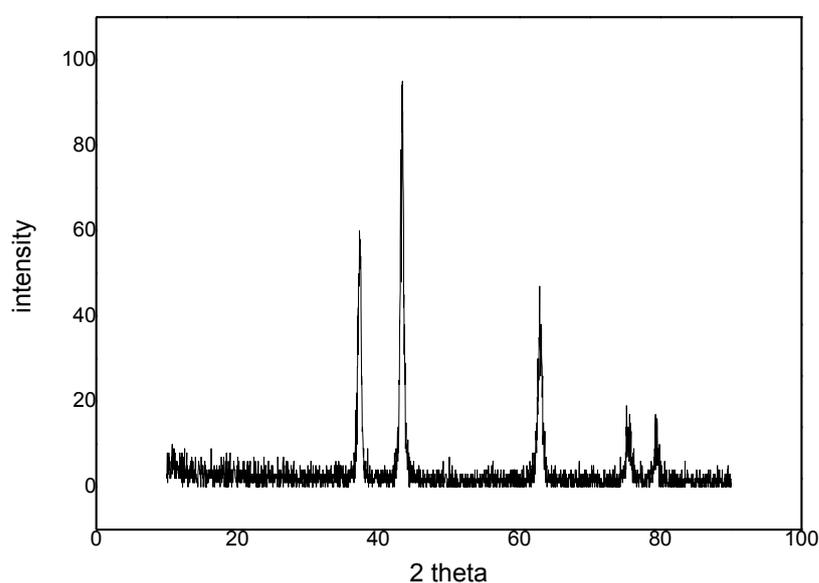


Figure III.13 : diffractogramme du complexe caprate de cobalt

Les paramètres de la maille du complexe caprate de cobalt sont donnés dans le tableau(III.8).

Tableau III.8: Les données de la structure du complexe caprate de cobalt.

Les paramètres de maille	Système cristallographique	Groupe spatial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha(^{\circ})=\gamma(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\lambda(A^{\circ})$
Caprate de cobalt	Monoclinique	P2 ₁ /c	10.8	5.4	11.1	90	106	1.54

Le complexe caprate de cobalt se cristallise dans le système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/c$.

III .3.3.7. Analyse thermique (T.G – A.T.D)

Les résultats de l'étude thermogravimétrique du complexe caprate de cobalt sont représentés par la figure (III.14).

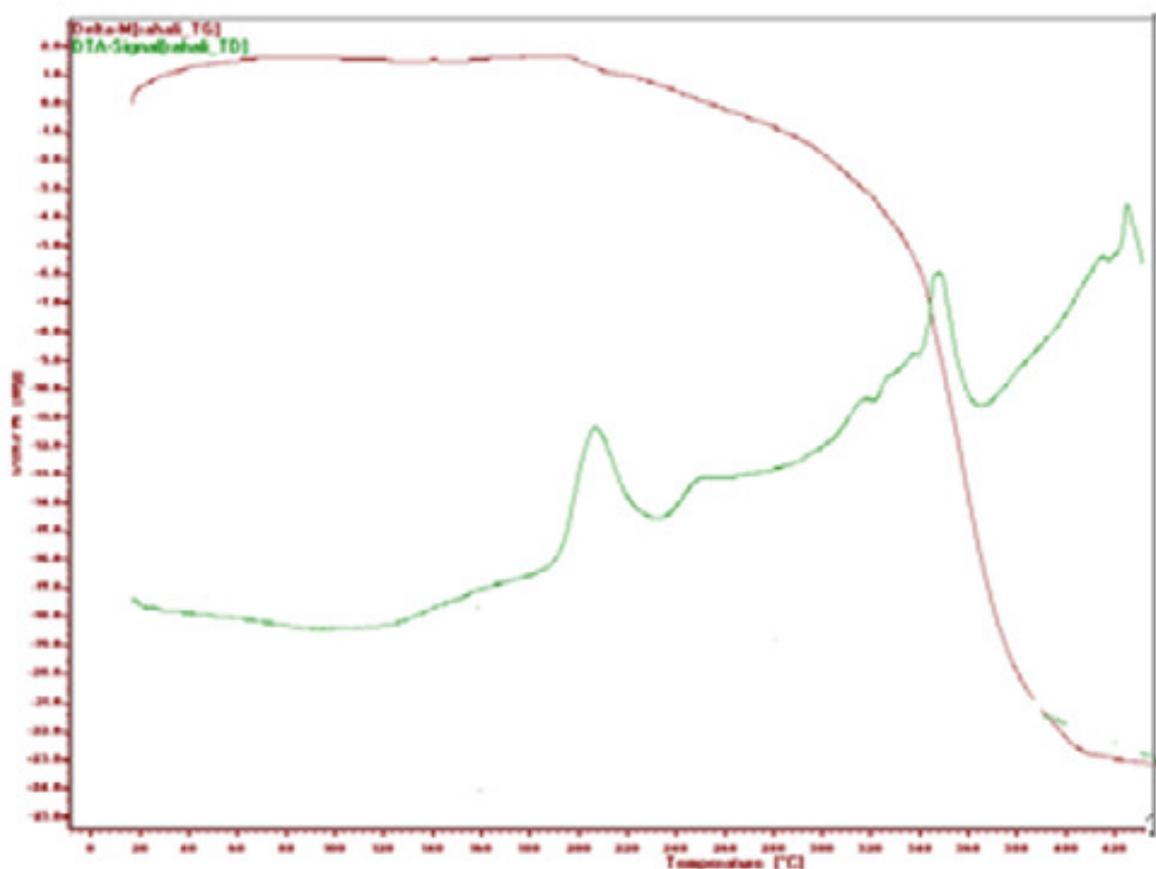


Figure.III.14: Courbes ATD-TG du complexe caprate de cobalt .

Une première perte de poids de 3% environ est obtenue à 210°C, qui correspond au départ de deux molécules d'eau directement liées au métal, suivie d'une deuxième perte de poids de 68% entre 300°C et 400°C correspondant à la disparition de quatre molécules de ligand confirmé par les pics exothermiques à partir de 300°C. La perte de poids de 32% qui correspond à la formation des oxydes de cobalt confirmé par un pic endothermique à 430 °C.

Après la dégradation thermique des complexes, le cobalt est un métal qui peut se trouver sous la forme de deux oxydes [85 -95]. La bibliographie[85] a montré que le produit de décomposition final pouvait être des oxydes de type CoO et Co₃O₄. Afin de confirmer l'hypothèse de la formation des oxydes de cobalt, nous avons réalisé une étude radio-cristallographique sur le produit finale d'oxyde de cobalt (figure III.15).

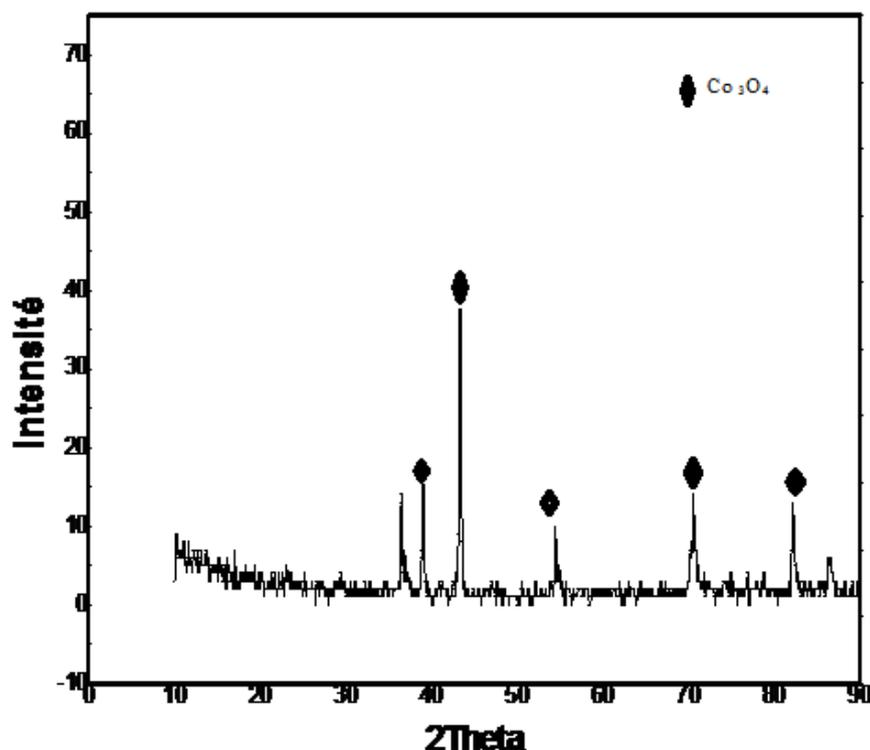


Figure III.15 diffractogramme d'oxyde cobalt Co₃O₄

Le diffractogramme représenté par la figure(III.15) montre la présence de la formation d'oxyde de cobalt de type Co₃O₄. Les résultats issus de la fiche ASTM(042-1467) sont en faveur de présence d'oxyde de cobalt de type Co₃O₄. Les résultats issus de l'analyse par DRX sont en accord avec ceux publiés par les références [76, 78-95], qui ont mis en évidence la formation des oxydes Co₃O₄ lors de la dégradation thermique du complexe du cobalt(II) avec l'acide octane-dioïque et nonane-dioïque et les ligands (acide mono et di-carboxylique).

III.3.4. Caractérisation du complexe caprate de nickel

III .3.4.1. Caractéristiques du complexe obtenu

- La pureté du produit obtenu a été contrôlée par CCM (chromatographie sur couche mince). L'éluant utilisé dans ce cas, est un mélange de l'éluant éthanol /heptane. La plaque CCM montre une seule tache d'un facteur de rétention (Rf).
- On mesure de la conductivité molaire du complexe caprate de nickel dans la solution diméthylformamide (DFM) de concentration $10^{-3}M$ à l'aide de conductimètre. La très faible conductivité molaire de complexe caprate de nickel ce qui indique ce complexe non électrolyte dans cette solution.

Dans le tableau(III.8) sont résumées les caractéristiques du complexe caprate de nickel.

Tableau III.8 : les Caractéristiques obtenues du complexe caprate de nickel

Complexe	Aspect	Couleur	Point de décomposition (°C)	Conductivité (S. cm ² .mol ⁻¹)	facteur de rétention (Rf)
Caprate de nickel	Cristaux solide	Verdâtre	198	10.11	0.72

III .3.4.2. Spectroscopie électronique

Le spectre électronique du complexe caprate de nickel présente de deux bandes situés à 400 nm et 700 nm (Figure III.16). Ce type d'absorption est affecté à la transition (${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$) d'ion nickel en faveur d'un entourage octaédrique [90,110- 120].

Les résultats ont été déjà évoqués par Tanaka et coll [53], qui a mis en évidence la formation d'un complexe de géométrie octaédrique lors de la synthèse en solution de Ni(II) par l'acide caprique en milieu chlorure.

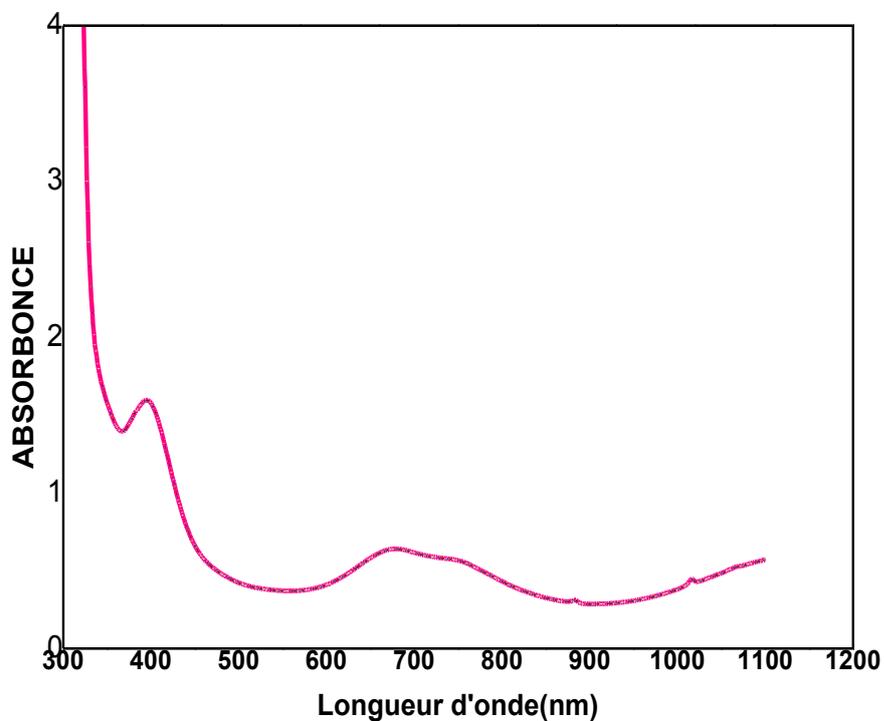


Figure III.16: Spectre électronique du complexe caprate de nickel

La structure proposée pour le complexe caprate de nickel est présentée dans la figure (III.10).

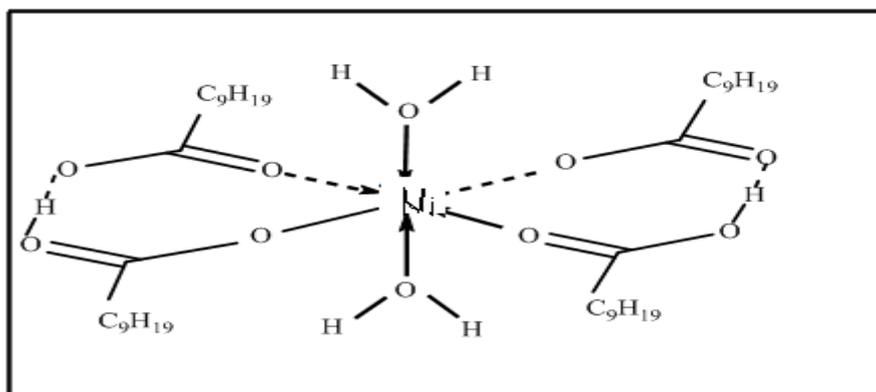


Figure III.17: La structure du complexe caprate de nickel

III .3.4.3. Spectroscopie infrarouge

La donnée spectrale de ligand (acide caprique) montre les bandes situées dans les régions de 3420, 1710, 1384 et 1580 cm^{-1} des groupements O-H, C=O, C-O symétrique et C-O asymétrique successivement. Ces bandes sont décalées pour les faibles fréquences avec un décalage 2 à 60 cm^{-1} , quand ce ligand forme un complexe avec les ions Ni(II) (figure III.18).

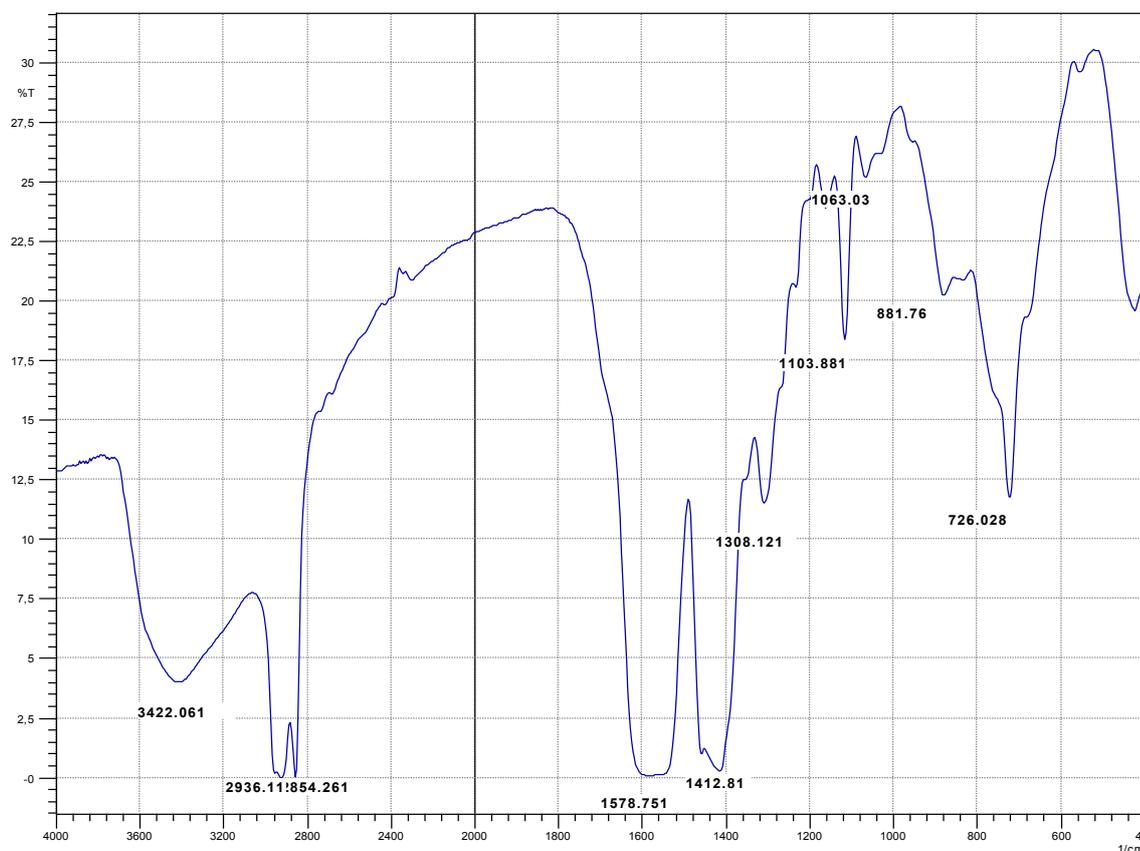


Figure III.18 : Spectre infrarouge du complexe caprate de nickel.

La bande observée vers 3422 cm^{-1} peut enfin être attribuée aux vibrations d'élongation des molécules d'eau coordonnées au métal [74-80]. Les fortes vibrations aliphatiques C-H sont observées à 2936 et 2854 cm^{-1} (figure III.18). Les absorptions dans la gamme de 1550-1580 cm^{-1} et 1350-1420 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation du groupement(C-O)asymétriques et symétriques dans ce complexe qui confirme la participation du groupe carboxylate dans la coordination du métal.

Une nouvelle bande est apparue à 726 cm^{-1} sur le spectre de ce complexe qui disparaît dans le spectre du ligand (spectre de l'acide caprique) qui indique la formation de la liaison (Ni -O) [80-100]. Certains des résultats de l'analyse du spectre infrarouge sont présentés dans le tableau III.9

Tableau III.9 : Caractérisation de l'infrarouge de complexe du nickel caprate .

	$\nu(\text{O-H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$	$\nu(\text{Ni-O})$
Caprate de nickel	3422	1578	1412	726

III .3.4.4. Microanalyse (EDX) du complexe caprate de nickel

La figure (III.19) représente la composition élémentaire du complexe caprate de nickel .

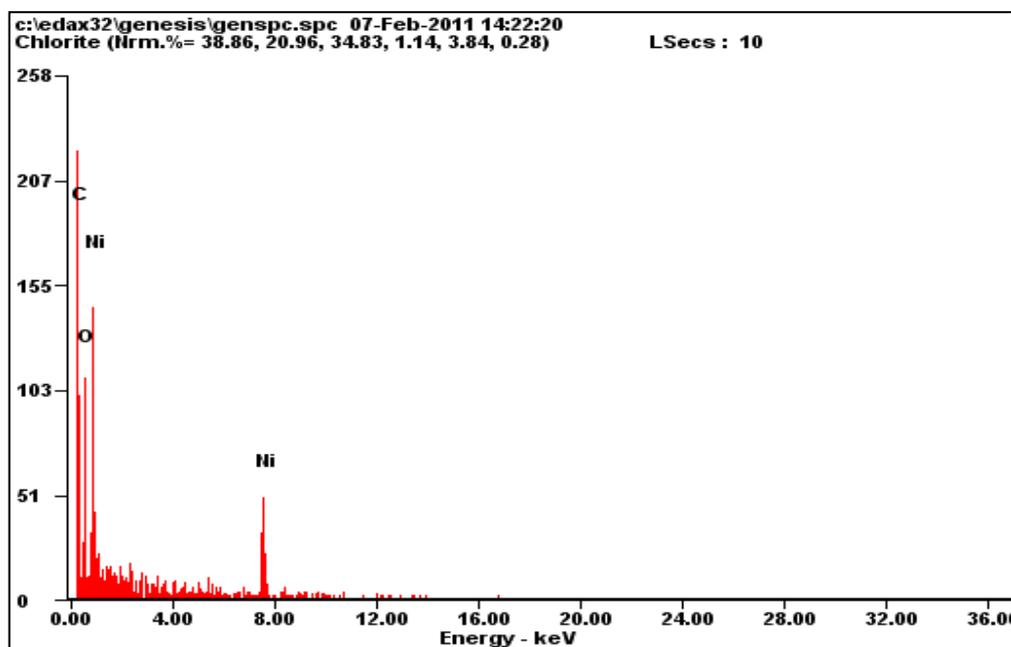


Figure III.19 : Microanalyse (EDX) du complexe caprate de nickel

Les résultats sont obtenus du complexe caprate de nickel représenté dans le tableau III.10.

Tableau III. 10: Micro analyse du complexe caprate de nickel à 25°C

Compositions	C K	O K	Ni K
Poids massique (Wt%)	47.7	10.77	35.33
Poids atomique (At%)	80.15	11.19	07.53

III .3.4.5. Diffraction des rayons X (XRD)

Le diffractogramme sur poudre des complexes obtenus à été réalisé dans le but de déterminer les informations structurales du matériau polycristallin.

Les diffractogrammes enregistrés des complexes étudiés montrent des pics pointus et bien définis indiquent la nature cristalline de ce composé (Figure III.20).

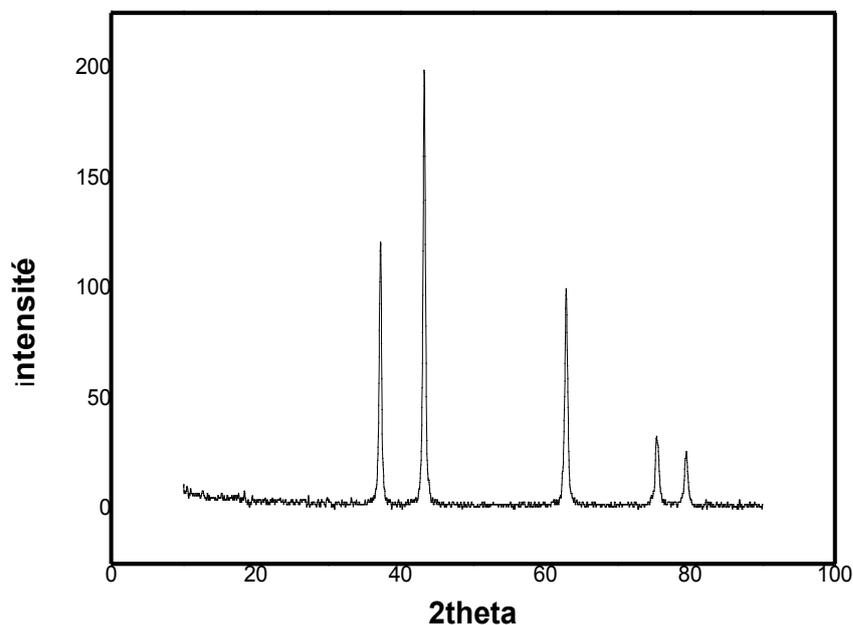


Figure III.20 : Diffractogramme du complexe caprate de nickel

Les paramètres de ce complexe sont contenus dans le tableau III.11.

Tableau III.11: Les données de la structure du complexe caprate de nickel

Paramètre de la maille	Système cristallographique	Groupe spatial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha(^{\circ})=\gamma(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\lambda(\text{Å}^{\circ})$
Complexe caprate de nickel	Monoclinique	P2 ₁ /c	11	5.3	11.2	90	104	1.54

Le complexe se cristallise dans le système monoclinique, avec un groupe d'espace P2₁/c [127,128].

III .3.4.6. Analyse thermique (T.G – A.T.D)

Les résultats de l'étude thermogravimétrique du complexe caprate de nickel sont représentés par la figure (III.21).

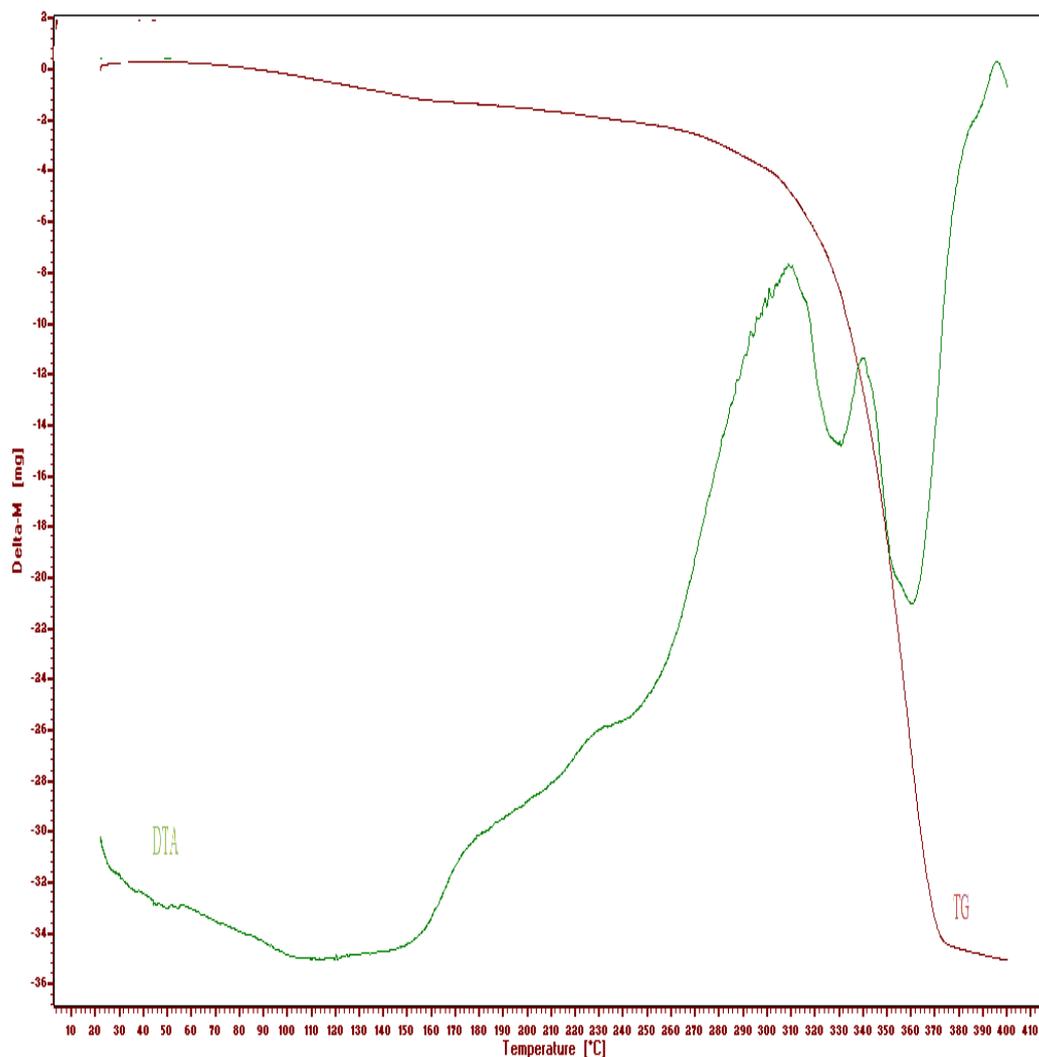


Figure. III.21 : Courbes ATD-TG du complexe caprate de nickel.

Une première partie comprise entre 25 et 200 °C, représente une perte de poids de 4% à environ 170 °C peut correspond au départ de deux molécules d'eau [127] directement liées au métal suivie une deuxième perte de poids de 72% à partir 370°C correspondant à la disparition de quatre molécules de ligand. La dernière perte de poids de 28% confirmé par un pic endothermique à 380°C correspond probablement à la formation d'oxyde de nickel.

Après la dégradation thermique des complexes, le nickel est un métal qui peut se trouver sous la forme d'oxyde de nickel [127-131]. La bibliographie [95] a montré que le produit de décomposition final pouvait être des oxydes de type NiO. Afin de confirmer l'hypothèse de la formation d'oxyde de nickel, nous avons réalisé une étude radio-cristallographique sur le produit finale d'oxyde de nickel (figure III.22).

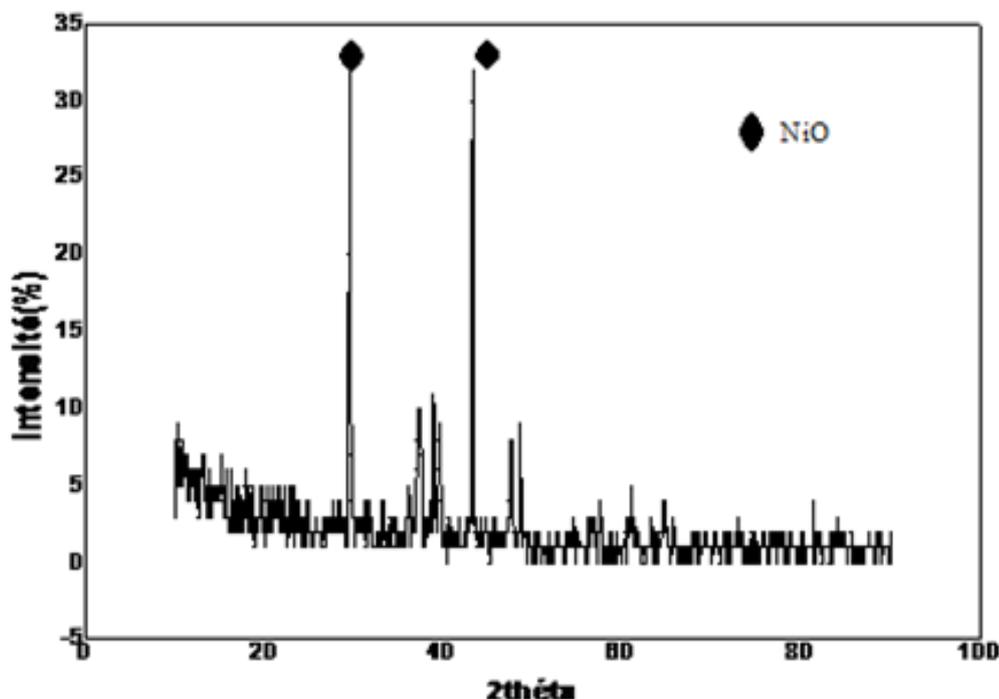


Figure III.22: Diffractogramme d'oxyde nickel (NiO)

Le diffractogramme représenté par la figure(III.22) montre la présence de la formation d'oxyde de nickel de type NiO. Les résultats issus de la fiche ASTM (001-1239) sont en faveur de présence d'oxyde de nickel de type (NiO).

Les résultats issus de l'analyse par DRX sont en accord avec ceux publiés par les références [76,80-91], qui ont mis en évidence la formation d'oxyde de nickel de type NiO lors de la dégradation thermique du complexe Ni(II) pyrazoledicarboxylate et les ligands base de schiff.

III .3.5 Caractérisation du complexe mixte nickel (II)- cobalt(II) avec l'acide caprique

III .3.5.1. Caractéristiques du complexe obtenu

- Le complexe mixte de métal divalent cobalt (II) et de nickel (II) en milieu sulfate dans la température 25°C à été préparé par voie extractive dans le chloroforme avec des rapports équimolaires en métal et en ligand.
- La pureté du produit obtenu a été contrôlée par CCM (chromatographie sur couche mince). L'éluant utilisé dans ce cas, est un mélange de l'éluant éthanol /heptane. La plaque CCM montre deux taches d'un facteur de rétention (Rf).
- On mesure de la conductivité molaire de ce complexe dans la solution diméthyl formamide (DFM) de concentration 10^{-3} M à l'aide de conductimètre. Le tableau (III.12) représente les caractéristiques de ce composé.

Tableau III.12 : Les caractéristiques obtenues du complexe mixte nickel(II)- cobalt (II) avec l'acide caprique

Complexe	Aspect	Point de fusion (°C)	Conductivité (S. cm ² .mol ⁻¹)	Facteur de rétention Rf
Complexe mixte	solide	192	9.40	0.625

La valeur de la conductivité molaire ce qui indique que le complexe non électrolyte dans la solution diméthylformamide (DMF) [75-100].

III.3.5.2 Spectroscopie électronique

Le spectre d'absorption électronique du complexe mixte de Ni(II) -Co(II) est représenté un deux bandes dans la gamme 480-710 nm (figure III.23) et épaulement situé à 850nm. La première bande avec une transition (${}^4T_{1g}(4F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(4P)$) observée dans la région 490-510nm pour les ions Co (II) en faveur d'entourage octaédrique.

La deuxième bande située dans la région 690nm -700nm est affectée à la transition (${}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$) d'ion nickel en faveur d'un entourage octaédrique [96-100].

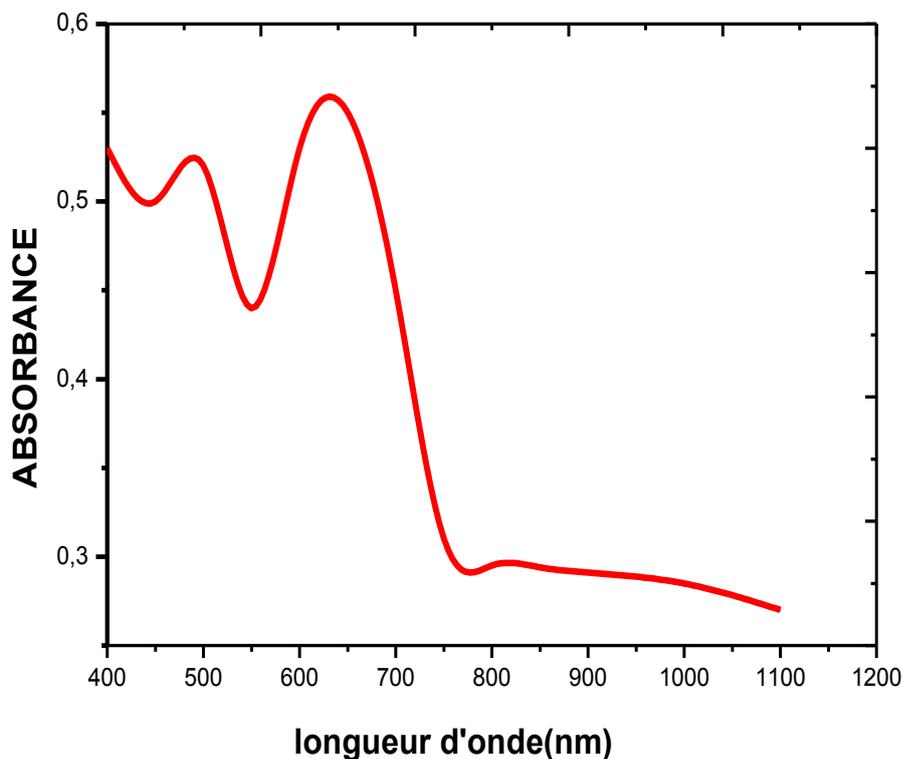


Figure III.23 : Spectre électronique du complexe mixte nickel(II) - Cobalt (II) avec l'acide caprique.

La structure proposée pour le complexe mixte nickel(II)- cobalt(II) est présentée dans la figure (III.24).

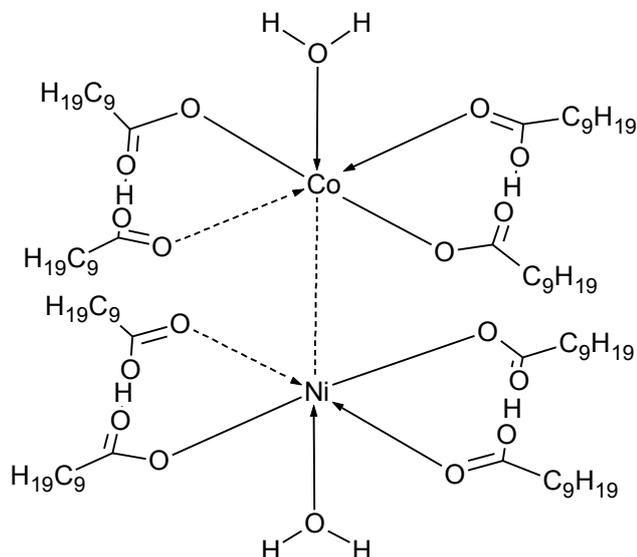


Figure III.24: La structure du complexe mixte Ni(II)-Co(II) avec l'acide caprique

Le même type du complexe a été déjà observé lors de l'étude de la synthèse en solution au cours de la co-extraction du cobalt(II)- nickel (II) en milieu chlorure par l'acide caprique dans le benzène [122]. Le même auteur a évoqué la géométrie octaédrique pour le complexe mixte.

III.3.5.3 Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe mixte Ni(II)-Co(II) (figure III .25) présente une bande observée vers 3422cm^{-1} peut enfin être attribuées aux vibrations d'élongation des molécules d'eau coordonnées au métal [80-90]. Les fortes vibrations aliphatiques C-H sont observées à 2926 et 2836cm^{-1} .

Les absorptions dans la gamme de $1550\text{-}1590\text{cm}^{-1}$ et $1350\text{-}1420\text{cm}^{-1}$ correspondant à la vibration d'élongation du groupement(C-O) asymétriques et symétriques dans ce complexe mixte qui confirme la participation du groupe carboxylate dans la coordination du métal [90-110]. Une bande très faible vibration de la liaison (M-O) de ce complexe est observée dans la gamme $500\text{-}800\text{cm}^{-1}$.

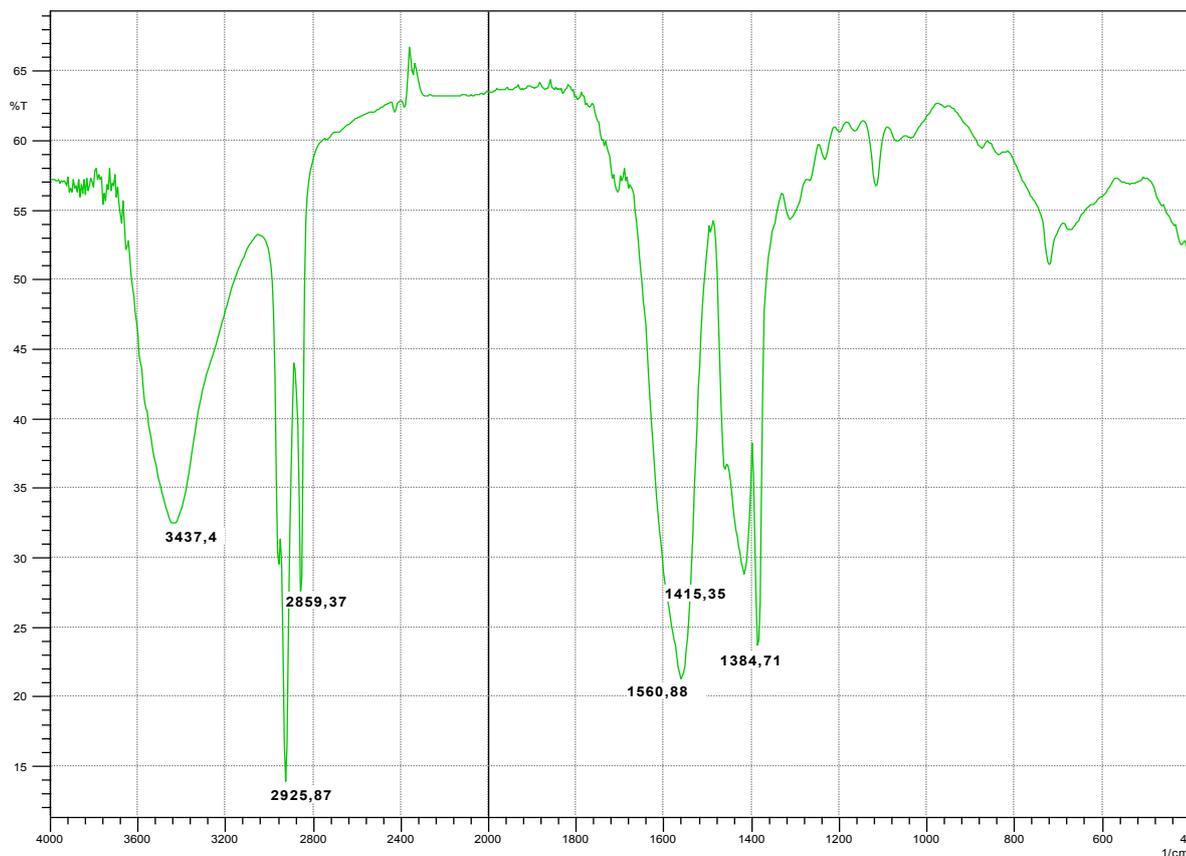


Figure III.25 : Spectre infrarouge de complexe mixte nickel(II)- cobalt avec l'acide caprique.

Le tableau (III.13) représente la caractérisation de l'infrarouge de ce composé.

Tableau III.13 Caractérisation de l'infrarouge du complexe mixte nickel(II) - cobalt(II) avec l'acide caprique

Complexe	$\nu(\text{O-H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$	$\Delta \nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{M-O})$
Co-Ni / Acide caprique	3487	1580	1416	164	720

III .3.5.4. Microanalyse du complexe mixte nickel(II) -cobalt(II) avec l'acide caprique

La figure (III.26) représente la composition élémentaire du complexe mixte Ni(II) –Co(II)

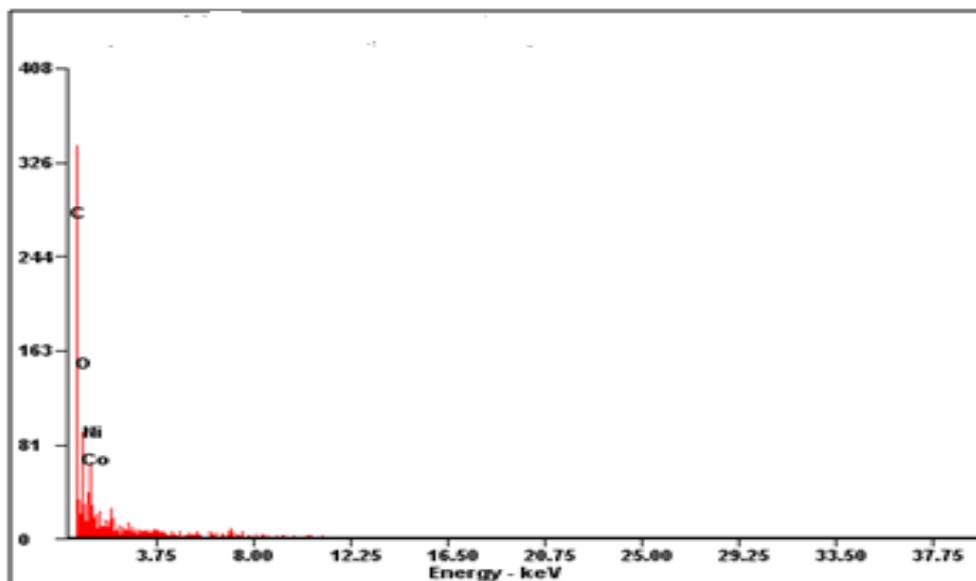


Figure III.26 : Microanalyse (EDX) du complexe mixte nickel(II) - cobalt(II) avec L'acide caprique

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.14.

Tableau III.14: Microanalyse du complexe mixte nickel(II)- cobalt(II) avec l'acide caprique à 25 ° C.

Compositions	C K	O K	Ni K	Co K
Poids massique (Wt%)	52.31	14.12	9.67	11.41
Poids atomique (At%)	61.35	10.25	7.65	14.61

III .3.5.5. Analyse thermique (T.G – A.T.D)

La figure (III.27) montre la dégradation thermique du complexe mixte du nickel(II)- cobalt(II).

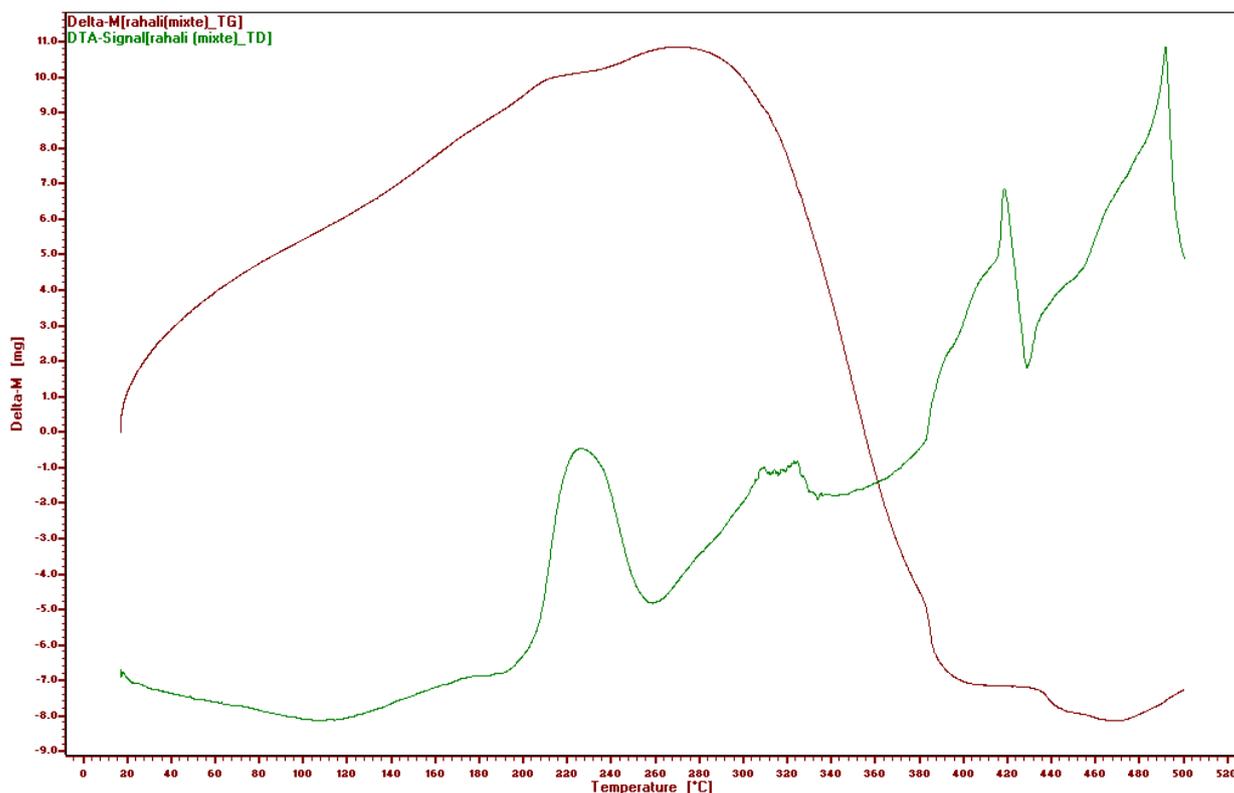


Figure.III.26 : Courbes ATD-TG du complexe mixte nickel(II)- cobalt (II) avec l'acide caprique.

La perte de poids de 12% correspond un grand pic exothermique environ à 220 °C qui correspond au départ des molécules d'eau. La deuxième perte de poids de 84% entre 250°C et 400°C correspond à la disparition des huit molécules du ligand. La perte de poids de 16% est corroborée de la formation des oxydes correspondant à des pics endothermiques à 420°C et 490 °C [97-115]. On note que la perte de poids théorique d'oxyde NiCo_2O_4 est analogue à la perte de poids observée sur la courbe ATD –TG (III.27). Le même type l'oxyde mixte NiCo_2O_4 a été déjà évoqué lors de préparation de cet oxyde par la voie co-précipitation à partir des oxyde de cobalt Co_3O_4 et de nickel NiO [132]. Le même auteur [132] a signalé que l'oxyde mixte NiCo_2O_4 à une structure spinelle déformé et a été préparé par l'insertion des ions Ni^{2+} dans les sites octaédriques dans la structure spinelle Co_3O_4 .

Conclusion générale

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique.

L'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide caprique dans le chloroforme a été étudiée en fonction des paramètres suivants :

Concentration de l'acide caprique : l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration de l'acide caprique.

Le pH de la phase aqueuse : le rendement d'extraction augmente avec l'augmentation du pH de la phase aqueuse.

La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes.

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type :

$\text{CuL}_2(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}_2(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiL}_2(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les équilibres d'extraction peuvent être écrits comme suit :



Selon les valeurs des constantes d'extraction, l'efficacité de l'extraction des métaux suit l'ordre décroissant suivant :



L'étude par spectroscopie électronique a montré que les complexes obtenus pour les trois métaux présentent une géométrie octaédrique.

L'étude par spectroscopie infrarouge a confirmé la présence d'une coordination bidentée et a montré l'apparition de nouvelle bande qui correspond à la formation de la liaison M-O.

Le comportement thermique des complexes a été étudié par thermogravimétrie (TG) et l'analyse thermique différentielle (DTA). Les produits de décompositions finales sont des oxydes CuO et Cu₂O pour le complexe du cuivre, NiO pour le complexe du nickel, Co₃O₄ pour le complexe de cobalt et enfin NiCo₂O₄ pour le complexe mixte.

Comme des perspectives, les résultats obtenus permettent de dégager des nouvelles visant la synthèse des complexes et des oxydes mixtes avec d'autres métaux et d'autres ligands.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Cote, Extraction liquide-liquide, technique l'ingenieur, 2760 , 1998.
- [2] V.C srivastava,I.D.Mall ;I.M.Mishra, J.Hazard.Mater,134 ,257-267,2006.
- [3] K. Weiszcycka,A.Wojciechowska,M.Krupa, purf.technol ,142,129-136.2015.
- [4] K.Ait.Hami, Magister en chimie ,Université d'Oran,Alger ,2012.
- [5] I.MarzoukTrifi, , Doctorat en chimie, Université de TunisEl- Manar, Tunisie,2012 .
- [6] D .Barkat,Thèse Doctorat d'état , U .S.T.M.B,Oran ,Algérie ,2001 .
- [7] A.B.Idrissi , Thèse Doctorat en Sciences des Agroressources ,Université Toulouse, France,2006.
- [8] M.A. Buch, Thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris 6, 2001.
- [9] Y. Marcus et A. S. Kertes, 'Ion Exchange and Solvent Extraction of Metals Complexes ', WilleyInter Science, New York (1999).
- [10] J.Rydberg,C.Musikas,G.R.Choppin,Principales and practices of solvent extraction , M. Dekker,Int,1992.
- [11] F.Ghebgoub, Doctorat en sciences, Université Biskra, Algérie, 2012.
- [12] A.Aidi, Doctorat en sciences, Université Biskra, Algérie,2012.
- [13] Y. Marcus, The Properties of Solvents, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [14] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [15] T. Sato, K. Sato, M. Ito, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 1, 665-670, 1996.
- [16] E. Jääskeläinen, E. Paatero, Hydrometallurgy, 55, 181-200, 2000.
- [17]Y.Cui,J.Yang,G.Yang,G.Xia,Y.Nie , Hydrometallurgy,121-124,16-21,2012.
- [18]Y.A.El –Nadi,J.Rare,Earths,28,215-220,2010.
- [19]K.Rezaie,H.Nedjate,Hydrometallurgy,68,11-11-21,2003.

- [20] C. Parija, P.V.R. Bhaskara Sarma, *Hydrometallurgy*, 54, 195-204, 2000.
- [21] F.Ajel, These Doctorat, Université de Biskra, Algérie; 20013.
- [22] L.D. Redden, R.D. Groves, *Separation Science and Technology*, 3, 201-225, 1993.
- [23] C. Parija, B.R. Reddy, P.V.R. Bhaskara Sarma, *Hydrometallurgy*, 49, 255-261, 1998.
- [24] K. Tait Brian, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5, 799-809, 1992.
- [25] T.V. Healy, *Gmelin handbuch*, band 21 Teil D2 n°21, Springer Verlag Berlin, p.360, 1975.
- [26] W. Mickler, A. Reich, E. Uhleman, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, 415-420, 1996.
- [27] M.C. Ogwuegbu, N.C. Oforika, *Hydrometallurgy*, 34, 359-367, 1994.
- [28] K. Inoue, B. Yoshinari, O. Tetsuji, T. Makoto, D. Kunihiko, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 237-254, 1996.
- [29] D. Barkat, Z. Derriche, *Turk J Chem (Tubitak)*, 25, 381-389, 2001.
- [30] D. Barkat, Z. Derriche, A. Tayeb, *J.Soc.Tunisie*, 4, 100-106, 1998.
- [31] D. Barkat, M. Kameche, *Physics and Chemistry of Liquids*, 3, 289-293, 2007.
- [32] D. Barkat, M. Kameche, A. Tayeb, T. Ben abdellah, Z. Derriche, *Physics and Chemistry of Liquids*, 1, 53-61, 2004.
- [33] Y. Boukraa, D. Barkat, T. Ben abdellah, A. Tayeb, M. Kameche, *Physics and Chemistry of Liquids*, 6, 693-700, 2006.
- [34] I. Van de Voorde, L. Pinoy, E. Courtijn, F. Verpoort, *Hydrometallurgy*, 78, 92-106, 2005.

- [35] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, 10, 187-204, 1993.
- [36] E. Jääskeläinen, E. Paatero, *Hydrometallurgy*, 55, 181-200, 2000.
- [37] S. Przeszlakowski, H. Wydra, *Hydrometallurgy*, 8, 49-64, 1992.
- [38] T. Wang, Y. Nagaosa, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 273-290, 2003.
- [39] B. Yao, N. Yukio, S. Masatada, N. Akihiko, H. Kiyoshi, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5, 849-870, 1996.
- [40] D.B. Dreisinger, W.C. Charles, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 317-344, 1986.
- [41] I. Komasa, T. Otake, I. Hattori, *J. Chem. Eng. Japan*, 5, 384-388, 1983.
- [42] G.P. Giganov, V.F. Travkin, A.A. Pushkov, V.V. Yakshin, V.V. Kravchenko, S.B. Kotukhov, V.P. Lanin, M.V. Loseva, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 3, 228-230, 1988.
- [43] M.S. EL-SHahawi, *Anal. Sci.*, 7, 443, 1991.
- [44] A. Mellah, D. Benachour, *Chemical Engineering and Processing*, 45, 684-690, 2006.
- [45] M. Morters, H.J. Bart, *J. Chem. Eng. Data*, 1, 82-85, 2000.
- [46] H.J. Bart, R. Marr, J. Scheks, M. Koncar, *Hydrometallurgy*, 31, 13-28, 1992.
- [47] M.B. Morais, M.J. Slater, E.C. Biscaia Junior, *Hydrometallurgy*, 2, 117-126, 2002.
- [48] I. Van de Voorde, L. Pinoy, E. Courtijn, F. Verpoort, *Hydrometallurgy*, 78, 92-106, 2005.
- [49] P. Kuipa, A.M. Hughes, *Separation Science and Technology*, 5, 1135-1152, 2002.
- [50] J.R. Ferraro, D.F. Peppard, *Nucl. Sci. Eng.*, 16, 389, 1963.
- [51] H. Yamada, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1501-1504, 1976.
- [52] Melanie M. Huff et Emmanuel O. Otu, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 22(4), 695-712, 2004.
- [53] M. Tanaka, T. Niinomi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, p.p 431-437, 1985.

- [54] N. E. El-Hefny, J. A. Daoud, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 25(6), 831-843, 2007.
- [55] Z. Shiri-Yekta, A.A. Zamani, M.R. Yaftian, *Separation and Purification Technology*, 66, 98-103, 2009.
- [56] D. white, N. Laing, H. Miller, S. Coles, P.A. Tasker. *Chim, Acte*, 20, 141-145, 1997.
- [57] M. D. Sabti, *Eng. Tech*, 26(5), 496-500, 2008.
- [58] O. Fatibello-filho, J. C. Trofino et E. F. A. Neves, *Analytical Letters*, 19(17-18), 1705 - 1712, 1986.
- [59] A. Bartecki, W .Apostoluk, J. *Inorg. Nucl. Chem*, 40, p.p 109-116, 1978.
- [60] K. A. Mapari, K.V. Mangaonkar, *Chem Tech Research* 3(2), 636-641, 2011.
- [61] E. M. Abd Alla , M. I. Abdel-Hamid, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 62, 769.780, 2000.
- [62] M. A. M. Al-Gurashi, A. A. B. El-Ahmadi, S. M. A. Katib and K. M. Abd El-Salaam; *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 41,859-870, 1994.
- [63] Yoshie Inomata*, Madoka Ando, F. Scott Howell, *Journal of Molecular Structure* 616 ,201–212, 2002.
- [64] W. Ferenc, A. Walków-Dziewulska et J. Sarzy .Ski , *J. Serb. Chem. Soc.* 70 (8–9) 1075–1088 , 2005 .
- [65] A.abdella,A.Said,*journal .Termochimica.acta*,266-277,2003.
- [66] D.M. Epstein, S. Choudhary, M.R. Churchill, K.M. Keil, A.V. Eliseev, et J.R. Morrow, *Inorg. Chem*, 40(7), 1591–1596, 2001.
- [67] P .Rabindra Reddy, M .Radhika et P . Manjula; *J. Chem. Sci.*, 117(. 3), 239–246 ,2005,
- [68] B.K.Rai, Vineeta Singh, Puja Sinha, S. N. VidyarthiShashi Bhushan Sahi, Ashok pandey et Amit,*J. orient .chem*.30, 1411-1415 ;2014 .
- [69] Sunil S. Patil, Ganesh A. Thakur et Vishwanath R. Patil., *Acta Poloniae Pharmaceutican Drug Research*, 66 (3), 271-277, 2009.

- [70] A.Gherdouh,D.Barkat, j. taylor.francis,2016.
- [71] A.Bara, D.Barkat,j. indian,society section A,2015 .
- [72] R.Peranam,B.Kalva,Y.P.Reddy, H.sharma,Anal.chem.let.,6,1-12,2016.
- [73] A.Gherdouh,D.Barkat,j.Therm . Catal,6(2), 2015.
- [74] J. Lynch, Analyse physico-Chimique des catalyseurs Industriels : Manuel pratique de Caractérisation, p133-136, Cambridge, (2001).
- [75] J. M. Dorlot, J. P. Bailon, J. Masounave. Des matériaux. Editions de l'école polytechnique de montréal (1992).
- [76] M. A. Mohamed .Kinetic and thermodynamic study of the non – isothermal decompositions of cobalt malonate dihydrate and of cobalt hydrogen malonate dihydrate, *Thermochimica Acta*, 346, pp 91 – 103, 2000.
- [77] A. Kriza, C. Spinu, A .cta Chim. Slov, 47, 1796-185, 2000.
- [78] H. Olmez, F. Arslan, H. Icbudak, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76, 793–800, 2006.
- [79] A. Ghames, thèse de magister, U.F.A.Setif, Algérie, 2004.
- [80] Kurdekar GS, Sathisha MP, Budagumpi S, Kulkarni NV, Revankar VK, et al. Synthesis, characterization, antibiogram and DNA binding studies of novel Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes of Schiff base ligands with quinoline core. *Med Chem Resdoi* 20: 421-429. ,2011.
- [81] G.Kumar, A.Kumar, Shishodia N, Garg YP, Yadav BP ,Synthesis,.Spectral Characterization and Antimicrobial Evaluation of Schiff Base Cu(II), Ni(II) and Co(II) Novel Macrocyclic Complexes. *Journal of Chemistry* 8: 1872-1880,2011.
- [82] J.M. Rueff, N. Masciocchi, P. Rabu, A. Sironi, A. Skoulios, Synthesis, structure and magnetism ofhomologous series of polycrystalline cobalt alkane mono- and dicarboxylate soaps, *Chemistry- A European Journal*, 8, 1813-1820, 2002.

[83] M. Geraghty, M. McCann; M. Devereux, V. McKee, Syntheses and anti-Candida activity of cobalt(II) complexes of octanedioic acid and nonanedioic acid, *Inorganica Chimica Acta*, 293, 160-166, 1999.

[84] M. McCann, , M. T. Casey, M. Devereux, M. Curran, G. Ferguson, Syntheses, X-ray structures and catalytic activities of the manganese(II) butanedioic acid complexes, *Polyhedron*, 16, 2547-2552, 1997.

[85] M. Geraghty . Mc.Cann, M. T. Casey, M. Devereux, M. Curran, V. McKee, J. McCrea, Synthesis and catalytic activity of manganese(II) complexes of pentanedioic acid, *Inorganica Chimica Acta*, 277, 257-262, 1998.

[86] M. McCann, M. T. Casey, M. Devereux, M. Curran, V. McKee, Manganese(II) complexes of hexanedioic and heptanedioic acids, *Polyhedron*, 16, 2741-2748, 1997.

[87] M. McCann, J. F. Cronin, M. Devereux, G. Ferguson, Copper(II) complexes of heptanedioic acid and octanedioic acid, *Polyhedron*, 14, 2379-2387, 1995.

[88] M. Devereux, M. McCann, J. F. Cronin, G. Ferguson, V. McKee, Binuclear and polymeric copper(II) dicarboxylate complexe, *Polyhedron*, 18, 2141-2148, 1999.

[89] M. Devereux, M. McCann, J. F. Cronin, C. Cardin, A. Tood, Synthesis, X-ray crystal structure and reactivity of the polymeric copper(II) dicarboxylic acid complex, *Polyhedron*, 15, 785-791, 1996.

[90] E.G. Palacios, G. Juarez-Lopez, A.J. Monhemius, Infrared spectroscopy of metal carboxylates II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solution, *Hydrometallurgy*, 72, 139-148, 2004.

[91] T.Premkumar, S. Govindarajan ,Divalent transition metal complexes of 3,5-pyrazoledicarboxylate *J Therm Anal Cal* 84: 395-399,2006.

[92] J. Marck, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 4ème edition, 1991.

- [93] J.L. Chermant « caractérisation des poudres et des céramiques » forceram . Hermés264, 1992.
- [94] S.Saitzek, thèse doctorat de L'université de Toulon – Var ,2003.
- [95] J.P. Eberhat, Analyse structurale et chimique des matériaux - Paris.Dunod.1997.
- [96] P.Sova, D.Ondrusova, E.Jona, SC.Mojumdar , S.Lalíkova, et al. Chimie, International Edition 44: 6067,2005.
- [97] V. Rigin Simultaneous atomic fluorescence spectrometric determination of traces of iron, cobalt and nickel after conversion to their carbonyls and gasphase atomization by microwave-induced plasma. Anal Chim Acta 283: 895- 901,1993.
- [98] Sandra SK, Blaga CR, Aleksandra K, J.Thermal behaviour of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II) and Pd(II) complexes with isatin- β -thiosemicarbazone. J Therm Anal Cal 90: 525-531(2007).
- [99] E. Ingier-Stocka et A. Grabowska, Thermal analysis of cobalt(II) salts with some carboxylic acids, Journal of Thermal Analysis, 54, 115-123, 1998.
- [100] E. Rocca et J. Steinmetz, Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium, Corrosion Science, 43, 891-902, 2001.
- [101] B. Müller, I. Förster et W. Kläger, Corrosion inhibition of zinc pigments in aqueous alkaline media by polymers, Progress in Organic Coatings, 31, 229-233, 1997.
- [102] S. Abe, T. Sone, K. Fujii and M. Endo, Analytica Chimica Acta, 274(1), **141-146**, 1993.
- [103] Z. Cimerman, N.Galic, B. Bosner, Anal. Chim. Acta, 145,153, 1997.
- [104] D.J. White, N. Laing, H . Miller, S. Parson, S. Coles, P.A. Tasker, Chem. Commun, 2077, 1999.

- [105] Z. H. Chohan, *Metal-Based Drugs*, 6(2),75-80,1999.
- [106] L. V. Ababei, A. Kariza, C. Andronescu, A. M. Musuc, *J. Serb. Chem. Soc*,76,8, 1103-1115, 2011.
- [107] W. Al Zoubi, F. Kandil, M. K. Chebani, *Arabian Journal of Chemistry*, 06, 23, 2011.
- [108] C.I. Sainz-Diaz, H. Klocker, R. Marr, H. Bart, *Hydrometallurgy*, 42, 1-11, 1996.
- [109] David R. Lide, Editor-in-Chief, *Handbook of Physics and Chemistry*, 83rd Edition 2002-2003, CRC Press,U.S.A., 2003.
- [110] L. Meites, McGraw-Hill Book Company, *Handbook of analytical chemistry*, 1963.
- [111] G. Webster, Combination azelaic acid therapy for acne vulgaris, *Journal of the american academy of dermatology*, 43 (2), 47-50, 2000.
- [112] Azelaic acid cream in the treatment of acne vulgaris, *Journal of the european academy of dermatology and venereology*, 16 (2), 178-179, 2002.
- [113] A. Gupta, Azelaic acid : an update, *Journal of the american academy of dermatology*, 2005.
- [114] A. K. Rai et G. K. Parashar, Thermogravimetric analysis of some higher carboxylate derivatives of chromium(III), *Thermochimica Acta*, 29, 175-179, 1999.
- [115] V. Beucler-Bour, Etude d'une famille d'inhibiteurs organiques de la corrosion de l'acier, Thèse d'Université, Université de Nancy, Octobre 1993.
- [116] A. Mohamed, Andrew K. Galwey et Samih A. Halawy, Kinetic and thermodynamic studies of the non-isothermal decompositions of nickel malonate dihydrate and nickel hydrogen malonate dihydrate, *Thermochimica Acta*, 323, 27-36, 1998.
- [117] Henry A. Ellis, Kinetics and reaction mechanism for the thermal decomposition of some even chain lead(II) carboxylates, *Thermochimica Acta*, 47, 261-270, 1981.

[118] C. Rapin, Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre, Thèse d'Université, Université de Nancy, 1994.

[119] L. A. Sin'kova, Some characteristics of flotation extraction of cadmium ion collected with aliphatic acid potassium soaps, *Kolloidnyi Zhurnal*, 54, 119-122, 1992.

[120] P. Sancio, I. H. Harding et D. E. Mainwaring, The removal of chromium, nickel, and zinc from electroplating wastewater by adsorbing colloid flotation with a sodium dodecylsulfate/dodecanoic acid mixture, *Separation Science and Technology*, 27, 375-388, 1992.

[121] Shang-Da Huang, Holly Ho, Yunn-Ming Li, Cheng-Shiun Lin, Adsorbing colloid flotation of heavy metal ions from aqueous solutions at large ionic strength, *Environmental Science and Technology*, 29, 1802-1807, 1995.

[122] N. Nakasuka, T. Ito et M. Anaka, Formation of mixed metal in the extraction of cobalt and nickel with capric acid in benzene, *J. chemical society in japan*, 553-556, 1981.

[123] A. P. Oliveira et M. L. Torem, The influence of some metallic cations on deinking flotation, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 110, 75-85, 1996.

[124] M. Rutland et R. J. Pugh, Calcium soaps in flotation deinking ; fundamental studies using surface force and coagulation techniques, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 125, 33-46, 1997.

[125] S. J. Choi et K. H. Kim, The improvement of the removal efficiency of foam flotation by the synergistic effect of mixed surfactant solutions, *Environmental Technology*, 19, 1151-1156, 1998.

[126] Junbin Yao et Junxiu Dong, Evaluation of sodium stearate as a synergist for arylamine antioxidants in synthetic lubricants, *Thermochimica Acta*, 262, 157-163, 1995.

[127] A.G. Murillo, thèse de l'université Claude Bernard Lyon I. 2002.

[128] Première école Marocaine de cristallographie EMC1, cours et travaux pratiques, Université Cadi Ayyad, Marrakech. 2002.

[129] Powder Diffraction File PDF data base sets. JCPDS, International Center for Diffraction Data. Swathmore, P.A., U.S.A. 1994.

[130] D. Dunitz, Origins Life and Evolution of the Biosphere 27, 421.1997.

[131] S.F.A. Kettle, physico-chimie inorganique.Ed.DeBoek 1999.

[132] Tae Hwan Lim,Sung JuneCho, Hee Sung Yong , M.H.Englhand, DoHei Kin, journal of applied catalysis A: General, 505: 62-69, 2015.

publications

Extractible Synthesis and Characterization of Cu (II) Complex with Capric Acid

Rehali H* and Barkat D

Faculty of Science and Engineering Sciences, Department of Industrial Chemistry, University of Biskra, Biskra, BP 145, Algeria

Abstract

The Copper atom in capric acid copper (II) monomeric complex, having formula of the type $[M(HL)_2L_2] \cdot nH_2O$ ($M : Cu(II) n=2$), (HL : capric acid) has been prepared and characterized by physico-chemical studies. The complex has been characterized with the help of elemental analysis, conductance measurements, Electronic spectral (UV-Visible) data suggest that the octahedral environment around the central metal ion. Fourier transform infrared spectrophotometer spectra (IR) confirm the presence of monodentate carboxylate anion ($\Delta\nu = \nu_{asy}COO - \nu_{sym}COO$) $> 230\text{ cm}^{-1}$ in the complex. The thermal behavior of complex was studied by thermogravimetry (DTG), differential thermal analysis (DTA). The final decomposition products namely Cu_2O .

Keywords: Capric acid; Metal (II) complexes; IR spectra; UV-VIS spectroscopy; Thermal decomposition

Introduction

Liquid-liquid extraction is one of the most useful techniques for selective removal and recovery of metal ions from aqueous solutions, applied in purification processes in numerous chemical and metallurgical industries. Carboxylic acids have been studied as extractants for numerous metals and have been shown to exhibit good extraction and separation efficiency. Decanoic acid, or capric acid, is a saturated fatty acid. Its formula is $CH_3(CH_2)_8COOH$. Along with capric acid, these total 15% in goat milk fat. Copper, nickel and Cobalt are metals which appear together in real samples, both natural and artificial. However, in excess of these ions in the human body can cause serious harm to health. These metals are significant for environmental surveillance, food control, occupational medicine, toxicology, and hygiene [1]. The carboxylate complex of the higher fatty acids with the metal ions have many applications in different industrial spheres such as driers in paints and inks, the components of lubricating greases, stabilizers of plastics, catalysts, the additives at fuel, as well as the corrosion preventive materials, promoters of rubber-steel cord adhesion [2], etc. Therefore metal carboxylate have promising applications depending upon the metal used to make the complex. The synthesis and characterization of complex copper (II) with capric acid is reported here in.

Experimental

Reagents

Capric acid (98%, Fluka) used as purchased.

Chloroform was pre-equilibrated with aqueous solution which did not contain copper (II).

The ionic strength of the aqueous medium was assumed to be unity ($[Na_2SO_4] = 0.33M$). The initial concentration of copper is 100 ppm.

Materials and measurements

Conductivity measurements were performed at $25 \pm 0.05^\circ C$ on a conduct meter (DDSD-308A) with an electrode. The cell constant was determined by use of KCl standard aqueous solution. The molar conductivity (Λ_m) of the complex was measured using $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol/dm}^{-3}$ solution in dimethyl fumarate (DMF). X-ray diffraction (XRD) was carried out on a Bruker SMART 1000 CCD area diffract meter. An

electron microscopy (MEB) coupled energy dispersive spectrometer microanalysis (EDX) is used in chemical composition was also performed. Electronic spectra of complex in chloroform ($CHCl_3$) obtained using a spectrophotometer UV-Visible (SHIMADZU UV VIS1240) in the range of 1200–300 nm. Fourier transform infrared spectrophotometer (SHIMADZU FTIR 8400) covering the range 4000–400 cm^{-1} of the ligands and their metal complex was measured using KBr discs. Thermogravimetry (TG 70/217) Thristor-Power supplyline thermal analyzer was used to record simultaneous (DTG and DTA) curves in a static air atmosphere, at a heating rate $10^\circ C/min^{-1}$ in the temperature range 0–500°C using platinum crucible.

Extraction and analytical procedures

An aqueous copper solution ($30\text{ ml}, 1.57 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$) was placed in a thermostated vessel at $25 \pm 0,05^\circ C$. To the solution, an equal volume of chloroform solutions containing 1×10^{-3} – $4 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ of capric acid. This time was sufficient since the equilibrium was reached rapidly. After equilibrium, both phases were allowed to stand for more than 20 min for a complete phase separation. The pH of the solution was adjusted to between 4 and 7, 5 by adding a few drops of $0.1\text{ mol.L}^{-1}\text{ NaOH}$.

The metal ion concentrations were determined in aqueous phase photo metrically at 810 nm using a Philips (UV-VIS SP6-36). The metal ion concentrations in the organic phase were calculated from the difference between the metal ion concentrations in the aqueous phase before and after extraction.

*Corresponding author: Rehali H, Faculty of Science and Engineering Sciences, Department of Industrial Chemistry, University of Biskra, Biskra, BP 145, Algeria, Tel: 033 54 31 60; E-mail: rahal.hanan@yahoo.fr

Received September 21, 2015; Accepted October 13, 2015; Published October 23, 2015

Citation: Rehali H, Barkat D (2015) Extractible Synthesis and Characterization of Cu (II) Complex with Capric Acid. J Nanomed Nanotechnol 6: 331. doi:10.4172/2157-7439.1000331

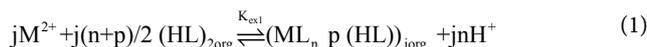
Copyright: © 2015 Rehali H, et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Result and Discussion

General treatment of extraction equilibrium of copper (II) with capric acid

Capric acid is known to exist as dimer in solvent of low polarity such as chloroform, alkanes (hexane, dichloromethane), toluene, benzene and carbon tetrachloride [3].

The extraction of the metal, by a dimerized capric acid (HL)₂, in chloroform can be represented by the general equation:



Where the subscripts org correspond to organic phases, and j; degree of polymerization of the complex;

M²⁺: Divalent metal

org: Organic phase

aq: Aqueous phase

(HL)₂: Capric acid extract ant in dimeric in solvent of low polarity;

n: Cationic charge;

p: Number of monomeric acid contained in the complex;

K_{ex1}: Extraction constant

The extraction constant can be written as the following expression

$$K_{ex1} = \frac{[(ML_n p (HL))_{org}][H^+]^n}{[M^{2+}]^j [(HL)_{2org}]^{j(n+p)/2}} \quad (2)$$

The distribution coefficient D of the metal between the organic and aqueous phases may be expressed as follows:

$$D = \frac{C_{M,org}}{C_{M,aq}} = \sum_j \sum_a j [ML_n HL p]_{org} / [Cu^{2+}] \cdot \alpha_M \quad (3)$$

$$= \sum_j \sum_p \left(j K_{ex} [M^{n+}]_{aq}^{(j-1)} \alpha_M^{-1} [(HL)_2]_{org}^{n+p/2} [H^+]^{-nj} \right) \quad (4)$$

Where M_{org}, M_{aq} are the total concentrations of the metal in the organic and aqueous phases, and the side reaction coefficient allowing for metal complication in the aqueous phase, respectively.

α_M: Separation factor metals

If only (ML_n(HL)_p)_j is responsible for the extraction system, equation (5) is derived from equation (4).

$$\log D = (j-1) \log [M^{n+}]_{aq} + \frac{n+p}{2} \log [(HL)_2]_{org} - nj \log [H^+] - \log \alpha_M + \log j + \log K_{ex} \quad (5)$$

Extraction of copper (II) with capric acid

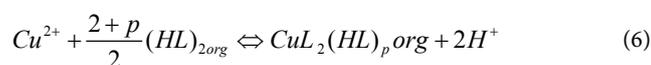
The stoichiometry of the extracted species was determined by analyzing the experimental data. The conventional slope analysis method was used. The experimental results are arranged according to equation (5).

The experimental results are arranged according to equation (5). Figure 1 shows the results Obtained for the extraction of copper (II) or Cu (II) with solutions of various capric acid concentrations. The degree of extraction of copper (II) increases with increase in pH and capric acid concentration. In the case of other non-polar solvents such as chloroform, extraction of copper (II) is low. This can be explained

by the existence of interactions between molecules that promote capric acid dimer formation in chloroform.

Comparing chloroform to other non-polar solvent, the extraction of copper (II) is significantly improved. This is due to the drive of the water molecules accompany complex extracted into the organic phase is less important in the chloroform. This result is in agreement with previously published work, during the extraction of copper (II) from sulfate medium with capric acid and tri-n-octylphosphine oxide in chloroform [4].

The plots of logarithm the distribution coefficient logD versus pH for various concentration of capric acid [HL] are straight lines with slope equal to two (n=2), This suggests full neutralization of copper(II) valiancy leading to release of two protons as given by equation (6). The data in Figure 1 also reveal no dependence of copper distribution upon the aqueous copper concentration, there by confirming the monomeric nature of the extracted complex (j=1, α_{Cu}=1).



Under the present experimental conditions the concentration of metal in organic phase is negligible compared to the concentration of extractant therefore concentration of dimer was calculated as [(HL)₂]=[HL]/2 According to equation (4), the number of capric acid molecules involved in the monomeric species can be determined from

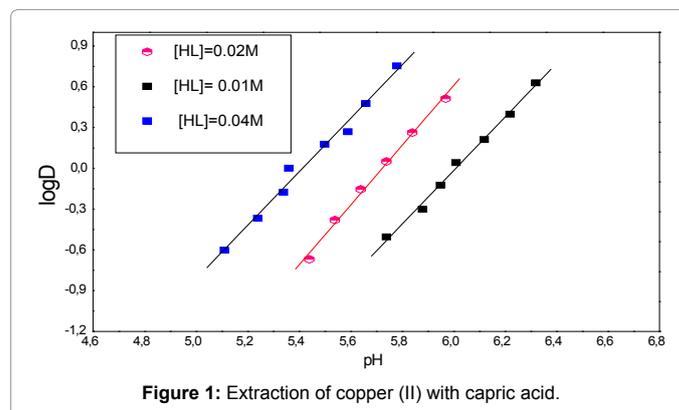


Figure 1: Extraction of copper (II) with capric acid.

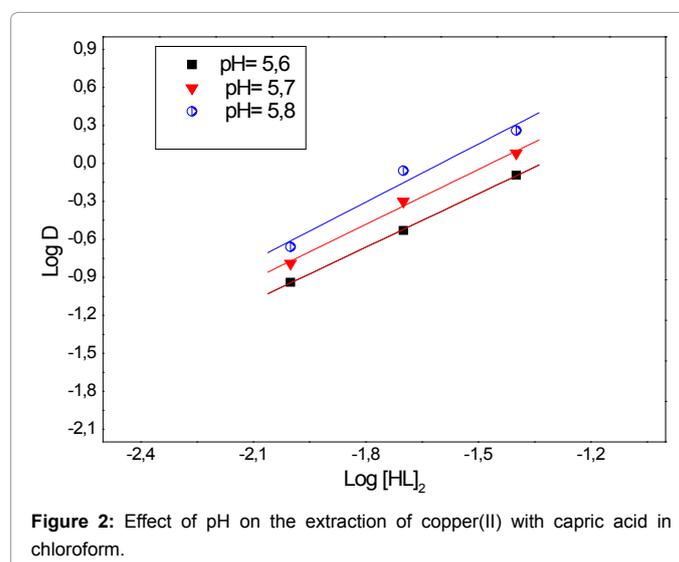


Figure 2: Effect of pH on the extraction of copper(II) with capric acid in chloroform.

the slope of the plots of (log D) against log[(HL)₂]_{org} at constant pH. The Plots of log D versus log [(HL)₂]_{org} at constant pH values were also linear with a slope of (2+p)/2=2, i.e., p = 2, as shown in Figure 2. This suggest that two molecule of dimeric capric acid take part on the extraction of one ion of copper. This means that only the complex CuL₂(HL)₂ is extracted into chloroform [4].

The same type of extracted species was reported for the extraction of copper (II) with cyclopentyl acetic acid and α-bromostearic acid [5] in benzene. The complex formed has a structure of in which particular places in the coordination sphere of copper ion are occupied in total by four molecules of the extractant. At the same time, two of them, as acid anions, form polarized covalence bonds, and the other two, as non dissociated molecules Coordinate bonds via the carbonyl oxygen atom (Figure 3).

The logarithmic value of K_{ex} of copper (II) can, therefore, be calculated for each experimental point (logK_{ex}= -7.06).

Preparation of the complex

Organic solution of copper (II) carboxylate was prepared by solvent extraction from an aqueous CuSO₄·5H₂O solution. During the extraction operation, the aqueous solution pH was adjusted at around pH 7 by the addition of dilute NaOH solution. The initial concentration copper (II) concentration was 0.015 M. The initial concentration of free carboxylic acid in the organic phase was 0.1M. The single-metal carboxyl ate solutions were washed with distilled water to remove residual anions and then passed through glass fiber paper and phase separating paper to remove physically entrained water. The precipitates were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis. The chemical composition of the precipitates was determined by energy dispersive X-ray (EDS) spectrometry.

The contents of C, O, Cu (II) were determined by elemental analysis in Table 1 [6].

Molar conductivity measurements

The very low molar conductance of the complex (Λ_m=21.5 S.cm². mol⁻¹) for the copper (II), complex is measured in temperature 25±0.05°C indicate that this complex nom electrolyte in dimethyl fumarate (DMF) solution [7].

UV- VIS spectra

The electronic absorption spectra are often very helpful in

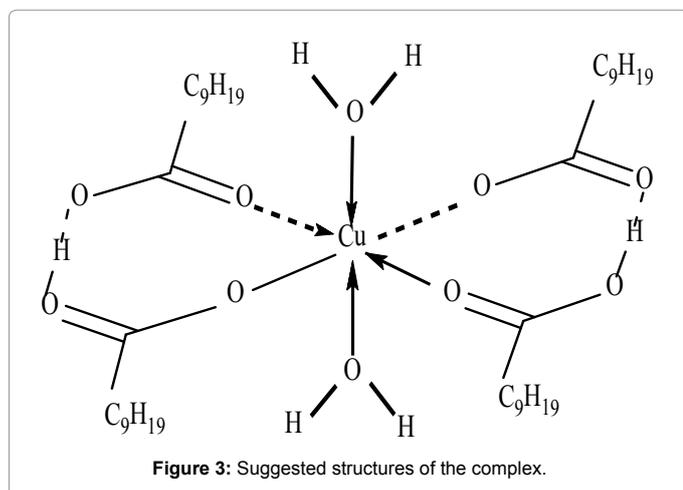


Figure 3: Suggested structures of the complex.

Complex L=C ₁₀ H ₁₉ O	Color	% C	%O	%Cu
[Cu L ₂ (HL) ₂].2H ₂ O	blue	77.55	10.5	10.34

Table 1: The analytical data of complex at 25°C.

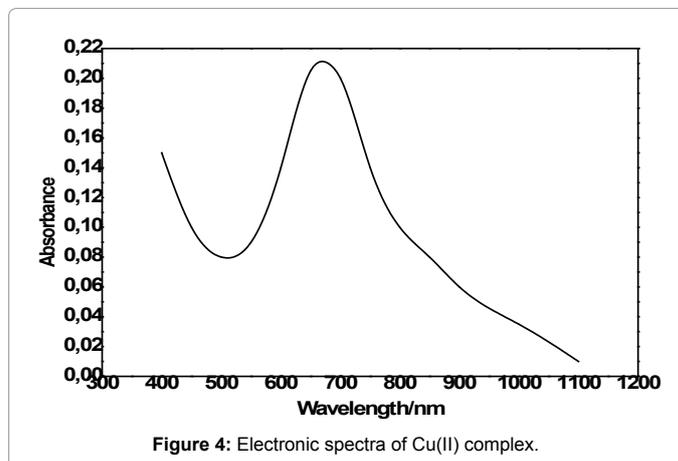


Figure 4: Electronic spectra of Cu(II) complex.

Complex L=C ₁₀ H ₁₉ O	V _{c=O} /cm ⁻¹	V _{asCOO} /cm ⁻¹	V _{sCOO} /cm ⁻¹	ΔV _{COO} /cm ⁻¹	V _{M-O} /cm ⁻¹
HL	1711	-	-	-	-
[Cu L ₂ (HL) ₂].2H ₂ O		1688	1433	245	478

Table 2: IR data for capric acid and it complex at 25°C.

Complexes	T/°C	Mass loss/ %	DTA/°C	product Intermediates	color solid
[Cu L ₂ (HL) ₂].2H ₂ O	20-200	3,3	100	CuL ₂ (HL) ₂	blue
	200-500	89,9	exo/420, 340, 300	Cu ₂ O	black

Table 3: Thermal decomposition data of Cu (II) complexes with capric acid.

the evaluation of results furnished by other methods of structural investigation. The electronic spectral measurements were used to assign the stereo chemistries of the metal ions in the complexes based on the positions and number of d-d transition peaks. The electronic absorption spectra of complexes were recorded in the 1100-400 nm range, at room temperature [8,9].

The copper complex shows a very broad band in the region 660-650 nm shown in Figure 4, which is assigned to ²E_g→²T_{2g} transition, as expected for a six-coordinate d⁹ species. These Transitions are characteristics of octahedral geometry of the metal atoms [10,11].

IR spectra

The main bands from the IR spectra of the ligand and its metal complexes are presented in Table 2. The infrared spectrum of the ligand shows a band at 3411 cm⁻¹ which can be attributed to the OH group. This band is absent in the complex. The strong band of C=O at 1711 cm⁻¹, the bands assigned to asymmetric and symmetric vibrations of the OCH₃ groups occurring at 2920 and 2849 cm⁻¹ respectively shown in Figure 5. Some of the results of IR spectra analysis are presented in Table 2. In the IR spectra of caprate of copper the band at 1711 cm⁻¹ disappears, which indicates that C=O group is not present in the analyzed complex [12]. Strong aliphatic C-H stretches are observed at 2930 and 2865 cm⁻¹. These are to be expected due to the long length

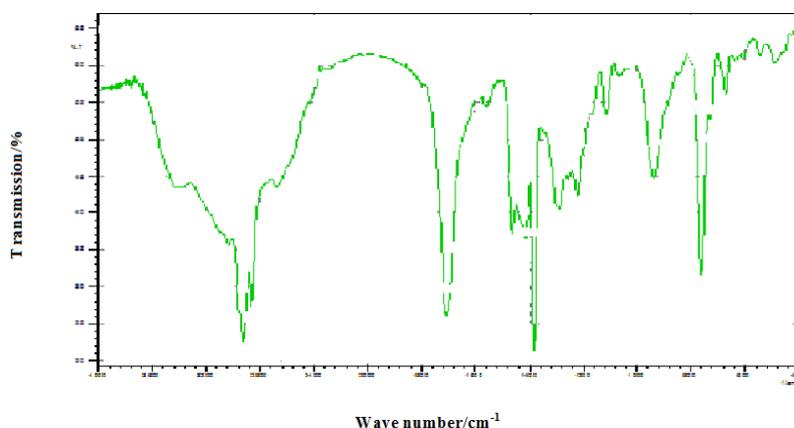


Figure 5: The infrared spectrum of capric acid.

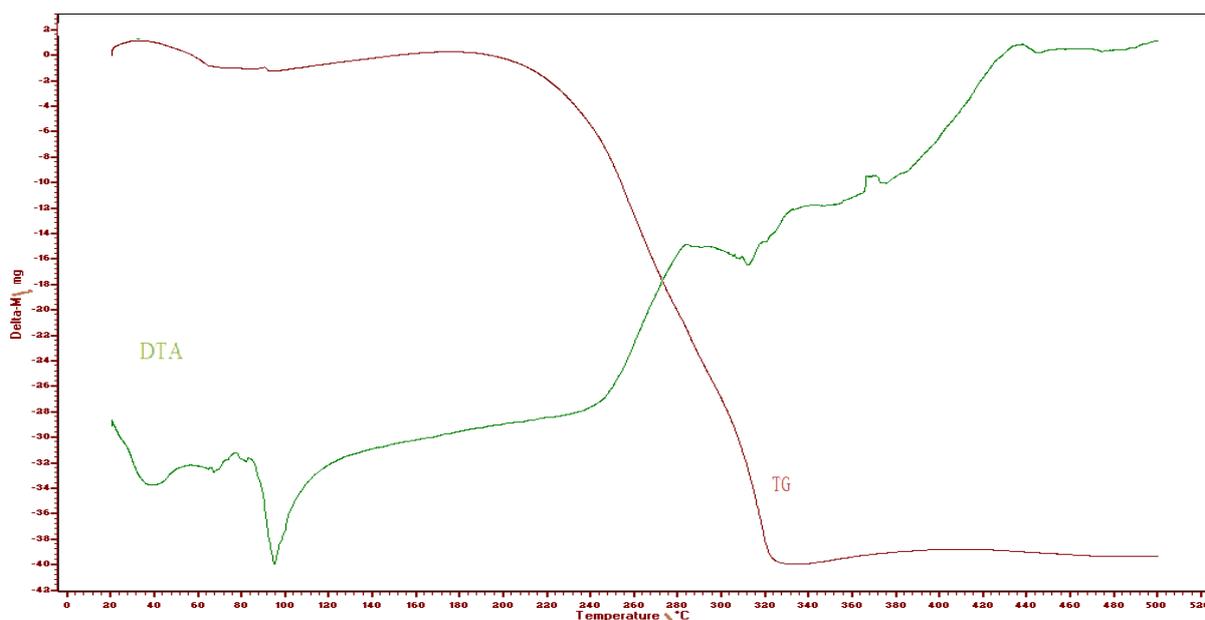


Figure 6: Simultaneous TG- DTA of Cu (II) complex.

of the carbon chain in the carboxylate ligand. When compared to the infrared spectrum for pure capric acid observed in Figure 5.

The absorptions in the range of 1688–1678 and 1394–1352 cm^{-1} correspond to the asymmetric and symmetric νCOO^- frequencies of the metal bound carboxylates. The large difference in $\Delta\nu\text{COO}^-$ frequencies ($\Delta\nu > 230 \text{ cm}^{-1}$) is indicative of monodentate coordination of both the carboxylate groups [11,12]. The complex of copper shows strong bands in region 3420 and 3450 cm^{-1} range assignable to $\nu\text{O-H}$ stretching vibrations of coordinated water molecules [13-15]. The weak band of complex Cu (II) at 478 cm^{-1} results from $\nu_{\text{M-O}}$ stretching vibration [16].

Thermal analysis

The thermal data of the complexes are listed in Table 3. The

compositions of the intermediates and the final products are those which best fit with the observed mass losses in the TG studies. Thermo gravimetric results are in good agreement with the corresponding DTA data. The TG/DTA curves of $[\text{Cu}_2(\text{HL})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex show in Figure 6. The mass loss observed between 20 and 200°C, corresponding to an endothermic peak at 100°C is due to dehydration with a loss of two molecule of water (3.33%). The thermal decomposition occurred in two steps between 200–500°C can be observed as three exotherm and two endotherm at (300, 340 and 420°C) respectively. The final residue, estimated as Cu_2O had an observed mass of 89.9% [12,17].

X-Ray Diffraction (XRD)

The measurement of lattice parameters of the powders was carried out using a Bruker D8 model type diffract meter with copper

Complex Cu(II) caprate	Cu ₂ O	
	monoclinic	Cubic
Crystal system	monoclinic	Cubic
Space group	P2 ₁ /N	PN3M
a (Å)	11,24	42,494
b(Å)	4,68	42,494
c (Å)	10,24	42,494
α(°)	90	90
β(°)	92	90
γ(°)	90	90
V (Å ³)	538	76.732
Density (g cm ⁻³)	1.57	6.14
λ(Å)	1.541	1.54184
Z	2	2
(h, k, l)	-2 ≤ h ≤ 4, 0 ≤ K ≤ 2, 1 ≤ h ≤ 4	0 ≤ h ≤ 2, 0 ≤ K ≤ 2, 1 ≤ h ≤ 3

Table 4: Data of structure complex Cu (II) Caprate.

ant cathode $\lambda_{CuK} = 1,54184 \text{ \AA}$. The recording condition and $0.04^\circ/5 \text{ s}$ to 2θ taken between 10° and 90° . The crystallographic data for the complex and oxide of copper are listed in Table 4.

Melting point

One type of device Melting Point Apparatus Stuart SMP3 Scientific ($T_{max} = 270^\circ\text{C}$) is used. A small amount of product (about 1 mg) is inserted in a capillary. The capillary then undergoes mentee in temperature of $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The melting temperature is determined by visual observation. Some of these compounds have the feature to go through plastic or gels called phases. Others have temperature melting and very close degradation. These changes make it difficult to visual observation of the melting point of metal carboxylate. The melting point of complex Copper (II) at 178°C .

Conclusion

In this research we have used capric acid to extract copper (II) from a sulphate medium, and we found that this process depends on pH, extractant concentration. Extracted species have an $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stoichiometry.

One the basis of the results obtained it appears that decanoate of copper (II) were synthesized as hydrated or anhydrous complex. The color of complex Copper (II) is blue. The formula of complex is $[\text{Cu}(\text{HL})_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Decanoate of analyzed complex is heating in air to 500°C they decompose in various ways: Cu (II) in one step. In the first step the hydrates release the water molecules for complex of copper and form anhydrous complex that the final products of their following

oxides: Cu_2O . The complex is found to be non-electrolytic. The results of electronic spectra studies of the complex suggest that the Cu complex is octahedral geometry, thermal and spectroscopic properties which were determined.

References

1. Ensafia A, Zarei K, Talanta (2000) 52: 432.
2. Laou W, Hos Y (1993) J Anal Chem Acta 280: 893.
3. Yamada H, Tanaka M (1976) Solvent effects on extraction of copper with capric acid. J Inorg Nucl Chem 38: 1501-1504.
4. Adjal F, Barkat D (2010) synergistic extraction of copper(II) from sulfate medium with capric acid and tri-n-octylphosphine oxide in chloroform. Coord Chem 64: 574-582.
5. Bold L, Bluescu A (1978) Rev Roum Chim 23: 1631.
6. Sova P, Ondrusova D, Jona E, Mojumdar SC, Lalikova S, et al. (2005) Chimie, International Edition 44: 6067.
7. Rigin V (1993) Simultaneous atomic fluorescence spectrometric determination of traces of iron, cobalt and nickel after conversion to their carbonyls and gas-phase atomization by microwave-induced plasma. Anal Chim Acta 283: 895-901.
8. Geary WJ (1971) The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. Coord Chem Rev 7: 81-122.
9. Kumar G, Kumar A, Shishodia N, Garg YP, Yadav BP (2011) Synthesis, Spectral Characterization and Antimicrobial Evaluation of Schiff Base Cu(II), Ni(II) and Co(II) Novel Macrocyclic Complexes. Journal of Chemistry 8: 1872-1880.
10. Kurdekar GS, Sathisha MP, Budagumpi S, Kulkarni NV, Revankar VK, et al. (2011) Synthesis, characterization, antibiogram and DNA binding studies of novel Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes of Schiff base ligands with quinoline core. Med Chem Resdoi 20: 421-429.
11. Lever ABP (1984) Inorganic Electronic Spectroscopy. (2ndedn), Elsevier, Amsterdam.
12. Olmez H, Arslan F, Icbudak H (2004) Spectrothermal studies on Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) salicylate (1,10-phenanthroline) complexes. J Therm Anal Calorim 76: 793-800.
13. Sandra SK, Blaga CR, Aleksandra K (2007) Thermal behaviour of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II) and Pd(II) complexes with isatin-β-thiosemicarbazone. J Therm Anal Cal 90: 525-531.
14. Premkumar T, Govindarajan S (2006) Divalent transition metal complexes of 3,5-pyrazoledicarboxylate J Therm Anal Cal 84: 395-399.
15. Lever ABP (1968) Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam.
16. Nakamoto K (2006) Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. (3rdedn), Wiley Interscience, New York.
17. Rozyckia C (1981) Chem Anal (Warsaw) 26: 37.

Extraction, synthesis and characterization of nickel (II) and cobalt (II) caprate complexes

Hanane Rehal^{1✉}, Djamel Barkat²

1 Faculty of science and technology, Department industrial chemistry, University of Biskra, BP 145, Algeria

2 Laboratory of molecular chemistry and environment, Department of Industrial Chemistry, University of Biskra, BP 145, Algeria

Received 27 November 2015

Revised 26 March 2016

Accepted 18 September 2016

Published online: 29 May 2017

Keywords

capric acid

metal (II) complexes

UV-VIS spectroscopy

IR spectra

Cobalt Decanoate

Abstract: Liquid-liquid extraction is one of the most useful technique for selective and recovery of metal ions aqueous solutions, applied in purification processes in numerous chemical industries. In this work the liquid-liquid extraction of nickel (II) and Cobalt (II) from aqueous solution by capric acid(HL) in chloroform at $25\pm 0.05^\circ\text{C}$ has been studied. The nickel and cobalt in capric acid monomeric complexes, having formula of the type $[\text{M}(\text{HL})_2\text{L}_2]$ (M :Co(II) and Ni(II)). The complexes have been characterized with the help of elemental analysis, the apparatus used is a laser granulometer Malvern Mastersizer Type 2000/3000, this device can measure the particle sizes, conductance measurements, electronic UV-Visible suggest that the octahedral . Fourier transform infrared confirm the presence of bidentate carboxylate in the complexes. The thermal behavior of complexes was studied by thermogravimetry (DTG), differential thermal analysis (DTA).The final decomposition products namely NiO and Co_3O_4 .

© 2017 The authors. Published by the Faculty of Sciences & Technology, University of Biskra. This is an open access article under the CC BY license.

1. Introduction

The separation of cobalt and nickel in an industrial environment mainly uses the technique of liquid-liquid extraction with complexation agents. This method is used in many chemical processes for the production of inorganic salts such as chlorides of nickel or cobalt. There are a wide variety of complexation agents and separation conditions to effect liquid-liquid extraction of cobalt and nickel. These extractants are mostly organic phosphoric acids which have the ability to complex with nickel or cobalt. The separation is performed using two phases; an organic that has a high affinity for complexation agent and an aqueous phase. The organic phase is the most commonly used jet fuel. It is necessary to adjust with high accuracy the parameters such as pH, the concentration of complexation agents and the addition of salts to optimize the separation.

Carboxylic acids are organic compounds contain in their molecule the characteristic group (COOH) called carboxyl. They are characterized by their ability to form salts with number of metals, including alkali and alkaline earth (Barkat and Kameche 2007; Aidi and Barkat 2010). Carboxylic acids have been studied as extractants for numerous metals and have shown to exhibit good extraction and separation efficiency (Adjel and Barkat 2011). The carboxylate of the higher fatty acids with the metal ions have many applications in different industrial spheres such as driers in paints, the components of lubricating greases, stabilizers of plastics, catalysts, the additives at fuel, as well as the corrosion preventive materials, promoters of rubber-steel cord adhesion,

etc (Barkat et al. 2001). Therefore metal carboxylate have promising applications depending upon the metal used to make the complex. The objective of this work is calculated the stoichiometric coefficient of cobalt (II) and nickel (II) with capric acid and also studied the synthesis and characterization of these complexes.

2. Experimental

2.1. Reagents and solutions

Capric acid (98%, Fluka) used as purchased. Chloroform was pre-equilibrated with aqueous solution which did not contain nickel and cobalt (II). The ionic strength of the aqueous medium was assumed to be unity ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ mol dm}^{-3}$). The initial concentrations of nickel (II) and cobalt (II) are 400ppm.

2.2. Materials and instruments

Conductivity measurements were performed at $25\pm 1^\circ\text{C}$ on a conductivity meter (DJSJ-308A) an electrode. The cell constant was determined by use of KCl standard aqueous solution. The molar conductivity (ΛM) of the complexes was measured using $1.0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ solution in dimethylformamide (DMF).

An electron microscopy (MEB) coupled energy dispersive spectrometer microanalysis (EDX) is used in chemical composition.

Electronic UV-Visible spectrophotometer (SHIMADZU UV VIS1240) of complexes dissolved in chloroform (CHCl_3) covering the range of 1200-300 nm.

✉ Corresponding author. E-mail address: rahal.hanan@yahoo.fr

Nomenclature

aq	Aqueous phase
$C_{M, aq}$	Concentration of metal in aqueous phase
$C_{M, org}$	Concentration of metal in organic phase
D	distribution coefficient of the metal between organic and aqueous phases
j	degree of polymerization of the complex

Greek symbols

α_M	separation factor of metal
Λ_m	molar conductivity

Subscripts

Kex	Extraction constant
M^{2+}	Co^{2+} or Ni^{2+}
n	Cationic charge
org	Organic phase
p	Number of monomeric acid contained in the complex

Infrared spectroscopy is a method of identifying based on absorption or reflection by the sample, the electromagnetic radiation. This technique can provide information about the particularities of structures since the vibration frequency of cation-oxygen depends on the mass of the cation, the shape of the cation-oxygen bond and the lattice parameter.

All samples were analyzed by infrared spectrophotometers Transform fourier (FTIR- SHIMADZU 8400s), the extent of which is between 400 and 4000 cm^{-1} . All samples were packed indispersion in KBr pellet (approximately 1 mg of sample and 200mg of KBr were used for preparing the granule).

Differential thermal analysis (DTA) is a method used to determine the temperature corresponding to changes in the material depending on the heat treatment. It consists in measuring the temperature difference between a sample (T_e) and a reference (T_r) (thermally inert material) in function of time or temperature, when subjected to a variation programmed temperature in a controlled atmosphere. In general, the phase transitions and solvent evaporation are reflected by peaks endothermic. By cons, crystallization, oxidation reactions and certain decomposition are characterized by exothermic peaks. The differential thermal analysis (ATD) is usually associated with a thermal gravimetric analysis (TGA) to measure the variation of weight of a sample as a function of the heat treatment temperature. This mass variation can be lost weight such that the emission of fumes or weight gains when setting a gas for example. The apparatus used is of type (Device Linseis STA PT1600M).

The particle size allows quantitatively assess repair size of the powders. The measurement technique is based on different kind'sinteraction between the particles and the laser radiation.

For the measurement, the powders are previously dispersed in a solution and subject, ultrasonically then takes a sufficient amount of the solution very diluted is introduced into the vessel during the measurement, the powders are dispersed in a sampling module equipped with an ultrasonic probe, a circulation driven following the suspended powder in the optical cell through which the laser, knowledge of the optical properties of the powders and those solvents is necessary.

The apparatus used is a laser granulometer Malvern Mastersizer Type 2000/3000, this device can measure the particle sizes in the

range 0.3 microns to 300 microns which gives it the ability to cover a wide range of size particles and we have utilized to determine the size distribution particle powders. It provides access to information such as the shape of the distribution characteristics diameters whose average diameter, the median diameter.

2.3. Extraction and analytical procedures

Experiments were carried out by shaking equal volumes (30 ml) of both phases in thermostatted vessels. The time required to reach the equilibrium state was 30 min. The pH of the aqueous phase was adjusted by adding the necessary amount of 0.2M hydroxide of sodium solution (NaOH). Then, after the two phases were separated completely by gravity, concentrations of the metal cobalt and nickel remaining in the aqueous phase were determined photo metrically at 511 and 720 nm using a (SHIMADZU UV VIS1240). The metal ion concentrations in the organic phase were calculated from the difference between the metal ion concentrations in the aqueous phase before and after extraction. All the experiments were carried out at constant temperature $T = 25 \pm 0.05^\circ C$.

2.4. Preparation of the complexes

Capric acid (0.86 g, 0.005 mol) were dissolved in chloroform (50 cm^3) as added respective metal sulphate hydrates $Ni(SO_4) \cdot 6H_2O$ (e.g 0.9g, 0.015 mol) and (e.g. 0.97 g, 0.016 mol of $Co(SO_4) \cdot 7H_2O$ in 50 cm^3 of distilled water and (0.4g, 0.01mol)of NaOH gradually added with continuous stirring. The mixture was left at ambient temperature. After several days, the complexes were washed with ethanol and water.

The contents of C, O, Ni (II) and Co (II) were determined by elemental analysis in table 1 (Kumar et al. 2011).

3. Results and discussion

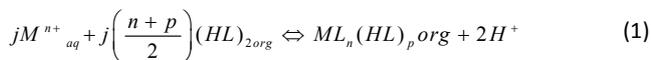
3.1. Extraction equilibrium of nickel(II) and cobalt(II)with capric acid

Capric acid is known to exist as dimer in solvent of low polarity such as chloroform, hexane, benzene and dichloromethane (Adjel and Barkat 2011).

The extraction of the metal, by a dimerizedcapric acid, $(HL)_2$, in chloroform can be represented by the general equation:

Table 1. Elemental analysis of complexes at 25°C.

Complex	colour	%C%	Ni	%Co	%O
[Ni(HL) ₂] ₂	green	80.15	07.53	-	11.19
[Co(HL) ₂] ₂	pink	70.48	-	09.48	17.18



The extraction constant K_{ex} can be represented by the following formula:

$$k_{ex} = \frac{[ML_n p(HL)]_{iorg} [H^+]^{jn}}{[M^{n+}]^j [(HL)_{2org}]^{j\left(\frac{n+p}{2}\right)}} \quad (2)$$

The distribution coefficient D of the metal between the organic and aqueous phases may be expressed as follows:

$$D = \frac{C_{M,org}}{C_{M,aq}} = \sum_j \sum_a \frac{j[ML_n HL_p]_{org}}{[M^{2+}] \cdot \alpha_M} \quad (3)$$

$$= \sum_j \sum_p \left(jK_{ex(jah)} [M^{n+}]_{aq}^{(j-1)} \alpha_M^{-1} [(HL)_2]_{org}^{\frac{n+p}{2}} [H^+]^{-nj} \right) \quad (4)$$

Where C_{M,org}, C_{M,aq} are the total concentrations of the metal in the organic and aqueous phases, and the side reaction coefficient allowing for metal complications in the aqueous phase, respectively. If only (ML_n(HL)_p)_j is responsible for the extraction system, equation (5) is derived from equation (4).

$$\log D = (j-1) \log[M^{n+}]_{aq} + \frac{n+p}{2} \log[(HL)_2]_{org} + njpH - \log \alpha_M + \log j + \log K_{ex} \quad (5)$$

3.2. Extraction of nickel and cobalt (II) with capric acid

The stoichiometry of the extracted species was determined by analyzing the experimental data. The conventional slope analysis method was used. The experimental results are arranged according to equation (5). Figure 1 and figure 2 shows the results obtained for the extraction of nickel and cobalt (II) with solutions of various capric acid concentrations.

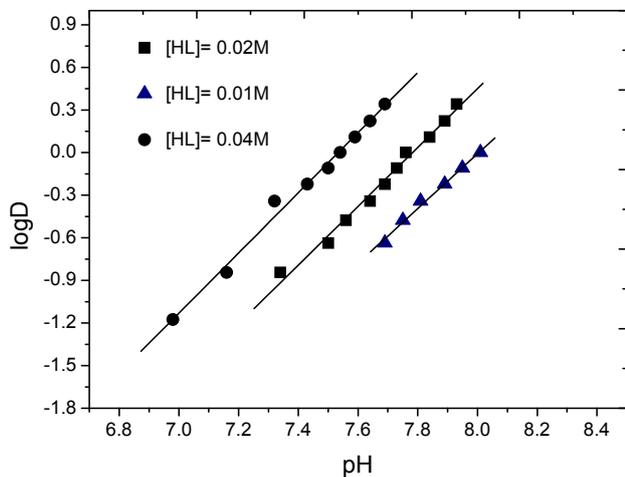


Fig. 1. Extraction of nickel (II) with capric acid dissolved in chloroform.

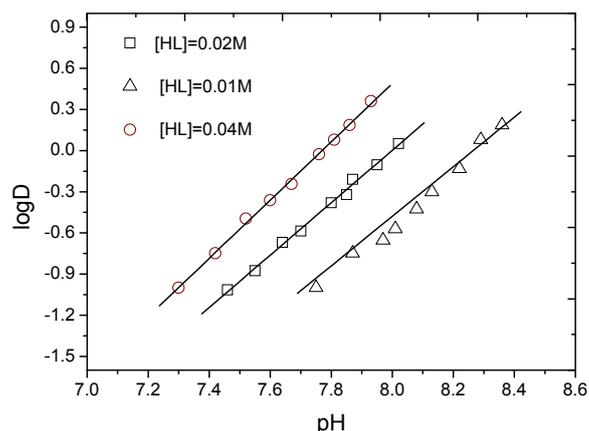
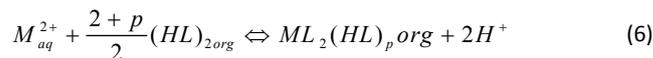


Fig. 2. Extraction of cobalt(II) with capric acid dissolved in chloroform.

The degree of extraction of nickel and cobalt (II) increases with increase in pH and capric acid concentration. The plots of logD versus pH for various concentration of capric acid are straight lines with slope equal to two (n=2), This suggests full neutralization of nickel and cobalt (II) valency leading to release of two protons as given by equation (6). The data in figure 1 also reveal no dependence of nickel and cobalt distribution upon the aqueous Ni(II) and Co(II) concentrations, thereby confirming the monomeric nature of the extracted complex (j=1, α_{Co}=1 and α_{Ni}=1).



Under the present experimental conditions the concentration of metal in organic phase is negligible compared to the concentration of extractant therefore concentration of dimer was calculated as [(HL)₂]=[HL]/2. According to equation (5), the number of capric acid molecules involved in the monomeric species can be determined from the slope of the plots of (log D) against log[(HL)₂]_{org} at constant pH. The Plots of log D versus log [(HL)₂]_{org} at constant pH values were also linear with a slope of (2+p)/2=2, i.e., p = 2, as shown in figure 3 and figure 4. This suggest that two molecule of dimeric capric acid take part on the extraction of one ion of metal. This means that only the complex Ni₂(HL)₂ and Co₂(HL)₂ are extracted into chloroform (Adjel and Barkat 2011).

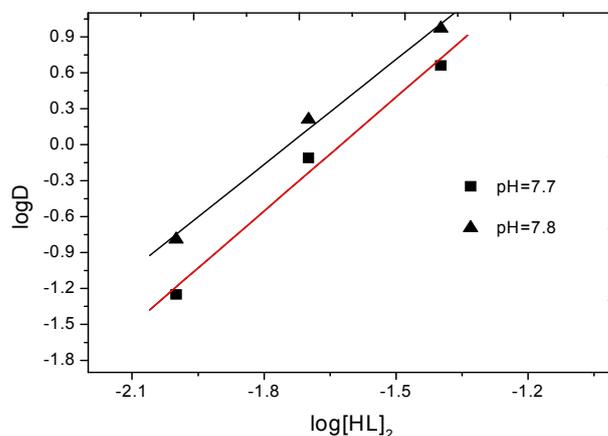


Fig. 3. Effect of concentration on the extraction of nickel (II) with capric acid in chloroform.

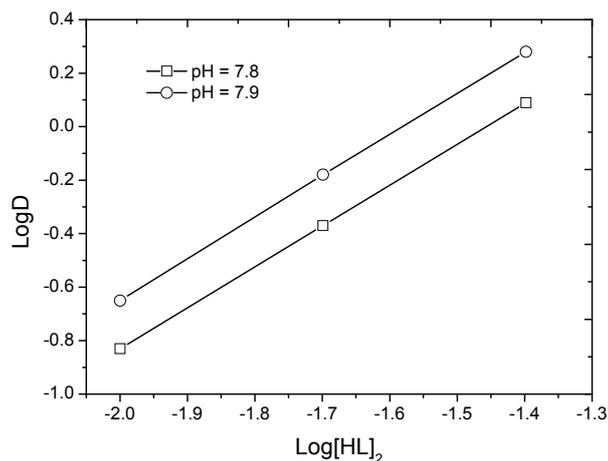


Fig. 4. Effect of concentration on the extraction of cobalt (II) with capric acid in chloroform.

The same type of extracted species was reported for the extraction of nickel and cobalt (II) with cyclopentyl acetic acid and α -bromostearic acid in benzene (Barkat et al. 2001). The complex formed has a structure of an adduct, in which particular places in the coordination sphere of metal ion is occupied in total by four molecules of the extractant. At the same time, two of them, as acid anions, form polarized covalence bonds, and the other two, as non dissociated molecules Coordinate bonds via the carbonyl oxygen atom shown in figure 5.

The logarithmic value of K_{ex} of nickel and cobalt (II) can, therefore, be calculated for each experimental point ($\log K_{ex} Ni = -9.22$ and $\log K_{ex} Co = -10.05$).

3.3. Molar conductivity

The very low molar conductance of the complexes ($\Lambda_m = 11.27$ and $7.09 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ for the nickel(II) and cobalt(II) complexes, respectively) are measured in temperature $25 \pm 1^\circ\text{C}$ indicate that these complexes nom electrolyte in dimethyl formamide (DMF) (Olmez et al. 2004; Kumar et al. 2011)

3.4. X-Ray Diffraction (XRD)

The measurement of lattice parameters of the powders was carried out using a Bruker D8 model type diffract meter with copper anticathode $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54\text{\AA}$. The recording condition and $0.04^\circ/5 \text{ s}$ to 2θ taken between 10° and 90° as shown in figure 6.

The crystallographic data for the complexes cobalt and nickel are listed in table 2.

Table 2. The crystallographic data for the complexes.

Complex	[Ni I ₂ (HL) ₂]	[Co I ₂ (HL) ₂]
Crystalsystem	monoclinic	monoclinic
Space groups	P21/c	P21/c
a (Å)	11	10.8
b (Å)	5.3	5.4
c (Å)	11.2	11.1
α (°)	90	106
β (°)	104	90
γ (°)	90	90
(h, k, l)	$-2 \leq h \leq 2; 0 \leq k \leq 2; 0 \leq l \leq 3$	$-4 \leq h \leq 4; 0 \leq k \leq 2; 0 \leq l \leq 4$

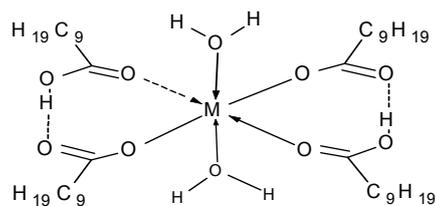


Fig.5. Structures of the complexes.

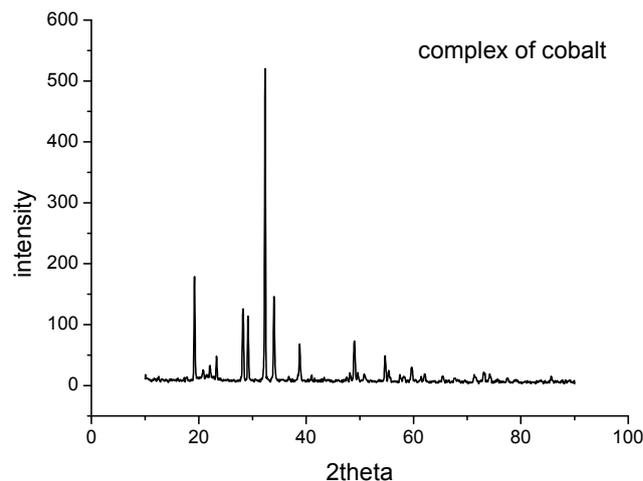
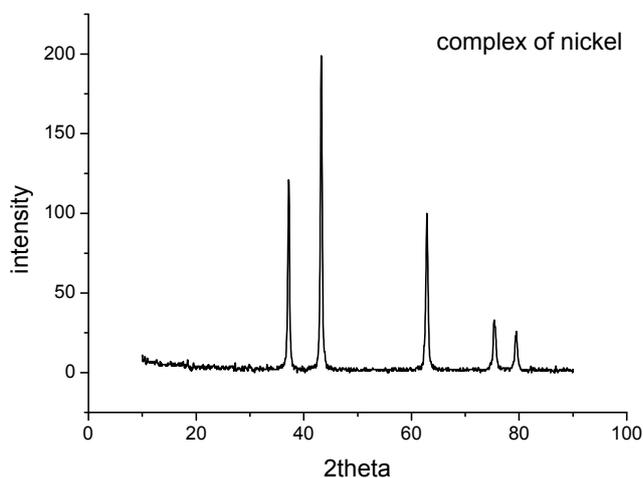


Fig. 6. X-ray diffraction of complex cobalt and nickel caprate.

3.5. Infrared spectra

The main bands from the IR spectra of the ligand and its metal complexes are presented in table 3. The infrared spectrum of the ligand shows a band at 3411 cm^{-1} which can be attributed to the OH group.

This band is absent in all the complexes (Ferenc et al. 2006) The strong band of C=O at 1711 cm^{-1} , the bands assigned to asymmetric and symmetric vibrations of the OCH₃ groups occurring at 2920 and 2849 cm^{-1} respectively. Some of the results of IR spectra analysis are presented in table 3.

Table 3. IR data for complexes at 25°C .

Complex	vas(COO) [cm ⁻¹]	vs(COO) [cm ⁻¹]	Δv (COO) [cm ⁻¹]	v(MO) [cm ⁻¹]
[Ni(HL) ₂ I ₂]	1678	1412	266	452
[Co(HL) ₂ I ₂]	1680	1417	263	425

In the IR spectra of caprate of Nickel and Cobalt the band at 1711 cm^{-1} disappears, which indicates that C=O group is not present in the analyzed complexes (Geary 1971). Strong aliphatic C-H stretches are observed at 2930 and 2865 cm^{-1} (Konstantinović et al. 2007). These are to be expected due to the long length of the carbon chain in the carboxylate ligand. The absorptions in the range of $1688\text{--}1678\text{ cm}^{-1}$ and $1394\text{--}1352\text{ cm}^{-1}$ correspond to the asymmetric and symmetric νCOO^- frequencies of the metal bound carboxylates. The large difference in $\Delta\nu\text{COO}^-$ frequencies is indicative of bidentate coordination of both the carboxylate groups (Olmez et al. 2004). The weak band of complexes Co (II), Ni (II) and at 425 and 453 cm^{-1} results from VM–O stretching vibration (Ferenc et al. 2006; Geary 1971).

3.6. UV- Visible Spectra

The electronic absorption spectra of complexes were recorded in the $1100\text{--}400\text{ nm}$ range, at room temperature. Electronic spectrum of nickel complex exhibits the characteristic features of $\text{Ni}^{2+}(d^8)$ ion octahedral environment (Geary 1971; Rao 2010).

The band located in the ranges $690\text{--}680\text{ nm}$ are assigned to the $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(F)$ transition (Nakamoto 1986; Rao 2010). The spectrum of nickel complex also exhibits a charge transfer band in the range $380\text{--}400\text{ nm}$ tailing into the visible region (Konstantinović et al. 2007).

The electronic spectra of cobalt decanoate complex show a broad band in region $530\text{--}520\text{ nm}$. This has been attributed to $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ transition, suggesting in a octahedral geometry around Cobalt (II) ion (Rao 2010; Mohamed and Abd El-Wahab 2003; Turek et al. 2004).

3.7. Particle size analysis

The distributions of average diameters of grains present only population of complex nickel and cobalt decanoate, the mode of population nickel decanoate is the central peak is $178\mu\text{m}$ of the distribution volume 5.8% (Fig. 7).

The mode only 5.52% of the distribution whose particle of complex cobalt caprate diameter (d) is $317\mu\text{m}$ (Fig. 8).

The main characteristics that can be extracted analysis particle size complexes are summarized in Table 4.

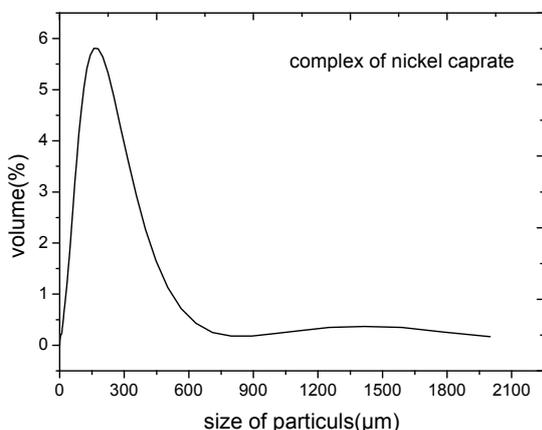


Fig. 7. Distribution of particle nickel caprate

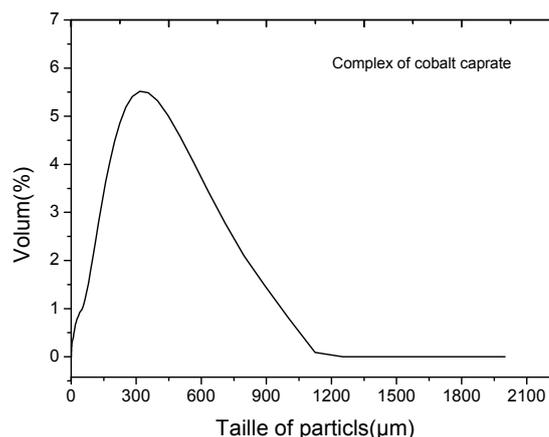


Fig. 8. Distribution of particle cobalt caprate

Table. 4. Analysis particle size of complexes.

Complex	d[0.1μm]	d[0.5μm]	d[0.9μm]	Average vol. [μm]
[Ni(HL) ₂]	22.431	183.331	457.342	216.847
[Co(HL) ₂]	32.97	133.656	338.575	182.283

3.8. Melting Point

One type of device Melting Point Apparatus Stuart SMP3 Scientific (Tmax = 270°C) is used. A small amount of product (about 1 mg) is inserted in a capillary. The capillary then undergoes mentee in temperature of $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The melting temperature is determined by visual observation. Some of these compounds have the feature to go through plastic or gels called phases. Others have temperature melting and very close degradation. These changes make it difficult to visual observation of the melting point of metal carboxylate. The melting point of complex nickel at 198°C and cobalt complex at 186°C .

3.9. Thermal analysis

The thermal data of the complexes are listed in table3. Thermal degradation study of only $[\text{Ni L}_2 (\text{HL})_2]$ complex has been made in figure .9. In the temperature range $230\text{--}400^\circ\text{C}$ observed as four exotherm and one endotherm at ($400, 350, 310^\circ\text{C}$ and 230°C), (370°C) respectively. Final observed mass loss value of 82.2% is corroborated to the formation of end product oxide of nickel (Nakamoto 1986; Premkumar and Govindarajan 2005). $[\text{Co L}_2 (\text{HL})_2]$ complex gives an exothermal (DTA) peak at 210°C as shown in figure 10.

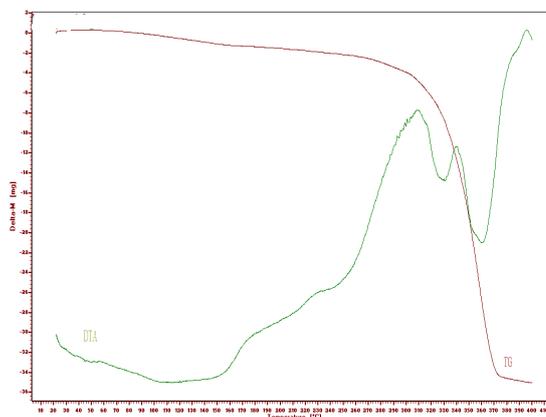


Fig. 9. TG-DTA of nickel caprate complex

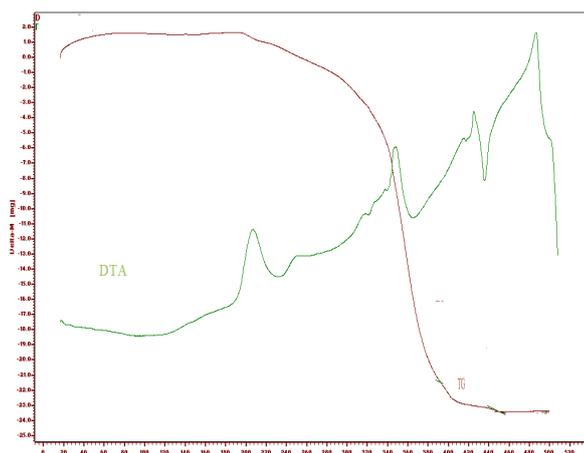


Fig. 10. TG-DTA of cobalt caprate complex

In the temperature range 220-500°C observed as three exothermic and two endothermic (430 and 360°C), (240, 440) respectively.

The final product formed at about 500°C, consists of oxide Co_3O_4 (Ferenc et al. 2006; Kurdekar et al. 2012; Mohamed and Abd El-Wahab 2003).

4. Conclusion

The results obtained in this work have established the feasibility of using capric acid to remove the heavy metal ions like nickel and cobalt (II) from aqueous solutions. Capric acid extracts nickel and cobalt (II) as a monomeric nickel and cobalt caprates from sulphate medium according to the following stoichiometric relations: $M_{aq}^{2+} + 2(HL)_{2org} \rightleftharpoons ML_2(HL)_2org + 2H^+$

All the complexes are found to be non-electrolytic. The results of electronic spectra studies of the complexes suggest that the nickel and cobalt complexes are of octahedral geometry.

Decanoate of Cobalt (II) and Nickel (II) were synthesized as anhydrous complexes. The final products of their following oxides: NiO and Co_3O_4 .

Reference

Adjel, F., D. Barkat (2011) Synergistic extraction of copper (II) from sulfate medium with capric acid and tri-n-octylphosphine oxide in chloroform. *Journal of Coordination Chemistry* 64(4): 574-582.

Aidi, A., D. Barkat (2010) Solvent extraction of copper (II) from sulfate medium with N-(2-hydroxybenzylidene) aniline. *Journal of Coordination Chemistry* 63(23): 4136-4144.

Barkat, D., M. Kameche (2007) Liquid-liquid extraction of copper (II) with Schiff's bases derived from salicylaldehyde. *Physics and Chemistry of Liquids* 45(3): 289-293.

Barkat, D., Z. Derriche, A. Tayeb (2001) Synergistic Solvent extraction of zinc (II) and cadmium (II) from sulfate medium by a mixture of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one and methyl-isobutyl ketone. *Turkish Journal of Chemistry* 25(3): 381-389.

Ferenc, W., B. Cristóvão, J. Sarzyński, M. Wojciechowska (2006) Thermal, spectral and magnetic behaviour of 4-chloro-2-methoxybenzoates of light lanthanides (III). *Journal of thermal analysis and calorimetry* 88(3): 877-883.

Geary, W. J. (1971) The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds.

Kurdekar, G.S., Sathisha MP., Budagumpi S., Kulkarni NV., Revankar VK., Suresh D.K. (2012) Aminoantipyrine based Schiff-base transition metal complexes as potent anticonvulsant agent, medicinal chemistry research 21(9): 2273-9

Konstantinović, S. S., B. C. Radovanović, A. Krklješ (2007) Thermal behaviour of Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Hg (II) and Pd (II) complexes with isatin- β -thiosemicarbazone. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 90(2): 525-531.

Kumar, G., A. Kumar, N. Shishodia, Y.P. Garg, B.P. Yadav (2011) Synthesis, spectral characterization and antimicrobial evaluation of Schiff base Cu (II), Ni (II) and Co (II) novel macrocyclic complexes. *Journal of Chemistry* 8(4): 1872-1880.

Mohamed, G., Z. Abd El-Wahab (2003) Salicylaldehyde-2-aminobenzimidazole Schiff base complexes of Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) and Cd (II). *Journal of thermal analysis and calorimetry* 73(1): 347-359.

Nakamoto, K. (1986) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4th Ed. John Wiley and Sons. New York.

Olmez, H., F. Arslan, H. Icbudak (2004) Spectrothermal studies on Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) salicylato (1, 10-phenanthroline) complexes. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 76(3): 793-800.

Premkumar, T., S. Govindarajan (2005) Transition metal complexes of pyrazinecarboxylic acids with neutral hydrazine as a ligand. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 79(1), 115-121.

Rao, B. V. (2010) Studies of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) chelates with different phosphonic acids. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 100(2): 577-587.

Turek, A., J. Kobyłeczka, B. Ptaszyński (2004) Complexes of dicamba with cadmium (II), copper (II), mercury (II), lead (II) and zinc (II). *Journal of thermal analysis and calorimetry* 78(2): 513-524.