



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

**Effet du milieu aqueux sur l'extraction des
métaux de transitions par l'acide caprique**

Présentée par :
BARA Aicha

Soutenue publiquement le : 11/05/2017

Devant le jury composé de :

DIBI Ammar	Professeur	Président	Université de Batna
BARKAT Djamel	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
LANEZ Touhami	Professeur	Examineur	Université d'El Oued
LAHRACH Boualem Mokhtar	Professeur	Examineur	Université de Djelfa
OMARI Mahmoud	Professeur	Examineur	Université de Biskra
BENTEMAM Hachemi	Professeur	Examineur	Université de Biskra

Remerciements

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

*J'aimerais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements à mon directeur de thèse, Pr: **D. Barkat**, pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée de ce travail.*

*J'adresse également mes remerciements à Pr: **A. DJIBI**, Professeur à l'université Batna pour avoir accepté d'être le président du jury.*

*J'adresse mes remerciements à Pr: **T. Lanez**, Professeur à l'université d'El-oued, pour l'honneur qu'ils ma fait d'examiner ce travail.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Pr: **M.B. LAHRACH** Professeur à l'université de Djelfa pour l'honneur qu'il ma fait d'examiner ce travail.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Pr: **M. Omarí**, Professeurs à l'Université de Biskra, qui a bien voulu accepter d'examiner ce travail.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Pr: **H. Bentemam**, Professeurs à l'Université de Biskra, qui a bien voulu accepter d'examiner ce travail.*

Je remercie tous ceux qui ont contribué de près et de loin à la réalisation de ce travail et toutes les personnes responsables du département de chimie industrielle et de laboratoire de «chimie moléculaire et environnement».

Enfin, je remercie tout particulièrement mes parents pour m'avoir, d'abord, donné la chance de continuer mes études et aussi de leurs soutiens durant toutes ces années. Vous êtes les plus précieux dans ma vie.....

A mon père et ma mère
A mes sœurs et mes frères
A tous mes amis

TITRE : Effet du milieu aqueux sur l'extraction des métaux de transitions par l'acide caprique.

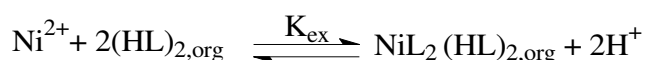
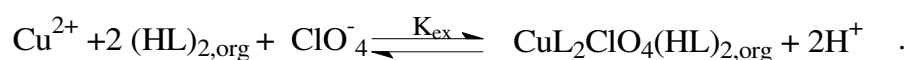
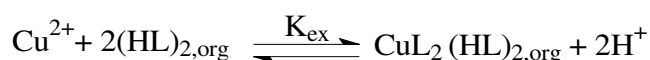
Résumé :

Ce travail porte sur l'étude de l'effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide caprique dans le chloroforme à 25C°.

L'étude du comportement acido-basique de l'acide caprique dans les systèmes biphasique (chloroforme, toluène ou 1-butanol) - eau ([Na₂SO₄], [NaNO₃] ou [NaClO₄]) a montré que:

$$pK_a \text{ 1-butanol} < pK_a \text{ chloroforme} < pK_a \text{ toluène}$$

Les complexes extraits dans la phase organique ont des stœchiométries CuL₂(HL)₂, CuL₂ClO₄(HL)₂, NiL₂(HL)₂, NiL₂ClO₄(HL)₂ et CoL₂(HL)₂ conformément aux équilibres d'extraction suivant:



L'efficacité de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) suit l'ordre suivant :

perchlorate > nitrate > sulfate.

Dans le milieu perchlorate : L'extraction augmente avec la force ionique du milieu pour le cuivre(II) et le nickel(II). Aucun effet sur l'extraction du cobalt(II) lorsque la force ionique varie.

Dans le milieu sulfate : L'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) diminue lorsque la force ionique augmente.

Dans le milieu nitrate : Aucun effet sur l'extraction des trois métaux lorsque la force ionique varie.

Mots clés : Extraction liquide-liquide, Acide caprique, Milieu aqueux, Cuivre(II), Nickel(II), Cobalt(II).

**TITLE : Effect of aqueous medium on the extraction of transitions metals
by capric acid**

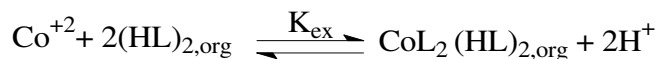
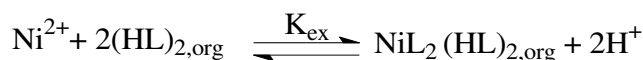
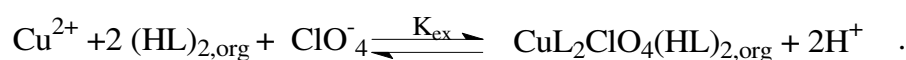
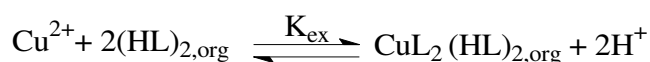
Abstract:

This work concerns the effect of the aqueous medium on the extraction of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) by the capric acid in chloroform at 25C°.

The study of the acid-basic behavior of capric acid in the systems (chloroform, toluene or 1-butanol) - water ([Na₂SO₄], [NaNO₃] or [NaClO₄]) are shown:

$$pK_a \text{ 1-butanol} < pK_a \text{ chloroforme} < pK_a \text{ toluene}$$

The stoichiometries of complexes extracted in the organic phase are CuL₂(HL)₂, CuL₂ClO₄(HL)₂, NiL₂(HL)₂, NiL₂ClO₄(HL)₂ and CoL₂(HL)₂ in accordance with balances of extraction:



The efficiency of extraction of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) follows this order:

$$\text{perchlorate} > \text{nitrate} > \text{sulfate}.$$

In the perchlorate medium; extraction of copper(II) and nickel(II) increases with the ionic strength. When the ionic strength varies the extraction of cobalt(II) is not affected.

In the sulfate medium; extraction of copper(II), nickel(II) and cobalt(II) decreases with ionic strength increases.

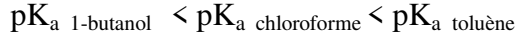
In the nitrate medium; when the ionic strength varied the extraction of the three metals is not affected.

Keywords: Liquid-liquid extraction, Capric acid, Aqueous medium, Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II).

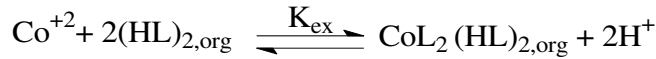
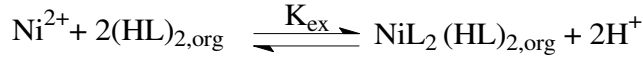
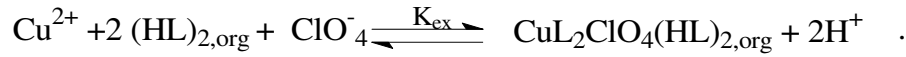
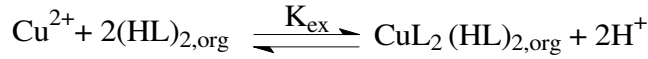
العنوان: تأثير الوسط المائي على استخلاص المعادن الانتقالية بوسطه حمض الديكانويك

ملخص

لقد قمنا في هذا العمل بدراسة تأثير الوسط المائي على استخلاص النحاس (II)، الكوبالت (II) و النيكل (II) بطريقة سائل- سائل باستعمال حمض الديكانويك في الكلوروفورم ، و ذلك في درجة حرارة ثابتة 25 م°. دراسة سلوك حمض الديكانويك في نظام ذو طورين (كلوروفورم، بوتانول-1 أو طوليان)- ماء ([Na₂SO₄] [NaNO₃] أو [NaClO₄]) بطريقة المعايرة حمض بأساس أثبتت أن:



المعادن المستخلص هي CuL₂(HL)₂, CuL₂ClO₄(HL)₂, NiL₂(HL)₂, NiL₂ClO₄(HL)₂ و CoL₂(HL)₂ وفقا لمعادلات التوازن التالية:



نلاحظ أن استخلاص النحاس، كوبالت و النيكل يكون أحسن حسب الترتيب:

البركلورات < النترات < الكبريتات.

في الوسط البركلوراتي : يزداد استخلاص النحاس (II) و النيكل (II) كلما زادة القوة الأيونية. لكن في حالة الكوبالت (II) ليس هناك تأثير للقوة الأيونية.

في الوسط الكبريتات: كلما زاد تركيز كبريتات الصوديوم (القوة الأيونية) هناك نقصان في استخراج النحاس (II)، كوبالت (II) و النيكل (II).

في الوسط النتراتي: ليس هناك اثر للقوة الأيونية على استخلاص النحاس (II)، نيكال (II) و الكوبالت (II).

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل – سائل، حمض الديكانويك، الوسط المائي، النحاس (II) و الكوبالت (II)، النيكل (II).

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 01

CHAPITRE I

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

I.1 GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX	05
I.1.1 Introduction	05
I.1.2 Principe de base de l'extraction liquide-liquide	05
I.1.2.1 Expression du partage	06
I.1.2.2 Efficacité d'une extraction	08
I.1.2.3 Facteur de séparation	08
I.1.2.4 Constante de dimérisation	08
I.1.3 Classification des différents systèmes d'extraction	09
I.1.3.1 Classification de B.Tremillon	09
I.1.3.2 Classification de C. Poitrenaud	10
I.1.3.3 Classification de Marcus et Kertes	10
a. <i>Distribution par simple partage</i>	11
b. <i>Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide</i>	11
c. <i>Distribution impliquant une solvation en phase organique</i>	13
d. <i>Distribution par formation de paires d'ions</i>	14
I.1.4 Les diluants et leur rôle	15
I.1.5 Phénomène synergique et antagonisme	17
I.2 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	18
I.2.1 Les grandes classes d'agents extractants	19
I.2.2 Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels	20
I.2.2.1 Composés azotés	20
a. <i>Extraction par des hydroxyoximes</i>	21
b. <i>Extraction par des oximes</i>	22
c. <i>Extraction par des pyrazolones</i>	23

<i>d. Extraction par des hydroxy bases de Schiff</i>	26
I.2.2.2 Composés organophosphorés	26
<i>a. Acides organophosphorés soufrés</i>	27
<i>b. Acides organophosphorés oxygénés</i>	27
I.2.2.3 Composés oxygénés	30
<i>a. Extraction par des cétones</i>	30
<i>b. Extraction par des acides carboxyliques</i>	31
I.2.3 Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acides Caprique	31

CHAPITRE II

ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'ACIDE CAPRIQUE EN PHASE LIQUIDE-LIQUIDE

II.1 CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE CAPRIQUE	46
II.1.1 Propriétés physique	46
II.2 ÉTUDE DU COMPORTEMENT DE L'ACIDE CAPRIQUE EN PHASE LIQUIDE-LIQUIDE	47
II.2.1 Partie Expérimentale	47
II.2.1.1 Produits et solutions	47
II.2.1.2 Technique et appareillage	47
II.2.1.3 Mode opératoire	47
II.2.2 Résultats et discussion	48
II.2.2.1 Constantes d'équilibre	48
<i>a. méthode graphique</i>	49
<i>b. méthode directe</i>	49
II.2.2.2 Étude du comportement de l'acide caprique dans un système à deux phases	50

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN MILIEUX SULFATE, NITRATE ET PERCHLORATE

III.1. PARTIE EXPÉRIMENTALE	56
------------------------------------	----

III.1.1 Produits et solutions	56
III.1.2 Procédure analytique de l'extraction	56
III.2. DISCUSSION DES RESULTATS	57
III. 2. 1 Extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à force ionique constante	57
III.2.1.1 Traitement général d'équilibre d'extraction de métaux divalents par l'acide caprique	57
III.2.1.2 Détermination du degré de polymérisation	58
III.2.1.3 Effet du pH	60
III.2.1.4 Effet de la concentration de l'acide caprique	64
III. 2. 2 Extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à force ionique variable	74
III.2.2.1 Calcul des coefficients d'activité	78
III.2.2.2 Calcul de la constante d'interaction	79
III. 2. 3 Comparaisons entre les trois milieux aqueux	83

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'EXTRACTION DU NICKEL(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN MILIEUX SULFATE, NITRATE ET PERCHLORATE

IV.1 PARTIE EXPERIMENTALE	86
IV. 1. 1 Produits et solutions	86
IV. 1. 2 Procédure analytique de l'extraction	86
IV.1. DISCUSSION DES RESULTATS	87
IV. 2. 1 Extraction du nickel(II) par l'acide caprique à force ionique constante	87
IV.2.1.1 Traitement général d'équilibre d'extraction de métaux divalents par l'acide caprique	87
IV.2.1.2 Effet du pH	88
IV.2.1.3 Effet de la concentration de l'acide caprique	92
IV. 2. 2 Extraction du nickel(II) par l'acide caprique à force ionique variable	102
IV.2.2.1 Calcul des coefficients d'activité	106
IV.2.2.2 Calcul de la constante d'interaction	107
IV. 2. 3 Comparaisons entre les trois milieux aqueux	110

CHAPITRE V

ETUDE DE L'EXTRACTION DU COBALT(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN MILIEUX SULFATE, NITRATE ET PERCHLORATE

IV.1. PARTIE EXPÉRIMENTALE	114
V. 1. 1 Produits et solutions	114
V. 1. 2 Procédure analytique de l'extraction	114
V.2. DISCUSSION DES RESULTATS	115
V. 2. 1 Extraction du cobalt(II) par l'acide caprique à force ionique constante	115
V.2.2.1 Traitement général d'équilibre d'extraction de métaux divalents par l'acide caprique	115
V.2.2.3 Effet du pH	116
V.2.2.1 Effet de la concentration de l'acide caprique	120
V. 2. 2 Extraction du cobalt(II) par l'acide caprique à force ionique variable	130
V.2.2.1 Calcul des coefficients d'activité	134
V.2.2.2 Calcul de la constante d'interaction	135
V. 2. 3 Comparaisons entre les trois milieux aqueux	136
<i>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</i>	138
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	141

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

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

Figure I.1: Structure dimérique des acides carboxyliques(RCO_2H) dans les solvants non polaires.	9
Figure I.2: Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime.	21
Figure I.3: Isomères syn et anti de l'oxime.	23
Figure I.4: Acides organophosphorés oxygénés	28
Figure I.5: Les courbes de $\log D$ en fonction de $-\log [\text{H}^+]$ pour l'extraction d'ions métallique par l'acide caprique dans le benzène.	34
Figure I.6: Les courbes de $\log C_{M,o}$ en fonction de $(\log[\text{M}^+] - n \log[\text{H}^+])$ pour l'extraction d'ions métallique par l'acide caprique dans le benzène.	35

CHAPITRE II

ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'ACIDE CAPRIQUE EN PHASE LIQUIDE-LIQUIDE

Figure II.1: Formule semi-développée d'acide caprique	46
Figure II.2: Titrage acido-basique d'acide caprique dans le système à deux phases dans le milieu sulfate.	51
Figure II.3: Titrage acido-basique d'acide caprique dans le système à deux phases dans le milieu nitrate.	52
Figure II.4: Titrage acido-basique d'acide caprique dans le système à deux phases dans le milieu perchlorate.	53

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN MILIEUX SULFATE, NITRATE ET PERCHLORATE

Figure III.1: Détermination du degré de polymérisation du caprate de cuivre.	59
Figure III.2: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II) dans le milieu sulfate.	61
Figure III.3: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II) dans le milieu nitrate.	62

Figure III.4: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II) dans le milieu perchlorate.	63
Figure III.5: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Cu(II) à pH constant dans le milieu sulfate.	65
Figure III.6: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Cu(II) à pH constant dans le milieu nitrate.	66
Figure III.7: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Cu(II) à pH constant dans le milieu perchlorate.	67
Figure III.8: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction du Cu(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu sulfate.	70
Figure III.9: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction du Cu(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu nitrate.	71
Figure III.10: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction de du Cu(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu perchlorate.	72
Figure III.11: Structure possible d'un complexe de cation métallique Cu(II) avec l'acide caprique $\text{CuL}_2(\text{HL})_2\text{H}_2\text{O}$.	73
Figure III.12: Effet de la force ionique sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dans milieu sulfate ; $[(\text{HL})_2] = 0.005$ M.	75
Figure III.12: Effet de la force ionique sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dans le milieu nitrate; $[(\text{HL})_2] = 0.005$ M.	76
Figure III.14: Effet de la force ionique sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dans le milieu perchlorate; $[(\text{HL})_2] = 0.005$ M.	77
Figure III.15: Les variations de LogD en fonction de Log $[\text{NaClO}_4]$ à l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme; $[(\text{HL})_2] = 0.005$ M.	81
Figure III.16: Structure possible d'un complexe de cation métallique Cu(II) avec l'acide caprique $\text{CuL}_2\text{ClO}_4(\text{HL})_2 \text{H}_2\text{O}$.	82
Figure III.17: Comparaison de l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique entre les trois milieux aqueux à différentes force ionique dans le chloroforme; $[(\text{HL})_2] = 0.005$ M.	84

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'EXTRACTION DU NICKEL(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN MILIEUX SULFATE, NITRATE ET PERCHLORATE

Figure IV.1: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II) dans le milieu sulfate.	89
--	----

Figure IV.2: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II) dans le milieu nitrate.	90
Figure IV.3: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II) dans le milieu perchlorate.	91
Figure IV.4: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Ni(II) à pH constant dans le milieu sulfate.	93
Figure IV.5: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Ni(II) à pH constant dans le milieu nitrate.	94
Figure IV.6: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Ni(II) à pH constant dans le milieu perchlorate.	95
Figure IV.7: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction du Ni(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu sulfate.	98
Figure IV.8: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction du Ni(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu nitrate.	99
Figure IV.9: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction du Ni(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu perchlorate.	100
Figure III.10: Structure possible d'un complexe de cation métallique Ni(II) avec l'acide caprique $NiL_2(HL)_2 \cdot 2H_2O$.	101
Figure IV.11: Effet de la force ionique sur l'extraction de nickel(II) par l'acide caprique dans le milieu sulfate	103
Figure IV.12: Effet de la force ionique sur l'extraction de nickel(II) par l'acide caprique dans le milieu nitrate	104
Figure IV.13: Effet de la force ionique sur l'extraction de nickel(II) par l'acide caprique dans le milieu perchlorate.	105
Figure IV.14: les variations de LogD en fonction de Log $[NaClO_4]$ à l'extraction de nickel(II) par l'acide caprique dans le chloroforme; $[(HL)_2] = 0.02$ M.	109
Figure III.15: Structure possible d'un complexe de cation métallique Ni(II) avec l'acide caprique $NiL_2 ClO_4 (HL)_2 \cdot H_2O$.	110
Figure IV.16: Comparaison de l'extraction de nickel(II) par l'acide caprique entre les trois milieux aqueux à différentes force ionique dans le chloroforme; $[(HL)_2] = 0.02$ M.	111

CHAPITRE V

ETUDE DE L'EXTRACTION DU COBALT(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN MILIEUX SULFATE, NITRATE ET PERCHLORATE

Figure V.1: Influence du pH sur le coefficient de distribution dans le milieu sulfate.	117
Figure V.2: Influence du pH sur le coefficient de distribution dans le milieu nitrate.	118
Figure V.3: Influence du pH sur le coefficient de distribution dans le milieu perchlorate.	119
Figure V.4: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution D à pH constant dans le milieu sulfate.	121
Figure V.5: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution D à pH constant dans le milieu nitrate.	122
Figure V.6: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution D à pH constant dans le milieu perchlorate.	123
Figure V.7: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction de Co^{2+} par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu sulfate.	126
Figure V.8: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction de Co^{2+} par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu nitrate.	127
Figure V.9: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction de Co^{2+} par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu perchlorate.	128
Figure III.10: Structure possible d'un complexe de cation métallique (Co^{2+}) avec l'acide caprique $\text{CoL}_2(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	129
Figure V.11: Effet de la force ionique sur l'extraction de cobalt(II) par l'acide caprique dans le milieu sulfate ; $[(\text{HL})_2] = 0.02$ M.	131
Figure V.12: Effet de la force ionique sur l'extraction de cobalt(II) par l'acide caprique dans le milieu nitrate ; $[(\text{HL})_2] = 0.02$ M.	132
Figure V.13: Effet de la force ionique sur l'extraction de cobalt(II) par l'acide caprique dans le milieu perchlorate; $[(\text{HL})_2] = 0.02$ M	133
Figure V.14: Comparaison du l'extraction de cobalt(II) par l'acide caprique entre les trois milieux aqueux à différentes force ionique dans le chloroforme; $[(\text{HL})_2] = 0.02$ M.	137

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

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

Tableau I.1: Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide	16
Tableau I.2: Les valeurs de Log K_{ex} du zinc et du cadmium dans différents diluants.	24
Tableau I.3: pH de demi-extraction de différents ions métalliques ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) par la HNPz ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$).	25
Tableau I.4: Constantes apparentes d'extraction du cobalt et du nickel.	29
Tableau I.5 : Valeurs des constantes de dimérisation et distribution de l'acide caprique	32
Tableau I.6: Extraction d'aluminium, gallium et l'indium par l'acide caprique	38
Tableau I.7: Extraction de plomb par l'acide caprique	39
Tableau I.8: Extraction des actinides par l'acide caprique	39
Tableau I.9: Extraction de vanadium et manganiez, fer par l'acide caprique.	40
Tableau I.10: Extraction de cobalt et nickel par l'acide caprique	40
Tableau I.11: Extraction de zinc et cadmium par l'acide caprique dans le benzène	41
Tableau I.12: Extraction de cuivre par l'acide caprique	42

CHAPITRE II

ETUDE DU COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE DE L'ACIDE CAPRIQUE

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques d'acide caprique	47
Tableau II.2 : Les valeurs de pK_A dans les systèmes à deux phase (force ionique $I = 1$)	50

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN MILIEUX SULFATE, NITRATE ET PERCHLORATE

Tableau III.1: Valeurs des constantes d'extraction ($\text{Log } K_{\text{ex}}$) pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à 25°C. 69

Tableau III.2 : Valeurs des coefficients d'activités 79

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'EXTRACTION DU NICKEL(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN MILIEUX SULFATE, NITRATE ET PERCHLORATE

Tableau IV.1: Valeurs des constantes d'extraction ($\text{Log } K_{\text{ex}}$) pour l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique à 25°C. 96

Tableau IV.2 : Valeurs des coefficients d'activités 107

CHAPITRE V

ETUDE DE L'EXTRACTION DU COBALT(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN MILIEUX SULFATE, NITRATE ET PERCHLORATE

Tableau V.1: Valeurs des constantes d'extraction ($\text{Log } K_{\text{ex}}$) pour l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique à 25°C. 124

Tableau V.2 : Valeurs des coefficients d'activités 135

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux de transition constituent un problème préoccupant lorsqu'ils impliquent dans la pollution des ressources en eau. Leur impact sur l'environnement se manifeste, non seulement, par leur toxicité dommageable pour le milieu aquatique, mais également par leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire qui est une menace directe sur la santé des êtres vivants.

Pour éliminer cette pollution, l'extraction liquide-liquide ou l'extraction par solvant est l'une des techniques séparatives les plus courantes, qui constituent une méthode de choix permettant l'exploitation de minerais pauvres et la récupération d'éléments métalliques diverses recouvrant ainsi un champ d'applications industrielle et analytique très importants.

Cette méthode est particulièrement bien connue d'être l'une des techniques prometteuses pour séparer et concentrer les éléments des ions métalliques à partir de la solution aqueuse. Depuis les premières applications de l'extraction liquide-liquide aujourd'hui largement utilisée dans l'industrie nucléaire (séparation, récupération et purification d'éléments radioactifs), elle est aussi utilisée aussi bien dans les laboratoires de chimie analytique que pour les industries pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques. La flexibilité et les possibilités de la technique ont permis d'étendre l'extraction liquide-liquide aux traitements hydro métallurgiques des minerais «pauvres» et à la détoxification des effluents solides ou liquides. En réalité, quelques développements majeurs ont été menés aux besoins de la prévention contre la pollution (déchets nucléaires, métaux lourds toxiques) et comprend l'utilisation d'une grande variété d'agents extractants organiques de haute sélectives et dotés d'un pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques.

Compte tenu de la proximité d'ouvrages et publications rapportés dans ce domaine, l'essentiel des travaux réalisés vise le développement de cette technique par l'optimisation des paramètres qui la régissent tels que le pH, la concentration, le diluant et le milieu aqueux.

Pour cela, plusieurs extractants ont été développés et leurs propriétés extractives ont été évalués pour différents ions métalliques [4, 23, 51, 78].

Tout au long du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques. De par leurs multiples applications, ils occupent une place prépondérante dans les procédés d'extraction liquide-liquide.

Les acides carboxyliques ont été largement utilisés comme extractants dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification d'un certain nombre des métaux.

Parmi ces derniers, l'acide caprique (decanoïque) a été largement utilisé et son pouvoir extractif établi.

Dans ce contexte, nous avons entrepris l'étude de l'effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide caprique. Le but consiste à déterminer les principaux paramètres d'extraction des ces métaux.

La détermination et l'amélioration de ces paramètres se feront par la variation du pH, de la concentration de l'extractant et la variation de la force ionique.

L'étude du pouvoir extractant de l'acide caprique sera précédée par l'étude du comportement acido-basique dans un système biphasique de ce dernier.

Le travail réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale, comprend les cinq chapitres suivants :

Le chapitre I, porte sur les généralités de l'extraction liquide-liquide des métaux ainsi que des rappels bibliographiques concernant les différents extractants utilisés en générale et l'acide caprique en particulier.

Le second chapitre traite l'étude du comportement acido-basique dans un système biphasique de l'acide caprique.

Le troisième chapitre traite l'étude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique en fonction de la variation du pH, de la concentration de l'extractant et la force ionique dans les milieux sulfate, nitrate et perchlorate.

Le quatrième chapitre traite l'étude de l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique en fonction de la variation du pH, de la concentration de l'extractant et la force ionique dans les milieux sulfate, nitrate et perchlorate.

Le cinquième chapitre traite l'étude de l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique en fonction de la variation du pH, de la concentration de l'extractant et la force ionique dans les milieux sulfate, nitrate et perchlorate.

Une conclusion générale viendra enfin résumer les principaux résultats issus de ce travail.

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

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

I.1.1 Introduction

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est un procédé de transfert d'une ou de plusieurs espèces métalliques (soluté) entre deux phases liquides non miscibles.

Le système comprend généralement :

- Une solution aqueuse de cations métalliques, qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libres ou de complexes chargés ou neutres.
- Une phase organique appelée solvant, contenant un ou plusieurs extractants en solution dans un diluant organique.

L'extractant est une molécule organique susceptible de former des complexes lipophiles avec les espèces métalliques.

Le passage du substrat de la phase aqueuse vers la phase organique est appelé extraction. L'opération inverse s'appelle dés-extraction ou plus couramment, ré-extraction.

Des différences très faibles dans les propriétés de deux substrats peuvent se traduire par un écart important sur leurs extractions respectives, quand les réactifs et les conditions opératoires sont bien choisis.

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages : c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances

I.1.2 Principe de base de l'extraction liquide-liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur le transfert sélectif d'une espèce métallique M entre deux phases non miscibles, l'une est aqueuse et l'autre un solvant organique. Au cours du transfert, le potentiel chimique de l'espèce apparue en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'espèce M sont égaux dans les deux phases, on peut écrire :

$$\mu = \mu_{org} \quad (1)$$

μ : Potentiel chimique.

(org : désigne les espèces chimiques dans la phase organique)

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (2)$$

$$\mu_{org} = \mu_{org}^0 + RT \ln a_{org} \quad (3)$$

a : activité chimique.

T : température en °C.

R : constante des gaz parfaits.

$$\frac{a_{org}}{a} = \exp\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right) = P \quad (4)$$

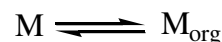
$\Delta\mu^0$: enthalpie libre standard de Gibbs de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

P : constante de partition.

I.1.2.1 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 de distribution de l'espèce M entre deux phases :

$$K = \frac{a_{M_{org}}}{a_M} \quad (5)$$

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

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_0} \quad (6)$$

: coefficient d'activité de M.

$[M]$: concentration molaire de l'espèce M.

C_0 : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L⁻¹.

L'expression (5) devient alors :

$$K = \frac{[M_{org}] \gamma_{M_{org}}}{[M] \gamma_M} \quad (7)$$

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 de distribution s'écrit :

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (8)$$

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

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]} \cdot cte \quad (9)$$

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

$$K' = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (10)$$

3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, au cas où les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante de distribution s'exprime suivant l'équation (7).

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 :

$$D = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (11)$$

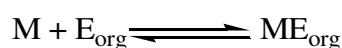
$[M_{org}]$: concentration totale de l'espèce M dans la phase organique.

$[M]$: 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 , l'équilibre d'extraction est le suivant :



On peut établir de la même façon l'expression de D, c'est ce que nous verrons dans le paragraphe de la classification des différents systèmes d'extraction.

I.1.2.2 Efficacité d'une extraction

L'extraction par solvant peut être exprimée par son efficacité (pourcentage d'extraction) ou le taux de métal extrait (E %) :

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

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.

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

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

I.1.2.3 Facteur de séparation

Le facteur de séparation appelé aussi coefficient de sélectivité α_{MN} de deux éléments M et N définis comme étant le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

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

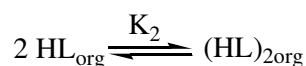
D_M : coefficient de distribution de l'espèce M.

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.1.2.4 Constante de dimérisation

Certaines molécules extractantes peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre [14] :



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

$$K_2 = \frac{[(HL)_{2org}]}{[(HL)_{org}]^2} \quad (15)$$

Les acides carboxyliques (RCO_2H), peuvent subir une dimérisation par formation de liaisons hydrogène.

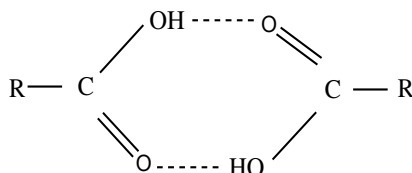


Figure I.1 : Structure dimérique des acides carboxyliques(RCO_2H) dans les solvants non polaires.

Où le rapport de distribution d , est une forme alternative du coefficient de distribution exprimé par:

$$d = ([HL]_{org} + [(HL)_{2org}])/[HL] \quad (16)$$

Ou

$$d = \frac{[HL]_{org} + 2[(HL)_{2org}]}{[HL]} \quad (17)$$

La substitution de K_d et K_2 dans l'expression (17) donne:

$$d = K_d (1 + 2K_2 K_d / [HL]) \quad (18)$$

avec $K_d = \frac{[HL]_{org}}{[HL]}$

K_d : représente la constante de distribution de la molécule HL.

I.1.3 Classification des différents systèmes d'extraction

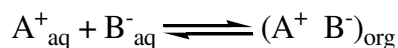
Selon la littérature, il existe plusieurs classifications des systèmes d'extractions. Quelques exemples des systèmes d'extractions courantes peuvent être présentés comme suit :

I.1.3.1 Classification de B.Tremillon [7]

La classification du système d'extraction de B.Tremillon est fondée sur la charge électrique de chaque phase, qui doit rester électriquement neutre.

Deux types de système d'extraction d'ions peuvent être distingués :

- a) Des systèmes faisant intervenir la coextraction d'un cation et d'un anion, tous deux initialement présentent en solution aqueuse et transférés ensemble dans la phase organique, dans les proportions stoechiométrique du point de vue de la neutralité de la charge électrique. Le système d'extraction prédominant est ainsi :



- b) Des systèmes faisant intervenir l'échange entre les deux phases des deux ions de même signe, (transfert en sens contraires, toujours en respectant l'électroneutralité de chaque phase). Cet échange d'ions (de cations ou d'anions) impliquent qu'un ion échangeable pré-existe dans la phase organique, c'est-à-dire nécessite la présence en solution dans le solvant d'un «échangeur d'ions» jouant le rôle d'agent d'extraction.

I.1.3.2 Classification de C. Poitrenaud [10]

C. Poitrenaud a classé les systèmes d'extraction en trois grandes catégories :

- 1- Système d'extraction de molécule par simple partage.
- 2- Système d'extraction d'agrégat d'ions :
 - a- Extraction directe d'agrégat d'ions.
 - b- Extraction d'agrégat d'ions par solvation.
 - c- Extraction de complexe métallique anionique.
- 3- Système d'extraction des complexes moléculaires :
 - a- Extraction de complexes simples d'anions organiques.
 - b- Extraction des chélates.

I.1.3.3 Classification de Marcus et Kertes [72]

La classification de Marcus et Kertes est fondée sur le type de mécanisme d'extraction mise en œuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques.

Quatre systèmes d'extraction sont recensés :

- a- Distribution par simple partage
- b- Distribution impliquant un extractant aux propriétés chélatantes et/ou acide
- c- Distribution impliquant une solvation en phase organique
- d- Distribution par formation de paires d'ions

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la classification de Marcus et Kertes, que nous avons ensuite donné quelques détails pour chaque cas.

a. Distribution par simple partage

Dans le cas de distribution par simple partage, le partage d'une molécule est fondé uniquement sur la différence de solubilité du soluté entre les phases aqueuse et organique. La seule réaction pouvant se produire à l'agrégation du soluté (dimère, trimère, etc.). Il est alors fréquent que les propriétés des agrégats, notamment en ce qui concerne la solubilité, soient différentes de celles du monomère. L'expression complète du coefficient de partage nécessite donc de connaître la valeur des constantes de formation des agrégats.

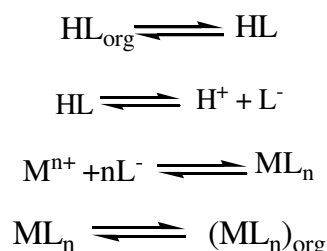
Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

b. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)

Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique M^{n+} par un extractant chélatant HL situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement).

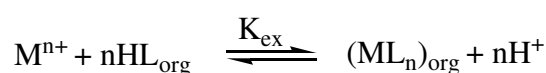
Le complexe formé ML_n est neutre électriquement et complètement coordonné. L'extractant HL est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse.

L'extraction de M peut être formellement écrite suivant les différents équilibres ci-dessous:



Il est aussi possible de schématiser ce processus à travers une seule équation-bilan, si l'on considère que les espèces majoritaires sont M^{n+} , H^+ en phase aqueuse et HL, ML_n en phase organique.

On a alors :



La constante d'équilibre s'écrit comme suit :

$$K_{ex} = \frac{[(ML_n)_{org}][H^+]^n}{[M^{n+}][(HL)_{org}]^n} \quad (19)$$

et de coefficient de distribution :

$$D = \frac{[(ML_n)_{org}]}{[M^{n+}]} \quad (20)$$

d'où la relation :

$$\text{Log}D = \text{Log}K_{ex} + n \text{pH} + n \text{Log}[(HL)_{org}] \quad (21)$$

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 carboxyliques, 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 :

$$\text{Log}\alpha_{MN} = \text{Log}\frac{D_M}{D_N} = \text{Log}\frac{K_M}{K_N} + (m-n)\text{pH} + (m-n)\text{Log}[(HL)_{org}] \quad (22)$$

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.

c. Distribution impliquant une solvation en phase organique

La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de la solvation. Cependant, un grand nombre d'espèces peuvent être stabilisés en phase organique par solvation.

L'extraction par solvation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique.

La solvation nécessite que l'extractant puisse impliquer un doublet libre dans une liaison avec l'espèce à extraire, grâce à un atome donneur tel que O-, N-, S- ou P- etc.

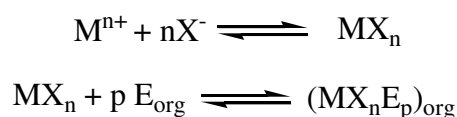
On peut citer à titre d'exemple les cétones, les alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphates ou oxyde de phosphore, les acide carboxylique. Il est toutefois important de signaler qu'une fonction de type donneur d'électrons ne suffit pas pour que la molécule agisse comme un extractant solvant; en effet, encore faut-il qu'elle soit beaucoup plus soluble en phase organique. La plupart des extractants ont une petite partie hydrophile (la partie donneuse d'électrons) et une partie hydrophobe beaucoup plus importante, permettant la solubilisation dans le diluant.

L'extraction par solvation pour une espèce I peut se résumer ainsi :



Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée. C'est ce qui se passe avec un ion métallique M^{n+} . Un contre-ion, halogéné X^- par exemple, joue le rôle de ligand afin de former un complexe neutre, MX_n .

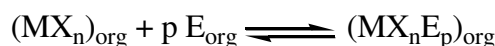
Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvaté en phase organique par un extractant approprié :



Il est aussi possible que l'espèce neutre puisse passer en phase organique et être solvatée par la suite dans cette même phase. Dans ce cas, une étape supplémentaire doit être écrite :

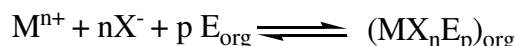


La solvatation a alors lieu en phase organique :



Cependant, ces deux schémas correspondent au même équilibre thermodynamique.

Il est aussi possible de schématiser ces deux processus par une seule équation si on considère un extractant E, un cation métalliques M^{n+} et d'un anion X, donc l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



dont la constante d'extraction est :

$$K_{ex} = \frac{[(MX_nE_p)_{org}]}{[M^{n+}][X^-]^n[E_{org}]^p} \quad (23)$$

le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D = \frac{[(MX_nE_p)_{org}]}{[M^{n+}]} = K [X^-]^n [E_{org}]^p \quad (24)$$

on peut écrire donc:

$$\text{Log}D = \text{Log}K + n \text{Log}[X^-] + p \text{Log}[E_{org}] \quad (25)$$

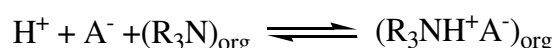
L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stoechiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre.

d. Distribution par formation de paires d'ions

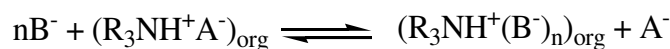
L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit d'une extraction d'ions associés.

La partie cationique de la paire d'ions est habituellement un cation alkylammonium, arsonium ou phosphonium.

Dans le cas d'une extraction par les amines, cette dernière est préalablement salifiée par un acide minéral :



Le sel d'ammonium quaternaire est alors capable d'échanger son anion A^- avec un ou plusieurs complexes B^- de la phase aqueuse :



I.1.4 Les diluants et leur rôle

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

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

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

Le diluant est alors non seulement utilisé comme porteur de l'extractant et de complexe organométallique extrait, mais participe aussi au processus d'extraction.

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

- 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.

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés.

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

Tableau I.1 : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide [73,35]

	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Constante diélectrique E	Solubilité dans l'eau (g/l d'eau)
Hydrocarbures :			
n-hexane	0.66	1.9	0.15
n-heptane	0.68	1.9	0.05
Cyclohexane	0.78	2.0	0.1
Benzène	0.89	2.3	1.8
Toluène	0.86	2.4	0.5
Mésitylène	0.86	2.0	<0.1
Hydrocarbures substitués :			
Dichlorométhane	1.33	9.1	20
Chloroforme	1.50	4.8	10
Tétrachlorure de carbone	1.60	2.2	0.8
Dichloroéthane 1,2	1.26	10.4	9
Nétraméthane	1.14	36	10
Nétrobenzène	1.204	34.78	
m-dichlorobenzène	1.28	5.0	0.1
Alcools :			
Hexanol-1	0.82	13.3	7
Octanol-1	0.82	10.34	
Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
2-Ethyl-1-hexanol		4.4	
Ethers :			
Diéthylique	0.72	4.2	75
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.7
di(2-chloroethyl) éther		21.2	

Cétones :			
Diéthylecétone	0.81	17	47
Méthylisobutycétone	0.8	13.11	16
Méthyléthylcétone	0.805	18.11	
Cyclohexanone	0.95	18.5	50
Esters :			
Acétate d'éthyle	0.9	6.02	86
Butyl acetate	0.876	5.01	
Tributyl phosphate(TBP)	0.97	8.91	6

Contrairement à l'eau ($\epsilon = 78$ à 20°C), pratiquement tous les solvants organiques utilisés pour l'extraction présentent une faible valeur de la constante diélectrique.

I.1.5 Phénomène synergique et antagonisme

T.V. Healy [70] établit la classification suivante pour tous les systèmes de synergie par association de deux extractants:

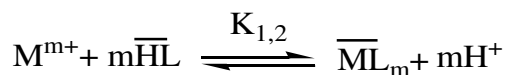
- Extractant échangeur de cations / extractant neutre
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anion
- Extractant échangeur d'anions / extractant solvant
- Deux extractants échangeurs de cations
- Deux extractants neutres
- Deux extractants échangeurs d'anions

Le mélange d'un extractant acide (HL), chélatant ou non et d'un extractant solvant (S), constitue le système synergique le plus étudié et le mieux connu dans la littérature.

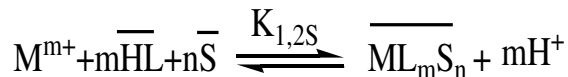
En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N. Irving [55], permettant de prévoir la synergie:

- Un extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique;
- Le second extractant se substitue aux molécules d'eau de coordination du complexe métallique neutre, le rendant ainsi plus lipophile;
- Ce deuxième extractant est coordonné moins fortement que le premier;
- La coordination du métal est favorable;
- La géométrie des extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

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



(Équilibre d'extraction de M par HL seul)



(Équilibre d'extraction de M par le mélange HL+S)

De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique suivant:



I.2. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

L'extraction liquide- liquide est une méthode de séparation permettant l'isolement des substances présentes dans une solution par transfert sélectif dans une autre solution non miscible à la première.

Pendant les années 1900 à 1940, l'extraction par solvants a été principalement employé par les chimistes pour séparer les substances organiques.

Fortement développés depuis les années 40, l'extraction liquide-liquide permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, la récupération et la concentration d'éléments métalliques. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

L'extraction liquide – liquide est aujourd'hui largement utilisée aussi bien dans les laboratoires de chimie analytique que par les industries pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques. Elle est également très employée en hydrométallurgie pour la récupération d'éléments précieux ou toxiques dans les effluents tels ceux des ateliers de traitement des surfaces.

Dans le but d'extraire le cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) et d'étudier l'effet de la force ionique du milieu aqueux sur l'extraction liquide-liquide par l'acide caprique. Nous avons fait une recherche bibliographie sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels.

I.2.1 Les grandes classes d'agents extractants

Il existe plusieurs systèmes de classification des agents extractants dont le plus important se base sur leur mécanisme d'action dans l'extraction des métaux.

Les extractants les plus connus peuvent être classés comme suit [45] :

- **les extractants acides :**

Comme les acides :

- mono – et di-alkyl phosphorique: tel que, les acides mono- et di-2-ethylhexyl phosphorique, l'acide di-n-butyl phosphorique
- acides phosphonique: tel que, l'acide mono-2-ethylhexyl phosphonique et l'acide di-2,4,4-triméthyl pentyl phosphonique
- acides phosphiniques : tel que, l'acide di-2-ethylhexyl phosphinique

- **Les extractants basiques :**

On cite : les amines primaires, secondaires et tertiaires et les sels ammonium quaternaires, tel que: la di-tridécyl amine, la di-isotridécyl amine, la tri-octyl amine et la tri-isooctyl amine et le chlorure de tri-octylméthyl ammonium.

- **Les extractants par solvation :**

Parmi ces agents extractants on cite : les tri-alkylphosphates, tel que : le di-n-butylbutyl phosphanate et les oxydes tri-alkyl phosphoniques (exemple : oxyde tri-n-octyl phosphine).

- **Les extractants par chélation :**

On cite les oximes, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

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

Les agents extractants diffèrent par leurs mécanismes d'action dans l'extraction par d'autres caractérisations par lesquelles les bons agents extractants se distinguent et pour lesquelles ils sont généralement utilisés à l'échelle industrielle, ces caractéristiques sont :

- Un faible prix de revient.
- Une très faible solubilité dans les phases aqueuses.
- Une très forte solubilité dans les diluants couramment utilisés.
- Une bonne stabilité chimique pour une réutilisation dans plusieurs cycles d'extraction.
- Formation d'émulsion instable avec les phases aqueuses.
- Un fort pouvoir d'extraction.
- Doit permettre une réextraction facile.
- Être inflammable, non volatil et non toxique.
- Avoir une bonne cinétique d'extraction.

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

I.2.2 Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels

Plusieurs types de molécules sont susceptibles d'extraire les métaux de transitions. L'extraction s'effectue soit par formation de paires d'ions, par solvatation, 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.2.2.1 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.

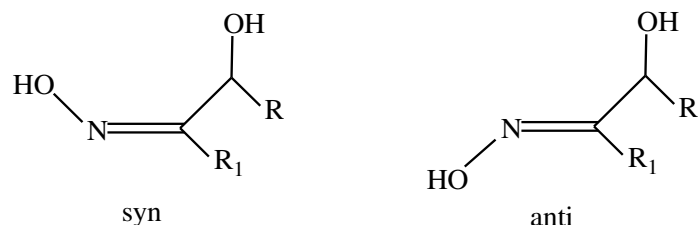
Lorsque l'extraction de l'ion métallique est réalisée par formation de liaison N-métal, l'extractant agit généralement en tant que solvatant. Cela est dû au pKa relativement élevé des systèmes azotés. Cependant, d'autres atomes donneurs présents dans la molécule, tels que l'oxygène ou le soufre, sont 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.

a. 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:



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

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

T. Sato et coll. [68] 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 ($[\text{LIX 63}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 2$ et 9 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 plan 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 [36].

C. Parija et coll. [11,9] 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 [42] 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 N-phénylhydroxamique (LIX 1104) ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le toluène.

Cette étude a mis en évidence que seul le cuivre(II) est extrait à des faibles 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, $\text{pH}_{1/2} = 5,5$.

L'équilibre d'extraction des ions métalliques peut être décrit par la réaction générale suivante:



avec HL = LIX 1104

Ces auteurs ont déterminé, pour chacun des métaux, le type du complexe extrait. Ils ont trouvé des complexes de stoechiométrie ML_2 pour le manganèse, le cobalt, le zinc et le cadmium et $\text{ML}_2(\text{HL})$ pour le nickel et le cuivre.

D'autres auteurs [50] ont aussi montré l'existence des complexes suivants: CuL_2 , CoL_2 et $\text{NiL}_2(\text{HL})$ lors de l'extraction des mêmes métaux par l'acide N-phénylhydroxamique.

b. Extraction par des oximes

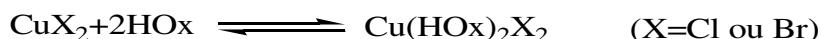
Tout comme les hydroxyoximes, les oximes (aldoximes et cétoximes), composés de type R(H)C=NOH , peuvent exister sous deux formes: les isomère syn et anti (figure I.3).



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

K. Inoue et coll. [39] 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.

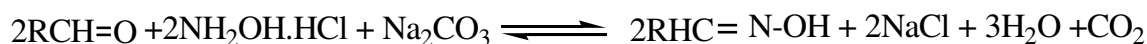
Ce milieu fortement acide permet aussi d'extraire le nickel, mais dans des proportions moindres. De plus, il est nécessaire que la concentration de l'acide soit supérieure à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

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 ($[H^+] > 8 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce phénomène a d'ailleurs été constaté par L.D. Redden et coll. [43] 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 ($NH_2OH.HCl-Na_2CO_3$), l'aldéhyde réagit suivant la réaction ci-dessous et il est possible de reformer l'oxime dégradée:



c. Extraction par des pyrazolones

D. Barkat et coll. [12,74] 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'extracten, la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse (la force ionique). Ils ont montré que l'extraction des ions métallique augmente si la force ionique diminue.

Les valeurs des constantes d'extraction du zinc(II) et du cadmium(II) sont résumées dans le tableau I.2.

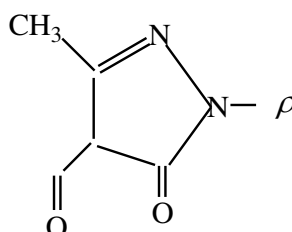
Tableau I.2: Les valeurs de Log K_{ex} du zinc et du cadmium dans différents diluants.

Diluant	Toluène	Chloroforme	MIBK
Zinc	-6.16	-6.17	-3.76
Cadmium	-6.20 [61]		
	-9.01	-9.06	-6.11
	-9.50 [61]		

Pour les deux métaux, la meilleure extraction suit l'ordre suivant:

MIBK > toluène ~ chloroforme.

W. Mickler et coll. [71] se sont intéressés à l'extraction de métaux tel que le nickel(II) par la 4-acyl-5-pyrazolone, dont la formule développée générale est:



avec ρ groupement acyle.

Lorsque la concentration des ions métalliques varie de 10^{-5} à 10^{-4} mol.L⁻¹ pour une concentration de l'extractant de 10^{-3} à 10^{-2} mol.L⁻¹ dans le kérosène, les auteurs trouvent pour le nickel(II) un pH de demi-extraction de 6,70, lorsque l'extractant est la 4-stéaroyl-pyrazol-5-one ou la 4-2-éthylhexanoyl-pyrazol-5-one.

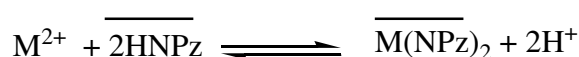
M.C. Ogwuegbu et coll. [46] se sont intéressés à l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre(II) et du fer(III) ($0,02$ mol.L⁻¹) par la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) utilisé à $0,02$ mol.L⁻¹, dans le chloroforme ou dans un mélange de 80% de chloroforme et 20% d'alcool 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.3.

Tableau I.3: pH de demi-extraction de différents ions métalliques ($0,02$ mol.L⁻¹) par la HNPz ($0,02$ mol.L⁻¹).

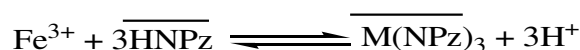
	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(III)
pH _{1/2}	3.1	4.0	1.9	1.8

La réaction générale d'extraction est la suivante:



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

Pour le fer(III) on a:

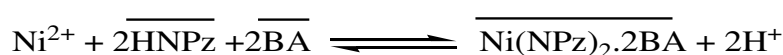


Le complexe du nickel est jaune, celui du cobalt orange, celui du cuivre vert-gris et le complexe du fer est rouge-bordeaux. Ces couleurs sont généralement signe de la présence de molécules d'eau au sein du complexe extrait.

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

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.

d. 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 stoechiométrie 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 [19].

D'autre part l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par la salicylidèneaniline dans différents diluants a été aussi étudiée par Y. Boukraa et coll.[20]. Différentes stoechiométries des complexes organométalliques extraits ont été déterminées par la méthode d'analyse des pentes. Le mode principal d'action du salicylidèneaniline 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 .

A. Aidi et coll. [79] a étudié l'extraction de cuivre(II) à partir de milieu sulfate par N-(2-hydroxybenzylidène)aniline est étudié en fonction de pH, concentration de l'extractant, nature de diluant et en fonction de température.

I.2.2.2 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) [45,38].

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

a. 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 monothiophosphinique (Cyanex 302) et di-(2,4,4-tri-méthylpentyl) thiophosphinique(Cyanex 301).

Contrairement aux extractants monothiophosphiniques qui, grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires, se présente sous forme dimère dans des solvants de faibles polarités [72], les extractants dithiophosphiniques sont, quant à eux, sous forme monomère. En effet, le groupement S-H est un donneur de proton relativement faible [9], et l'atome de soufre agit comme un accepteur de proton, nettement moins fort que l'oxygène.

K. Tait Brian [41] 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.

b. Acides organophosphorés oxygénés

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

Ces extractants sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvation, 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 [8].

R: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$

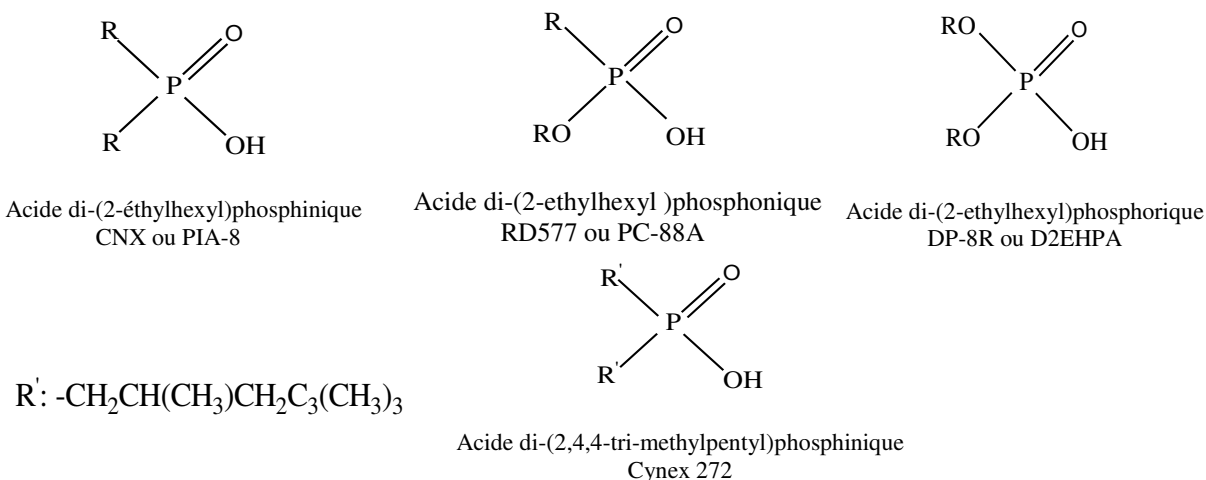


Figure I.4: Acides organophosphorés oxygénés.

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

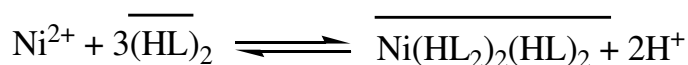
-La densité de charge du groupement P(O)O [75]. En effet, lorsque la densité de charge, portée par l'atome d'oxygène du groupement phosphoré augmente, la réactivité du groupement P(O)O vis-à-vis du métal s'affaiblit. Ce phénomène serait dû à la compétition avec les ions H⁺. De même, plus le groupement P=O est basique, plus l'extraction 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 solvation et donc une meilleure extraction.

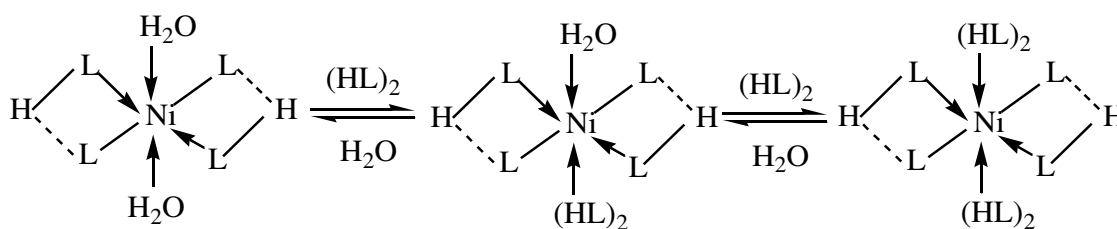
-L'acidité de l'acide organophosphoré. En effet, le mécanisme d'extraction des métaux divalents cuivre(II), zinc(II), cobalt(II) et nickel(II) est un mécanisme d'échange de cation. Donc plus l'extractant est acide, mieux il extrait l'ion métallique.

J.S. Preston [37] a montré que suivant la concentration de l'extractant (ici PC-88A), trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II):

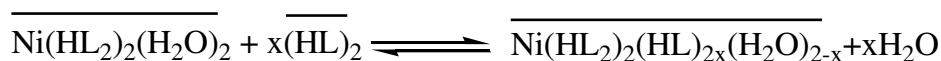
- entre 0.25 mol.L⁻¹ et 0.30 mol.L⁻¹, n = 2;
- entre 0.38 mol.L⁻¹ et 1,00 mol.L⁻¹, n = 3; (décrit par l'équation ci dessous);
- enfin entre 1.00 mol.L⁻¹ et 2.00 mol.L⁻¹, n = 4.



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:

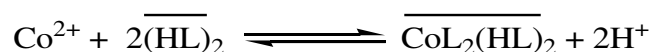


L'équation générale est donc



Le même mécanisme d'extraction pour le nickel a été déterminé par D.B. Dreisinger et coll. [13].

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



Le tableau I.4 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.4: Constantes apparentes d'extraction du cobalt et du nickel. D'après I. Komasa et coll. [34, 33].

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

** : Unité m³.kmol⁻¹

J.S. Preston [37] 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. [85] ont étudié dans le kérosène deux autres organophosphorés, dont l'acide dioctylphenylphosphonique(DOPPH)(i-C₈H_{17-φ})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). Dans ce cas, l'extractant le plus efficace est le DOPPH, puis le DAPH.

M.A. bayyari et coll. [44,84] ont étudié l'effet de la force ionique élevée du milieu perchlorate et nitrate sur l'extraction du Th(IV) par l'acide didodecylphosphorique (HDDPA). L'extraction de Th(IV) augmente avec l'augmentation de la force ionique.

I.2.2.3 Composés oxygénés

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

a. Extraction par des cétones

Les cétones sont des composés de type $R(C=O)R$. Elles permettent l'extraction d'ions métalliques à travers l'atome d'oxygène doublement lié au carbone. L'extraction s'effectue par solvataion. 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 β -dicétones, telle que la l'Hostarex DK-16.

L'Hostarex DK-16 est une β -dicétone permettant notamment l'extraction du cobalt, du zinc, du cuivre, du fer et du nickel.

S. Przeszlakowski et coll. [86] se sont intéressés à ces métaux. En milieu ammoniacal ($[NH_4SO_4] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$), 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 $pH_{1/2}$ de 1,55, suivi du cobalt(II) pour un $pH_{1/2}$ de 4,0. Le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) ont approximativement le même $pH_{1/2}$ d'extraction ($pH_{1/2} = 6,6$).

A partir d'un pH de 8, l'extraction diminue fortement, en raison de l'apparition de complexes ammoniacués non extractibles.

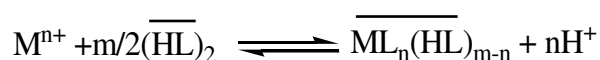
La dés extraction est rapide (3 minutes maximum) en solution diluée d'acide sulfurique.

b. 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 solvataion en impliquant le doublet libre de la fonction $C=O$.

J.S. Preston [38] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique, 2-bromodécanoïque, naphthénique et diisopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un $pH_{1/2}$ de 4,49. Avec d'autres composés, le $pH_{1/2}$ est supérieur à 5,26 et atteint 6,34 dans le cas de l'acide versatique.

Le mécanisme thermodynamique mis au jour par l'auteur reflète, comme nous l'avons dit précédemment, la possibilité pour ce type d'acide d'extraire à la fois par échange cationique et solvataion:



En milieu sulfate, E. Jääskeläinen et coll. [15,16] confirment ce mécanisme d'extraction pour le nickel(II).

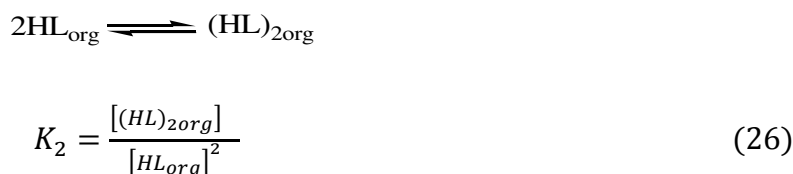
M.J. Joycoock et col. [47] ont étudié l'effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide octanoïque à force ionique constante (1 mole. dm⁻³). Les auteurs ont montré que le cuivre(II) est plus facilement extrait à partir du milieu nitrate et chlorure ce dernier est facilement que le sulfate.

I.2.3 Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acide caprique

Nous nous sommes ensuite intéressés dans cette partie à l'extraction des métaux de transition qui lui sont plus ou moins proches à 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 dans la plupart des diluants de faibles polarités, qui ne forment pas avec cet acide des liaisons hydrogènes forts [31].

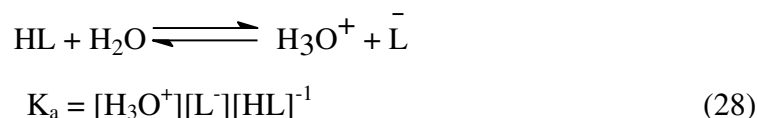
La dimérisation de HL dans la phase organique est donnée par



La distribution de l'acide caprique HL dans un solvant organique et un autre aqueux est décrite comme suit :



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



Dans le tableau I.5, on donne deux valeurs de log K_d dans deux systèmes différents

Tableau I.5 : Valeurs des constantes de dimérisation et distribution de l'acide caprique

Phase aqueuse	Diluent	Log (K ₂) M ⁻¹	Log(K _d)	Ref.
0.1 M (Na ⁺ , H ⁺) ClO ₄ ⁻	Benzène	2.85	2.4	[28]
	méthyl-4 pentanone-2		4.04	[18]

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.

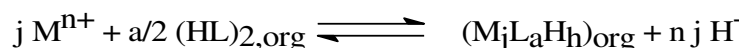
Le mécanisme d'extraction par l'acide caprique et la nature des complexes métalliques formés, dépendent de plusieurs facteurs [40] :

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

L'espèce polymère est souvent impliquée dans l'extraction de métal avec l'acide caprique, l'équilibre d'extraction est parfois plus compliqué que dans le système d'extraction chélate.

Comme il est évident du traitement suivant, c'est avantageux et souvent indispensable d'étudier la concentration totale du métal dans la phase organique équation(31) au lieu de la proportion de distribution conventionnellement utilisé équation(30).

Quand un j- merization d'acide caprique du métal de la composition M_jL_aH_h (nj = a - h) est responsable de l'extraction d'un ion métallique Mⁿ⁺ avec un acide caprique HL, l'équilibre d'extraction s'écrit comme suit :



Avec

$$K_{ex} = \frac{[M_j L_a H_h]_{org} [H^+]^{nj}}{[M^{n+}]^j [(HL)_2]_{org}^{a/2}} \quad (29)$$

La proportion de distribution D du métal entre la phase organique et aqueuse est donnée par :

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

$$= \sum_j \sum_a \left(j K_{ex} [M^{n+}]^{j-1} \alpha_M^{-1} [(HL)_2]_{org}^{a/2} [H^+]^{-nj} \right) \quad (30)$$

$C_{M,org}$: les concentrations totales du métal dans les phases organiques

$C_{M,aq}$: les concentrations totales du métal dans les phases aqueuses

α_M : le coefficient de réaction tenant compte de la complexation du métal dans la phase aqueuse [5].

La concentration totale du métal dans la phase organique est écrite comme suit :

$$C_{M,org} = \sum_j \sum_a j [M_j L_a H_h] = \sum_j \sum_a \left(j K_{ex} [M^{n+}]^j [(HL)_2]_{org}^{a/2} [H^+]^{-nj} \right). \quad (31)$$

Quand $M_j L_a H_h$ est responsable de l'extraction, on peut tirer respectivement des équations (30) et (31) les équations (32) et (33) sont tirées d'équations (30) et (31), respectivement :

$$\log D = (j-1) \log [M^{n+}] + \frac{a}{2} \log [(HL)_2]_{org} - nj \log [H^+] - \log \alpha_M + \log j + \log K_{ex} \quad (32)$$

et

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

Selon l'équation (33), la courbe de $\log D$ en fonction $-\log [H^+]$ à $[(HL)_2]_{org}$ constante, est une droite de pente de n seulement quand j et α_M sont égaux à l'unité. Pour l'espèce polymère extraite, le coefficient de distribution D , dépend non seulement de $[H^+]$ et $[(HL)_2]_{org}$, mais aussi de la concentration d'ion métal. La droite tirée l'équation (32) donne une courbe présente par la figure I.5.

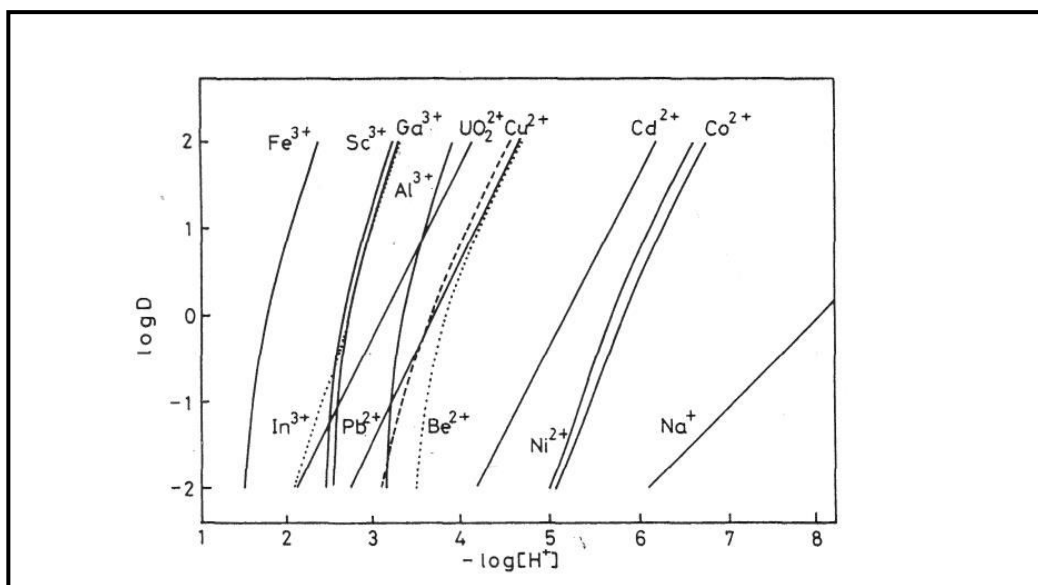


Figure I.5: Les courbes de $\log D$ en fonction $-\log [H^+]$ pour l'extraction d'ions métallique par l'acide caprique dans le benzène.

Ces courbes sont tirées de l'équation (32) avec les résultats pris de références [22, 23, 51, 52, 56, 57, 58], à la concentration totale de métal $C_M = 5 \times 10^{-3} \text{ mol. dm}^{-3}$ et la concentration totale d'acide caprique $C_{HL} = 1.0 \text{ mol. dm}^{-3}$.

Comme il est indiqué dans Figure I.5, la courbe tombe sur la ligne droite avec une pente de n pour des valeurs de D relativement hautes ($D > 10$).

D'autre part selon l'équation (33), le diagramme de $\log C_{M,org}$ en fonction de $(\text{Log}[M^{n+}] - n \log[H^+])$ à concentration d'acide caprique constante présente une droite de pente j (degré de polymérisation). Si deux ou plusieurs espèces avec des différents degrés de polymérisation sont responsable de l'extraction, comme dans le cas d'indium, le cobalt et le nickel [51, 52, 53] ce diagramme donne une courbe figure I.6.

L'analyse de cette courbe nous permet de voir la variation dans le degré de polymérisation de l'espèce extraite [51, 52].

Il est à noter que dans la plupart des cas, l'acide caprique est responsable à la polymérisation du complexe métallique.

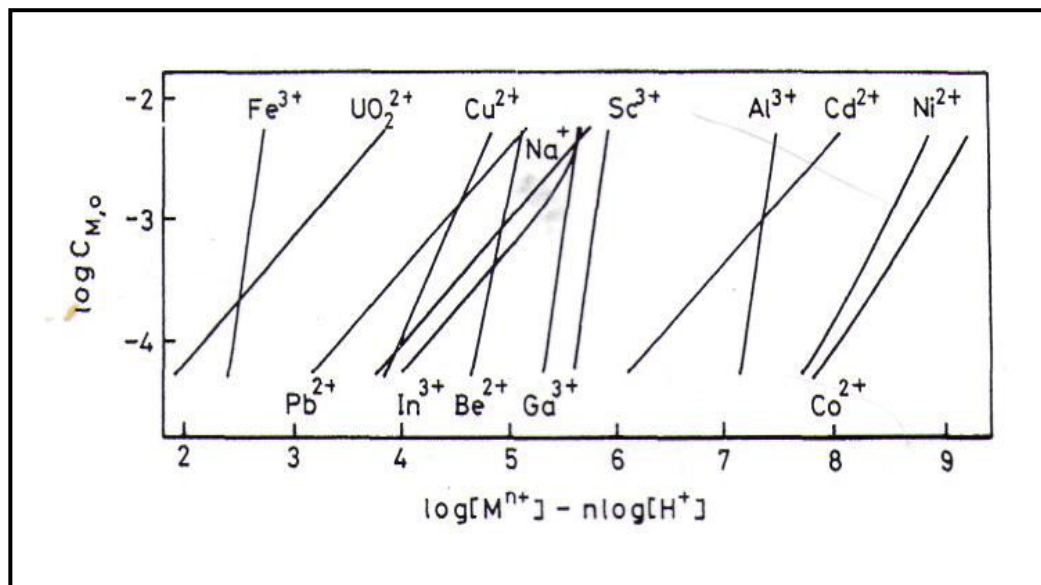


Figure I.6: Les courbes de $\log C_{M,org}$ en fonction de $(\log[M^+] - n \log[H^+])$ pour l'extraction d'ions métallique avec l'acide caprique dans le benzène.

Si la concentration de l'acide caprique est élevée et la concentration du métal est basse dans la phase organique, le plus bas degré de polymérisation de complexe extrait est observé [80].

Le diagramme, selon l'équation(32) a une utilisation générale dans des études non seulement sur le système d'extraction carboxylate mais aussi sur le système d'extraction chélate. par exemple le vanadium (V) 8-quinolinolate a été trouvé pour être extrait comme un oxo-, se rapprochant de la forme dimérique dont la structure est établie par la cristallographie RX.

L'équation(33) donne directement la relation suivante :

$$\log C_{M,org} - j(\log[M^{n+}] - n \log[H^+]) = \frac{a}{2} \log[(HL)_2]_{org} + \log j + \log K_{ex} \quad (34)$$

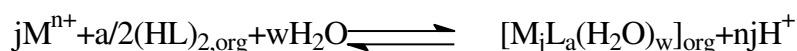
Le côté gauche de l'équation(34) peut être tracé en fonction de $\log[(HL)_2]_{org}$ sous des conditions où seulement un j-mérisation de carboxylate est responsable de l'extraction.

Les courbes sont calculées par l'équation(33) avec les résultats pris dans les mêmes références que dans la figure I.5 et dans les mêmes conditions.

La courbe est une droite de pente $(a/2)$, permettant ainsi la détermination du nombre de ligand carboxylate impliqués dans l'espèce extraite. De l'intersection de la courbe, nous trouvons la constante d'extraction $\log K_{ex}$. Quand deux (ou plus) espèces impliquant un nombre différent de ligand d'acide caprique responsable à l'extraction, le diagramme du côté gauche d'équation (34) en fonction de $\log[(HA)_2]_{org}$, provoque une courbe. Dans ce cas, selon la méthode d'affinement de la courbe, la courbe est comparé avec une famille des courbes normalisées, le nombre total de

ligand carboxylate impliqués dans l'espèce extraite et la constante d'extraction correspondante peut être déterminée [57, 58, 23].

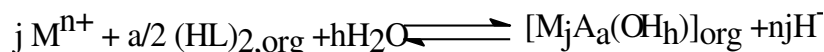
Quand le nombre de coordination de l'ion métallique dans l'espèce extraite ne satisfait pas la coordination avec le carboxylate et l'acide carboxylique, la détermination d'eau doit être faite sur l'espèce extraite. Si une espèce hydratée extraite est impliquée dans l'extraction, l'équilibre suivant est approprié à l'extraction:



avec :

$$K = \left[M_j L_a H_h (H_2O)_w \right]_{org} [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HL)_2]_{org}^{-a/2} \quad (35)$$

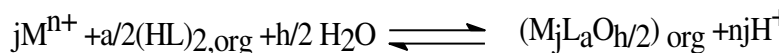
Quand la charge sur l'ion de métal est complètement neutralisée avec les carboxylates, h est zéro ou positif et $a \geq nj$. Cependant dans quelques cas nous trouvons h négatif. Dans ces cas, la détermination d'eau est indispensable dans la découverte de la composition correcte de l'espèce extraite. Si nous trouvons h molécules d'eau pour $M_jL_aH_h$, l'espèce extraite doit être écrite comme $M_jL_a(OH)_h$ avec l'équilibre d'extraction suivant :



avec:

$$K = \left[M_j L_a H_h (OH)_h \right]_{org} [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HL)_2]_{org}^{-a/2} \quad (36)$$

Si, d'autre part, le nombre de molécules d'eau trouvées pour $M_jL_aH_h$ est $h/2$, alors $h/2$ groupes oxo doit être impliqué dans l'espèce extraite au lieu de h groupes hydroxo. Dans ce cas l'équilibre devient approprié à l'extraction:



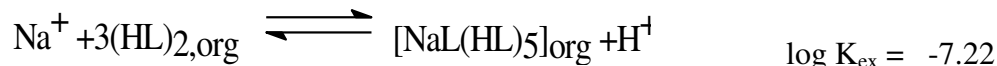
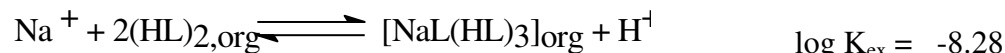
avec :

$$K = \left[M_j L_a H_h O_{h/2} \right]_{org} [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HL)_2]_{org}^{-a/2} \quad (37)$$

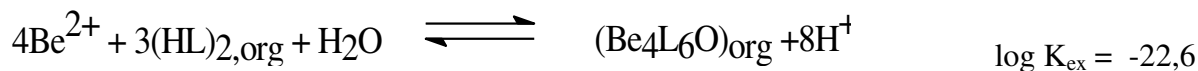
Les sels des métaux alcalins sont généralement employés pour tenir la force ionique constante de la phase aqueuse. Donc, même dans l'extraction d'un ion métallique d'autre que des ions des métaux alcalin avec l'acide caprique, nous devons aussi considérer l'extraction d'ions des métaux alcalins comme des carboxylates simples ou bien un mélange métal-carboxylate.

Dans l'extraction d'ions du métal d'alcalin avec des acides carboxyliques aliphatiques de C_7-C_9 , Mikhailichenko et Rozen ont trouvé l'ordre suivant de capacité d'extrait : $K^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$.

Pour l'extraction d'ions du sodium avec l'acide caprique dans le benzène, Nakasuka [59] ont proposé l'équilibre d'extraction suivant :



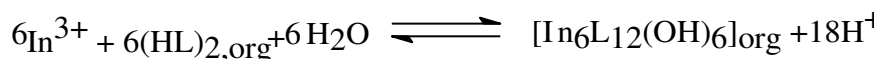
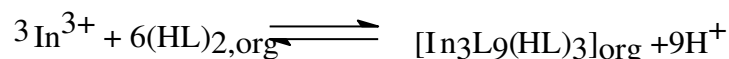
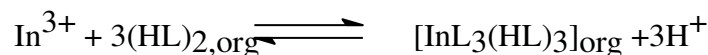
Dans le cas des métaux des alcalins terreux, Kodama et coll. [56] ont trouvé l'équation (37) appropriée à l'extraction de béryllium(II) avec l'acide caprique dans le benzène. La titration Karl-Fischer a révélé une molécule d'eau par quatre Be, ces auteurs ont proposé l'équilibre d'extraction suivant :



Le béryllium est l'unique parmi les ions de métal est extrait comme un tetramérique carboxylate, dont la structure a été préposée pour être semblable au tetramérique acétate de béryllium. Dans les derniers, quatre atomes de béryllium sont rapprochés par un oxo et six acétates.

Dans le cas de l'aluminium, gallium et indium ces ions se forment jusqu'à un hexane décanat avec la non coordination de solvants comme le toluène et le benzène [23, 26, 51].

Dans l'extraction d'indium, les trois espèces est monomère, trimère et hexamère, tous ayant une composition définie, sont dans l'équilibre avec l'un l'autre dans la phase organique:



Schweitzer et Anderson [19], travaillant à une concentration très basse de métal, ont trouvé l'espèce monomérique d'indium $\text{InL}_3(\text{HL})_3$ dans l'extraction avec l'acide hexanoïque dans le chloroforme. Cette composition est en accord avec celle trouvée dans l'extraction de décanat [26].

Dans le tableau I.6 on résume la composition et la constante d'extraction des divers caprates de l'aluminium, gallium et l'indium

Tableau I.6: Extraction d'aluminium, gallium et l'indium par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	logK _{ex}	Référence
Benzène	Al ₆ L ₁₂ (OH) ₆ ,	-46.1	[23, 51]
	Ga ₆ L ₁₈ (H ₂ O) ₆	-34.3	[23]
	Ga ₆ L ₁₂ (OH) ₆	-35.8	
	Ga _j L _a H _h (j<6)		
	InL ₃ (HL) ₃	-7.34	[51]
	(InL ₃ (HL)) ₃	-18.6	
	(InL ₆ (OH)) ₆	-36.1	
Toluène	Ga ₆ L ₁₈ (H ₂ O) _w (w>6)	-33.21	[26]
	Ga _j L _a H _h (j<6)		
Chlorobenzène	Ga ₃ L ₉	-19.14	
1,2DCE	GaL ₃	-9.42	
	Ga ₃ L	-18.9	
1-octanol	GaL ₂ (OH)	-9.54	[77]
	Ga ₂ L ₄ (OH) ₂	-14.92	
	Ga ₂ L ₆	-15.26	
1-octanol	Ga ₂ L ₄ (OH) ₂	-14.92	[77]
	Ga ₂ L ₆	-15.26	
	InL ₃	-7.45	
	AlL ₃	-12.01	
	AlL ₂ (OH)	-11.96	
	Al ₄ L ₁₂	-35.86	
Al ₄ L ₈ (OH) ₄	-35.38		

Dans le cas du plomb deux espèce extraite, PbL₂(HL)₂ et PbL₂(HL)₄, ont été trouvé dans l'extraction du plomb par l'acide caprique dans le benzène [58].

Dans le tableau I.7 on résume la composition et la constante d'extraction du plomb par l'acide caprique.

Tableau I.7: Extraction du plomb par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	logK _{ex}	Référence
Benzène	PbL ₂ (HL) ₂	-7.12	[58]
	PbL ₂ (HL) ₄	-6.80	

Le Scandium est extrait comme caprate hexamerique de scandium (ScL₃)₆ dans le benzène de log K_{ex} = -32.8 [22] est diffère de caprate hexamerique d'Al (III), Ga (III) et In (III).

Dans le cas des actinides l'extraction de 20 ions différents de métaux avec une série des acides carboxyliques aliphatiques (de l'acides pentanoïque aux caprique) dans le chloroforme a été réalisée par Pietsch et Sinic [64]. Dans ce travail, le maximum d'extraction de thorium a été obtenu avec l'acide hexanoïque et celui d'uranium avec l'acide nonanoïque. Pietsch [62] a aussi décrit l'extraction de thorium avec l'acide hexanoïque dans le chloroforme. L'extraction du butanoate de thorium par le chloroforme est utile pour la séparation de thorium des métaux suivants : Ca, Mg, Ba, Pb, Zn, Cd, Be, Ni et Co [65].

Selon une étude sur l'extraction d'uranium (VI) par l'acide caprique dans le benzène, l'uranium a été extrait comme UO₂L₂(HL)₂(H₂O)₂ et UO₂L₂(HL)₄(H₂O)₂ [57].

Le tableau I.8 résume, la composition et la constante d'extraction des actinides par l'acide caprique

Tableau I.8: Extraction des actinides par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	logK _{ex}	Référence
benzène	ThL ₄ (HL) ₄		[18]
	UO ₂ L ₂ (HL) ₂ (H ₂ O) ₂	-5.66	[57]
	UO ₂ L ₂ (HL) ₄ (H ₂ O) ₂	-5.83	
	UO ₂ L ₂ (HL) ₂ AmL ₃ (HL) ₅		[18]

Dans le cas des métaux de transition Kyrz [49] a essayé de séparer le Zr de Nb par les acides carboxyliques aliphatique (de C₇ à C₉) dans le benzène. Lobanov et coll. [17] ont proposé Zr(OH)₃L, qui ne semble pas être extractible.

Nakasuka [57] a extrait l'espèce dimerique $(VO)_2L_4$ dans l'extraction du vanadium(IV) par l'acide caprique dans le benzène.

Dans le cas de l'extraction de Mn(II) en solution du chlorure d'ammonium par l'acide caprique dans le benzène. Bartecki et coll. [2] ont proposé des complexes extraits de forme dimerique, $Mn_2L_4(HL)_4$, avec l'addition de petite quantité de tri- et tétramères. L'espèce extraite est de forme monomérique $MnL_2(HL)_2$, dans le décane [3], qui semble peu probable.

Le caprate trimerique de Fer(III) Fe_3L_9 a été trouvé dans l'extraction du fer par l'acide caprique dans le benzène [68].

Le tableau I.9 résume la composition et la constante d'extraction de vanadium et manganèse, fer par l'acide caprique

Tableau I.9: Extraction de vanadium et manganèse, fer par l'acide caprique.

Solvants	Espèce Extraite	$\log K_{ex}$	Référence
Benzène	$Mn_2L_4(HL)_4$		[2]
	$(VO)_2L_4$	-13.7	[76]
	Fe_3L_9	-9.9	[52]

Les deux ions métalliques de cobalt et nickel ont une similitude d'extraction par les acides carboxyliques. Un monomère $ML_2(HL)_4$ et un dimère $M_2L_4(HL)_4$ sont en équilibre dans des solvants non polaires, tandis que dans des solvants comme l'octanol, un monomère, ML_2 , est extraite comme à été présente donne le tableau I.10. L'espèce monomérique extraite est $CoL_2(HL)_2$ et $CoL(OH)(HL)_2 \cdot H_2O$ [67].

Le tableau I.10 résume les compositions et les constantes d'extraction du cobalt et du nickel par l'acide caprique

Tableau I.10: Extraction du cobalt et du nickel par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	logK _{ex}	Référence
Heptane	CoL ₂ (HL) ₂	-11.26	[67]
	CoL(HL)(HL) ₂ .H ₂ O		
benzène	CoL ₂ (HL) ₄	-11.2	[52]
	Co ₂ L ₄ (HL) ₄	-19.7	
	CoL ₂ (HL) ₄	-11.21	[60]
	Co ₂ L ₄ (HL) ₄	19.28	
	NiL ₂ (HL) ₄	-11.27	[53]
	Ni ₂ L ₄ (HL) ₄	-19.17	
NiL ₂ (HL) ₄	-11.34	[53]	
Ni ₂ L ₄ (HL) ₄	-19.15		
	CoL ₂ (HL) ₄	-11.26	

Le zinc (II) est extrait comme monomère [ZnL₂(HL)_h], avec h = 0, 1, 2, 4] dans les solvants non polaires. En présence de sodium, un mélange de complexe métallique ZnNaL₃(HL)₅ est extrait par l'acide caprique dans le benzène [59]. Dans le cas de l'extraction de cadmium, CdNaL₃(HL)₅ et CdNaL₃(HL)₇ ont été trouvés en plus de CdL₂(HL)₄.

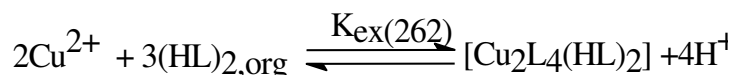
Dans le tableau I.11 on résume la composition et la constante d'extraction de zinc et cadmium par l'acide caprique.

Tableau I.11: Extraction du zinc et cadmium par l'acide caprique dans le benzène.

Solvants	Espèce Extraite	logK _{ex}	Référence
Benzène	ZnNaL ₃ 5HL	-13.86	[59]
	CdL ₂ 4HL	-9.43	
	CdNaL ₃ 5HL	-14.00	
	CdNaL ₃ 7HL	-14.8	

Le cuivre(II) est extrait comme un dimère Cu₂L₄(HL)₂ dans les solvants non- polaires [1, 30, 54, 23], 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

L'équation de l'extraction du cuivre(II) par les divers acides carboxyliques aliphatiques (de l'acide butanoïque ou caprique) dans le benzène s'écrit comme suit :



La constante d'extraction est formulée comme :

$$\log K_{\text{ex}(262)} = \beta_{26} K_{D,\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{HL})_2} K_{D,(\text{HL})_2}^{-3} \quad (39)$$

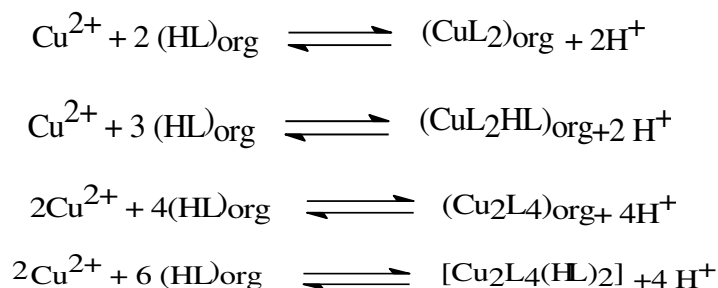
Où β_{26} est la constante de formation complète de $\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{HL})_2$ dans la phase aqueuse, donc

$$\beta_{26} = [\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{HL})_2] [\text{H}^+]^4 [\text{Cu}^{2+}]^{-2} [(\text{HL})_2]^{-3} \quad (40)$$

$K_{D,\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{HL})_2}$ et $K_{D,(\text{HL})_2}$ sont les constantes de distribution du dimeric caprat de cuivre.

Kojima et coll. [28] ont trouvé que la constants d'extraction pour $\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{HL})_2$ est dans la gamme de -11.5 à -11.6, tableau- I.9.

Dans l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dans l'octanol-1, Yamada et coll. [27] ont démontré que le monomérique et dimerique caprates de Cu(II) étaient responsable de l'extraction :



Plus loin dans l'extraction du caprate de cuivre(II) par divers alcools [25] et cétones [21], Yamada a révélé que le monomérique decanoate de Cu(II) a été extrait ensemble avec le dimerique. 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 solvants.

Dans le tableau I.12 on résume la composition et la constante d'extraction du cuivre par l'acide caprique dans différent solvant.

Tableau I.12: Extraction du cuivre par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	logK _{ex}	Référence
benzene	Cu ₂ L ₄ (HL) ₂	-11.58	[30]
	Cu ₂ L ₄ (HL) ₂ ,		[54]
CCl ₄	Cu ₂ L ₄ (HL) ₂	-10.97	[1]
n-Hexn, cy-Hexn CCl ₄ , toluène, benzène, chlore Benzène, 1,2dichloroéthan	Cu ₂ L ₄ (HL) ₂ ,	-11.88, -11.67, -11.61, -11.57, -11.36 , -11.30 , -11.10	[23]
1-octanol	CuL ₂ , CuL ₂ HL, Cu ₂ L ₄ , Cu ₂ L ₄ (HL) ₂	-8.41, -8.65 - 13.36, -13.77	[27]
1-Heptanol	CuL ₂ , Cu ₂ L ₄ , Cu ₂ L ₄ (HL) ₂	-8.26, -13.48, - 13.72	[25]
1-Hexanol	CuL ₂ , Cu ₂ L ₄ , Cu ₂ L ₄ (HL) ₂	-8.25, -13.73 -13.77	
1-Pentanol	CuL ₂ , Cu ₂ L ₄ , Cu ₂ L ₄ (HL) ₂	-8.13, -14.00 - 14.03	
Cyclohexanol	CuL ₂ , Cu ₂ L ₄ , Cu ₂ L ₄ (HL) ₂	-8.34, -14.45, -14.19	
2-Octanone	CuL ₂ , CuL ₂ HL, Cu ₂ L ₄ , Cu ₂ L ₄ (HL) ₂	-9.74, -9.33, -13.88,-14.22	[21]
5-Methyl-2- Hexanon	CuL ₂ , CuL ₂ HL, Cu ₂ L ₄ , Cu ₂ L ₄ (HL) ₂	-9.70, -9.50, -14.18, -14.44	
MIBK	CuL ₂ , CuL ₂ HL, Cu ₂ L ₄ , Cu ₂ L ₄ (HL) ₂	-9.65, -9.47, -14.34, -14.58	
2-Hexanone	CuL ₂ , CuL ₂ HL, Cu ₂ L ₄ , Cu ₂ L ₄ (HL) ₂	-9.54, -9.40, -14.35, -14.43	
2-Pentanone	CuL ₂ , CuL ₂ HL, Cu ₂ L ₄ , Cu ₂ L ₄ (HL) ₂	-9.36, -9.39 -14.74, -14.74	[21]

3-Pentanon	$\text{CuL}_2, \text{CuL}_2\text{HL},$ $\text{Cu}_2\text{L}_4, \text{Cu}_2\text{L}_4(\text{HL})_2$	9.29, -9.37, -14.70, -14.50	
chloroforme	$\text{CuL}_2(\text{HL})_2$	-7,53	[81]

CHAPITRE II
ETUDE DU COMPORTEMENT DE
L'ACIDE CAPRIQUE EN PHASE LIQUIDE-
LIQUIDE

Nous entreprenons dans ce chapitre, l'étude du comportement en phase liquide-liquide d'acide caprique afin d'élucider le caractère acido-basique dans un système biphasique. L'étude en question sera réalisée par pH-métrie. L'acidité d'un échangeur cationique est un paramètre important de son pouvoir extractant. Nous avons étudiés les propriétés acido-basiques dans un système biphasique (chloroforme, toluène ou 1-butanol) - eau ($[\text{Na}_2\text{SO}_4]$, $[\text{NaNO}_3]$ ou $[\text{NaClO}_4]$), en reproduisant les conditions de l'extraction

II.1. CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE CAPRIQUE

L'acide caprique ou acide decanoïque (déca = 10 atomes de carbone) 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 industrielle 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

L'acide caprique, encore appelé plus couramment l'acide decanoïque, dont la formule semi-développée est présentée par la figure (II.1) :

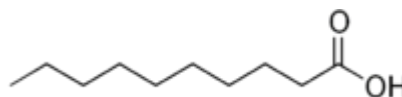


Figure II.1 : Formule semi-développée d'acide caprique

Les propriétés physico-chimiques d'acide caprique sont présentées dans le tableau (II.1).

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

Propriétés	Valeur
Poids moléculaire g/mol	172.26499
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 ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'ACIDE CAPRIQUE EN PHASE LIQUIDE – LIQUIDE

II.2.1 Partie Expérimentale

II.2.1.1 Produits et solutions

L'acide caprique est commercialisé par SAFC de pureté 98%, utilisé sans purification.

Les diluants organiques chloroforme, toluène et 1-butanol sont pré-équilibrés avec des solutions aqueuses ne contenant pas le métal.

II.2.1.2 Technique et appareillage

Les titrages pH-métriques sont effectués à l'aide d'un pH-mètre de model PHS-3E avec une électrode de verre combinée

II.2.1.3 Mode opératoire

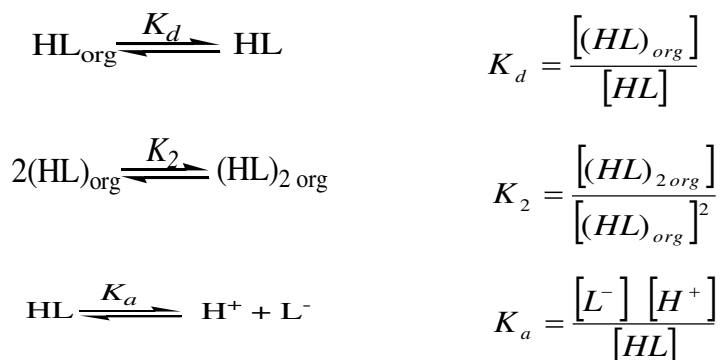
Dans une cellule de verre thermorégulée, 30 mL d'une solution aqueuse contenant 0.33M de Na₂SO₄, 1M de NaNO₃ ou 1M de NaClO₄ a été mélangé avec 30 mL d'une solution d'acide caprique 0.01 M dans un diluant organique, le tous est sous agitation magnétique à la température 25°C. Le mélange est ensuite titré par une solution aqueuse de soude (0.1 M) de force ionique unitaire.

II.2.2 Résultats et discussion

II.2.2.1 Constantes d'équilibre

L'équilibre global pendant la distribution d'acide caprique entre les deux phases organique et aqueuse implique la dimérisation dans les deux phases, la distribution de toutes les deux formes monomérique et dimérique d'acide caprique et la dissociation acide dans la phase aqueuse.

Les équilibres de distribution, de dimérisation et d'acidité sont décrits comme suit:



K_d : La constante de distribution de HL d'une phase à l'autre.

K_2 : La constante de dimérisation de HL dans la phase organique.

K_a : La constante de dissociation de l'acide dans la phase aqueuse.

On suppose que la forme monomérique existe dans la phase aqueuse, on peut écrire:



$\frac{K_a}{K_d}$: Constante d'acidité dans un système à deux phases liquides, aqueuse et organique.

Le traitement des résultats peut se faire [12]:

- Graphiquement (méthode de distribution).
- Directement (courbe de titrage).

Soit:

V : Le volume total de la phase aqueuse.

X : Le volume de soude ajouté.

V_{org} : Le volume de la phase organique.

On peut écrire :

$$[\text{L}^-] = \frac{X [\text{OH}^-]}{V}$$

$$[(HL)_{org}] = [(HL)_{0\ org}] - [L^-] \frac{V}{V_{org}}$$

Le coefficient de distribution de l'extractant est donné par la relation suivante:

$$d = \frac{[(HL)_{org}]}{[L^-]}$$

a. méthode graphique

On a :

$$K_a = K_d \frac{[L^-] [H^+]}{[(HL)_{org}]}$$

L'expression du coefficient de distribution devient:

$$d = \frac{K_d}{K_a} [H^+]$$

d'où: $\text{Log } d = \text{Log } \frac{K_d}{K_a} - pH$

On détermine facilement la valeur de $\text{Log } \frac{K_d}{K_a}$ à partir du tracé de la variation de $\text{Log } d$ en fonction du pH.

b. méthode directe

Si $d=1$ $pH = pK_A = \text{Log } \frac{K_d}{K_a}$, c'est-à-dire $[(HL)_{org}] = [L^-]$

On détermine le volume de soude qui remplit cette condition et la valeur de $\text{Log } \frac{K_d}{K_a}$ découle alors d'une simple lecture du pH correspondant au volume de soude sur la courbe de titrage.

Le développement de l'expression de ce volume de soude se fait comme suit:

$$[(HL)_{org}] = [L^-] \Rightarrow \frac{X [OH^-]}{V} = [(HL)_{0\ org}] - \frac{X [OH^-]}{V_{org}}$$

Cette égalité conduit à l'équation:

$$X^2 [OH^-] + ([OH^-] (V_e + V_i + V_{org}) - [(HL)_{0\ org}]) X - [(HL)_{0\ org}] V_{org} (V_i - V_e) = 0$$

L'équation a deux racines de signes contraires, la racine positive permet de déterminer le volume de soude recherché.

II.2.2.2 Etude du comportement de l'acide caprique dans un système à deux phases

Les courbes de titrage $pH = f(V_{OH^-})$ les figures (II.2), (II.3) et (II.4) représentent pour les trois systèmes biphasique (chloroforme, toluène ou 1-butanol)- eau ($[Na_2SO_4]$, $[NaNO_3]$ ou $[NaClO_4]$) une vague d'acidité bien distincte correspondant à la neutralisation d'acide caprique par la soude.

Les valeurs de $pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$ calculées par la méthode directe (titrage) sont résumées dans le tableau (II.2).

Tableau II.2 : Les valeurs de pK_a dans les systèmes à deux phases (force ionique $I = 1$)

	Acide caprique 0.01 M	$pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$
Sulfate (0.33M Na_2SO_4)	Chloroforme	8.67
	Toluène	8.39
	1-butanol	7.24
Nitrate (1 $NaNO_3$)	Chloroforme	8.63
	Toluène	8.31
	1-butanol	7.38
Perchlorate (1 M $NaClO_4$)	Chloroforme	8.41
	Toluène	8.05
	1-butanol	6.98

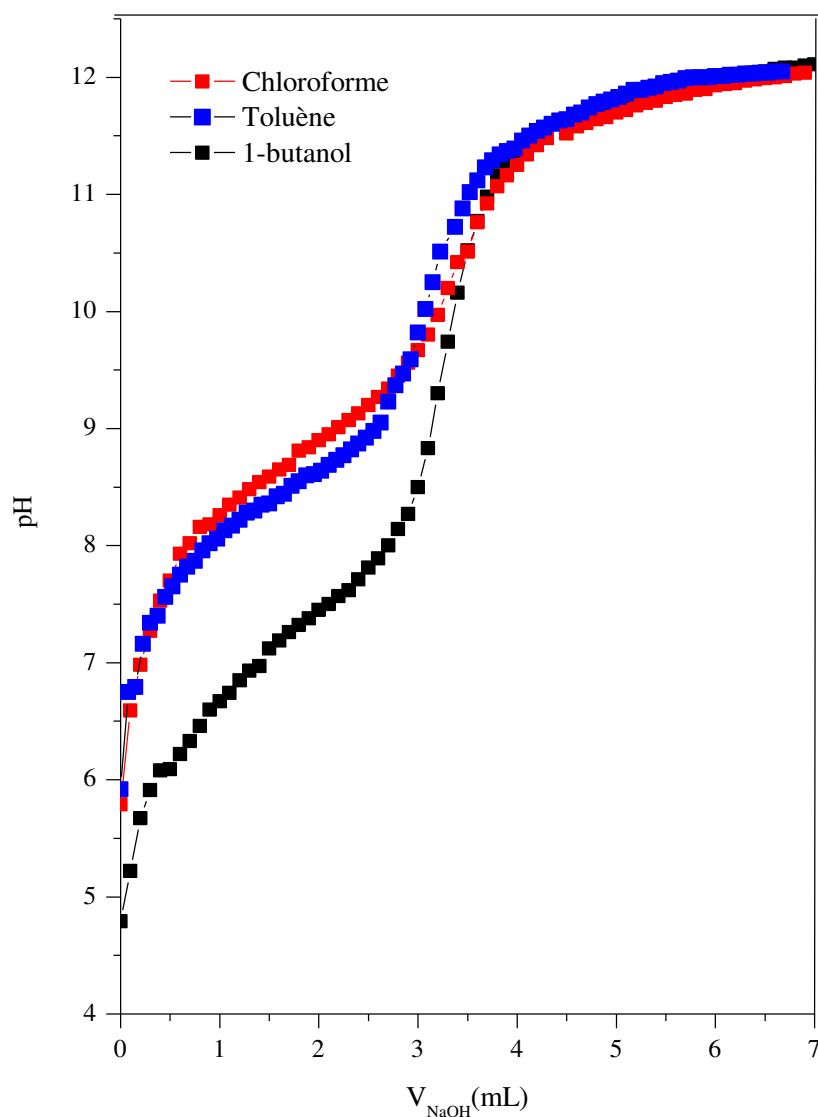


Figure II.2 : Titrage acido-basique d'acide caprique dans le système à deux phases dans le milieu sulfate.

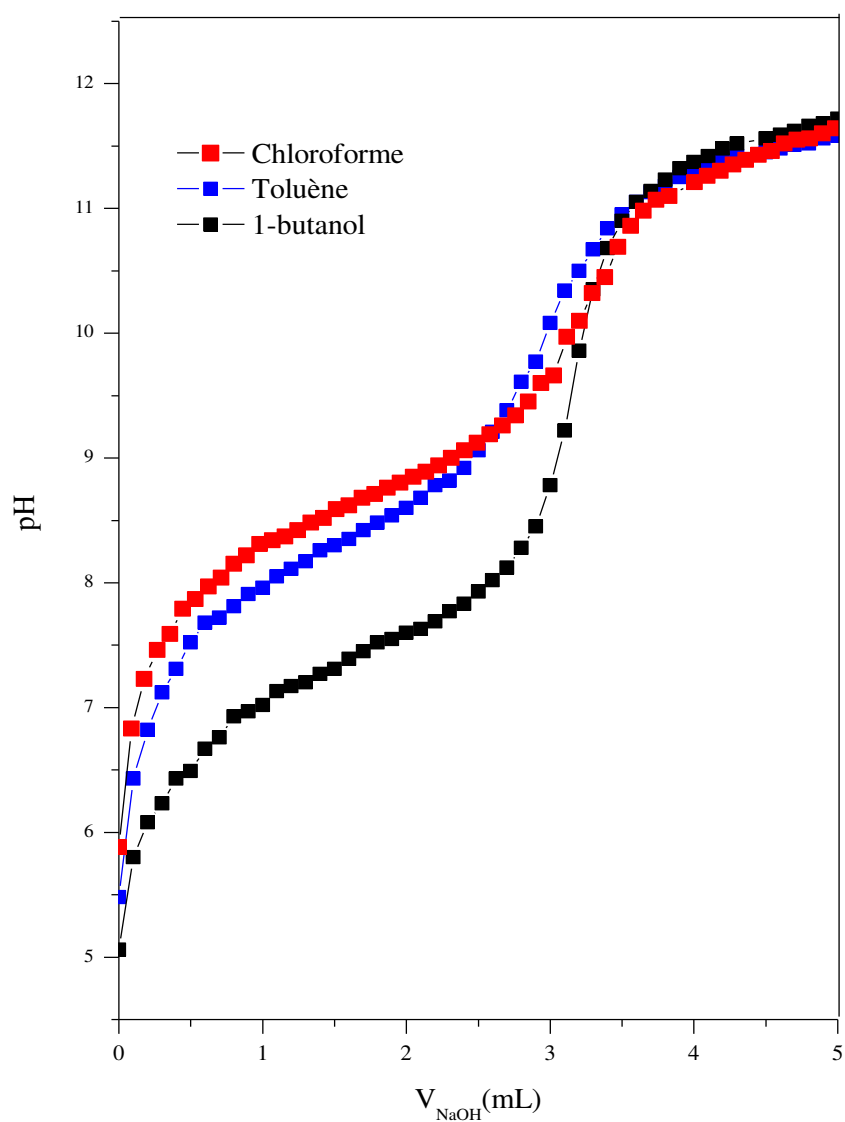


Figure II.3 : Titrage acido-basique d'acide caprique dans le système à deux phases dans le milieu nitrate.

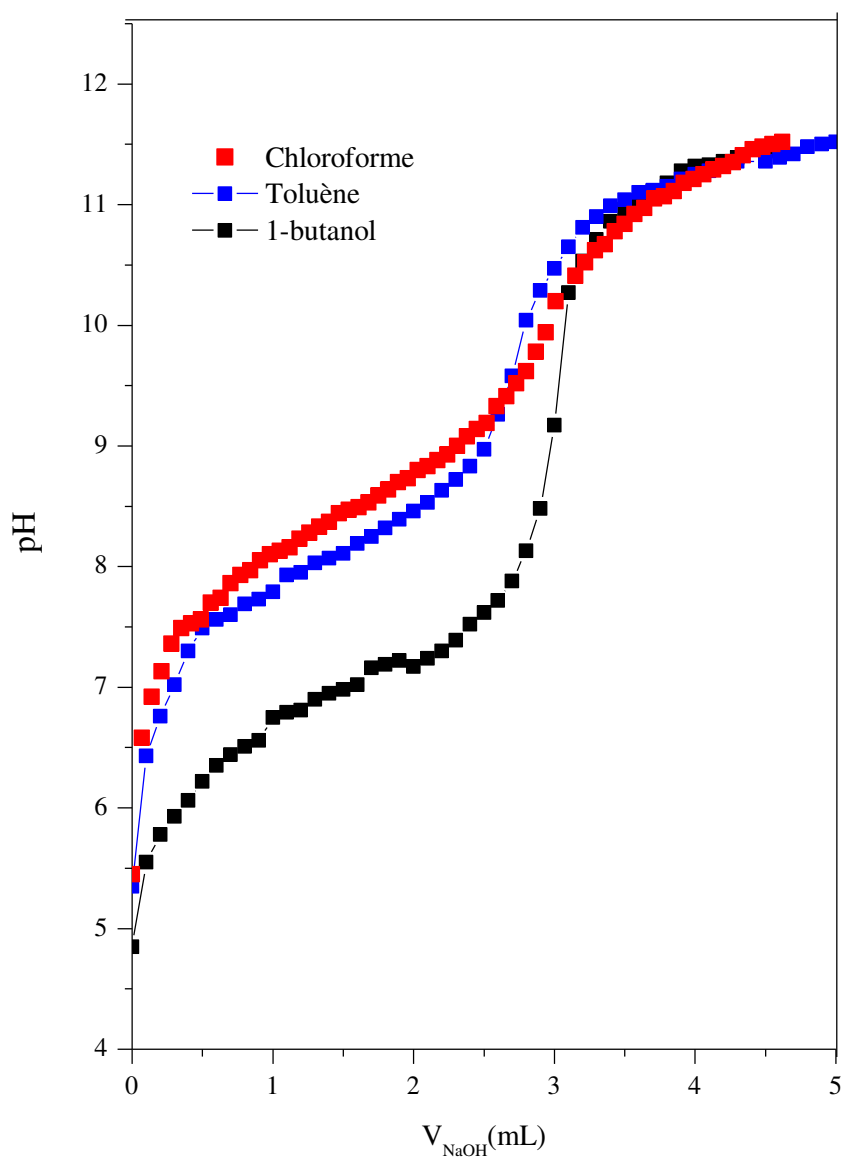
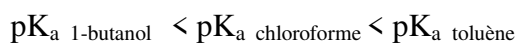


Figure II.4 : Titrage acido-basique d'acide caprique dans le système à deux phases dans le milieu perchlorate.

Un écart entre les valeurs de pK_a égal à 1.3 ± 0.1 est observé lorsqu'on passe du chloroforme à 1-butanol, cet écart est probablement dû à la différence de polarité des diluants.

En tenant compte du phénomène de dimérisation, le 1-butanol qui un solvant polaire favorise la forme monomérique d'acide caprique, ceci est confirmé par le calcul du volume d'équivalence $V_e \approx 3\text{mL}$ (figure (II.2), figure (II.3) et figure (II.4)). Pour le chloroforme qui est un solvant moins polaire que le 1-butanol, les deux formes monomérique et dimérique existent et sont en équilibre dans la phase organique. Selon le calcul du volume d'équivalence sur la courbe de titrage, la forme dimérique est majoritaire ($V_e < 3$).

On remarque que l'acidité de l'acide caprique dans les systèmes à deux phases démine selon l'ordre suivant :



On remarque que les valeurs de pK_a dans le cas du 1-butanol sont nettement inférieure a ceux dans le cas du chloroforme ou toluène. Ceci est probablement du a la forme monomérique dans le cas du 1-butanol et la forme dimerique dans les deux autres solvants.

CHAPITRE III
ETUDE DE L'EXTRACTION DU
CUIVRE(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN
MILIEUX SULFATE, NITRATE ET
PERCHLORATE

Après l'étude du comportement d'acide caprique dans un système biphasique, et à la lumière des résultats obtenus, nous nous proposons dans ce qui suit l'étude de l'extraction du cuivre(II) par le même extractant en trois milieux aqueux (sulfate, nitrate, perchlorate).

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique. La connaissance complète du mécanisme d'extraction nécessite et la détermination des coefficients stœchiométriques de la réaction globale de l'extraction du cuivre(II) et l'effet de milieu aqueux.

L'étude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique a été réalisée en faisant varier le pH, la concentration de l'extractant et la force ionique des milieux aqueux.

III.1. PARTIE EXPERIMENTALE

III. 1. 1 Produits et solutions

Les solutions du cuivre(II) a été préparée à partir du sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Biochame) et de sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Biochame) utilisé comme milieu ionique sulfate, nitrate de cuivre ($\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Biochame) et de nitrate de sodium (NaNO_3) (Biochame) utilisé comme milieu ionique nitrique, perchlorate de cuivre ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich) et de perchlorate de sodium ($\text{Na}(\text{ClO}_4)\text{H}_2\text{O}$) (Biochame) utilisé comme milieu ionique perchlorique.

La phase organique a été préparée par l'acide caprique est commercialisé par (Panreac sintesis) de pureté 98%, utilisé sans purification. Le diluant organique chloroforme est pré-équilibré avec la solution aqueuse ne contenant pas le métal.

III. 1. 2 Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C , 30 mL d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration 1.57×10^{-3} M (100 ppm) a agité avec 30mL du solvant organique et l'extractant. L'agitation des phases est assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.1 M de même force ionique dans le système. À l'about de 30 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint.

Après la séparation, le pH a été mesuré avec un pH-mètre de model PHS-3E, qui a été normalisé en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7. Le dosage de cuivre dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible (SPECRO NIC 710). La concentration du cuivre dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de cuivre dans la phase aqueuse avant et après extraction.

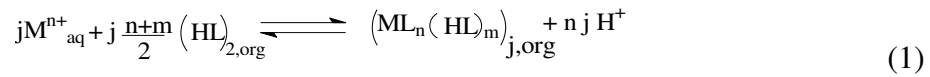
III.2. DISCUSSION DES RESULTATS

III. 2. 1 Extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à force ionique constante

III.2.1.1 Traitement général d'équilibre d'extraction de métaux divalents par l'acide caprique

Nous avons montré dans le chapitre II que l'acide caprique existe sous forme de dimère dans le chloroforme. Tout comme les acides carboxyliques, l'acide caprique existe sous forme de dimère dans les solvants peu polaires et aprotiques, tels que le toluène, le benzène, le chlorobenzène, le dichloroéthane, le tétrachlorure de carbone et les alcanes [24,82].

L'extraction du métal, par l'acide caprique, $(HL)_2$, dans le chloroforme peut être représentée par l'équation générale :



Où les indices aq et org correspondent aux phases aqueuses et organiques, respectivement.

j : degré de polymérisation du complexe.

$(HL)_2$: extractant en forme dimère.

n : charge cationique.

m : nombre d'acide monomérique contenu dans le complexe

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

$$K_{ex} = \frac{[(ML_n(HL)_m)_{j,org}][H^+]^{nj}}{[M^{n+}]_{aq}^j [(HL)_2]_{org}^{j(n+m)/2}} \quad (2)$$

Le coefficient de distribution D du métal entre les phases organiques et aqueuses peut être exprimé comme suit :

$$D_M = \frac{C_{Morg}}{C_{Maq}} = \sum_j \sum_m \frac{j[ML_n(HL)_m]_{org}}{[M^{n+}]_{aq} \alpha_M} = \sum_j \sum_m \left(j K_{ex} [M^{n+}]_{aq}^{(j-1)} \alpha_M^{-1} [(HL)_2]_{org}^{j(n+m)/2} [H^+]^{-nj} \right) \quad (3)$$

Où C_{Morg} , C_{Maq} sont les concentrations totales du métal dans les phases organiques et aqueuses respectivement, α_M est le coefficient de complexation du métal dans la phase aqueuse.

Si seulement $(ML_n(HL)_m)_j$ est responsable du système d'extraction, l'équation (4) est dérivée de l'équation (3) :

$$\log D_M = (j-1) \log [M^{n+}]_{aq} + j \frac{n+m}{2} \log [(HL)_2]_{org} + (nj) \text{pH} - \log \alpha_M + \log j + \log K_{ex}$$

Avec une concentration prédéterminée en acide caprique dans les deux phases organiques et aqueuses, la relation :

$$\log D_M + \log[M^{n+}]_{aq} = f(\log[M^{n+}]_{aq} + npH) \quad (5)$$

Devrait donner une ligne droite de pente j D'autre part, la relation :

$$\log D_M - (j - 1) \log[M^{n+}]_{aq} - (nj)pH = f(\log[(HL)_2]) \quad (6)$$

Devrait rapporter une ligne droite de pente $j \frac{n+m}{2}$ qui intersecté l'axe des ordonnées à $(\log K_{ex} + \log \alpha_M + \log j)$

L'équation (4) montre que la relation $\log D = f(pH)$ 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.

A partir de l'équation(4), la méthode de l'analyse des pentes permet de déterminer les coefficients j, n, m et ainsi la stœchiométrie du complexe extrait. Pour cela, des extractions sont réalisées en faisant varier les variables pH et la concentration de l'extractant séparément. La mesure, par le spectrophotomètre UV- Visible, de la concentration de cuivre dans la phase aqueuse avant et après extraction permet de calculer le coefficient de distribution D. Afin de déterminer le nombre de protons échangés, nous avons tracé les variations du logarithme du coefficient de distribution en fonction du pH. Le logarithme de D est ensuite représenté graphiquement en fonction du pH à l'équilibre et de $\log [(HL)_2]$. Pour chaque variable, l'obtention d'une droite permet de valider la pente de la droite correspondante à la valeur du coefficient stœchiométrique n, m ou j. L'ordonnée à l'origine permet de calculer K_{ex} .

III.2.1.2 Détermination du degré de polymérisation

Le degré de polymérisation du caprate de cuivre extrait est déterminé par la pente de la courbe selon l'équation (5). Comme le montre la figure (III.1), la pente de la courbe est proche de l'unité ce qui confirme la forme monomérique du complexe extrait.

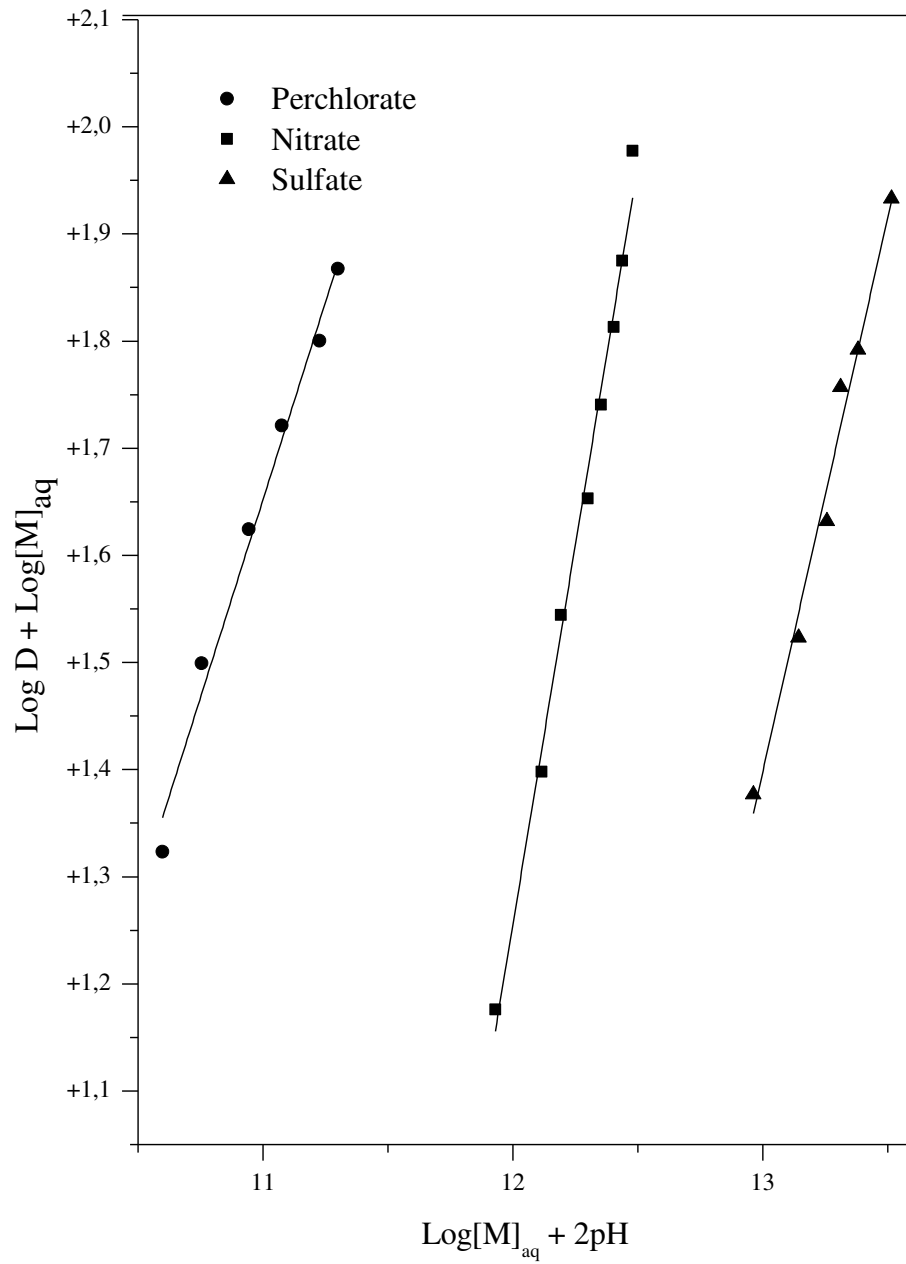


Figure III.1 : Détermination du degré de polymérisation du caprate de cuivre

On remarque que l'extraction du cuivre(II) dans le milieu perchlorate est la meilleure. Ceci devient évident si on considère l'hypothèse de la non complexité de ce milieu dans la phase aqueuse ; c'est-à-dire des interactions probable entre l'anion ClO_4^- et le cuivre(II). Ce phénomène a été déjà signalé par l'auteur D. Barkat [83] lors de l'extraction du cuivre(II) par la salicylidene aniline dans les milieux aqueux sulfate et perchlorate.

Pour le milieu aqueux sulfate, on remarque que l'extraction du cuivre(II) est la plus faible ceci s'explique par les interactions probable entre les anions sulfate et Cu(II). Ce phénomène a été déjà signalé par le même auteur lors de l'extraction de zinc(II) et de cadmium(II) pour la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) [74].

III.2.1.3 Effet du pH

Pour déterminer les coefficients stœchiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisé 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 droites obtenues, nous permettent de déduire la stœchiométrie de l'espèce extraite.

Une étude de la variation de $\text{Log}D$ en fonction du pH à $[\text{HL}_2]$ constant a été effectuée dans les milieux sulfate, nitrate ou perchlorate (force ionique $I=1$), pour diverses concentrations d'acide caprique dans le chloroforme est représentée sur les figures (III.2) (III.3) (III.4)

Dans tous les cas, on constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du cuivre(II) augmente.

Les courbes obtenues 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.

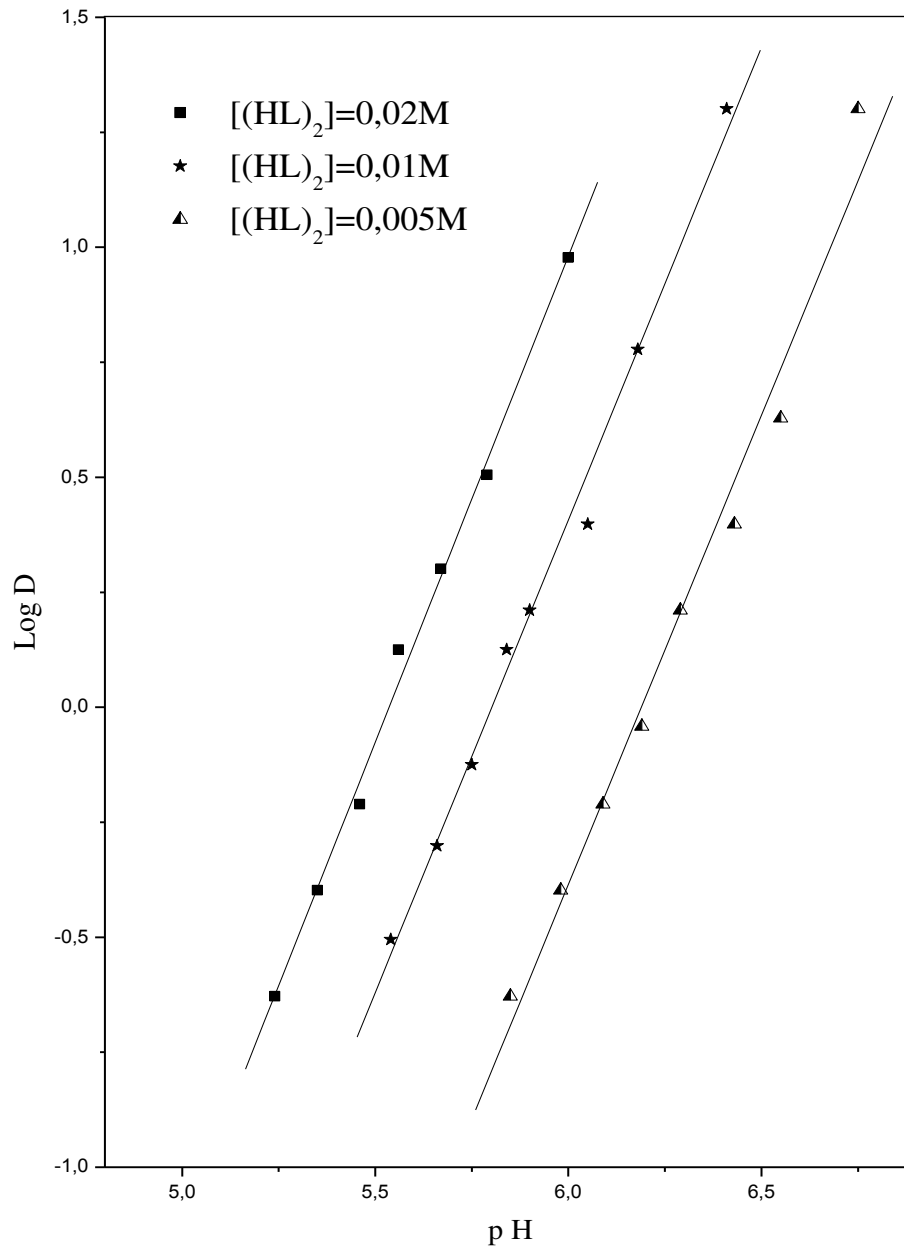


Figure III.2: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II) dans le milieu sulfate.

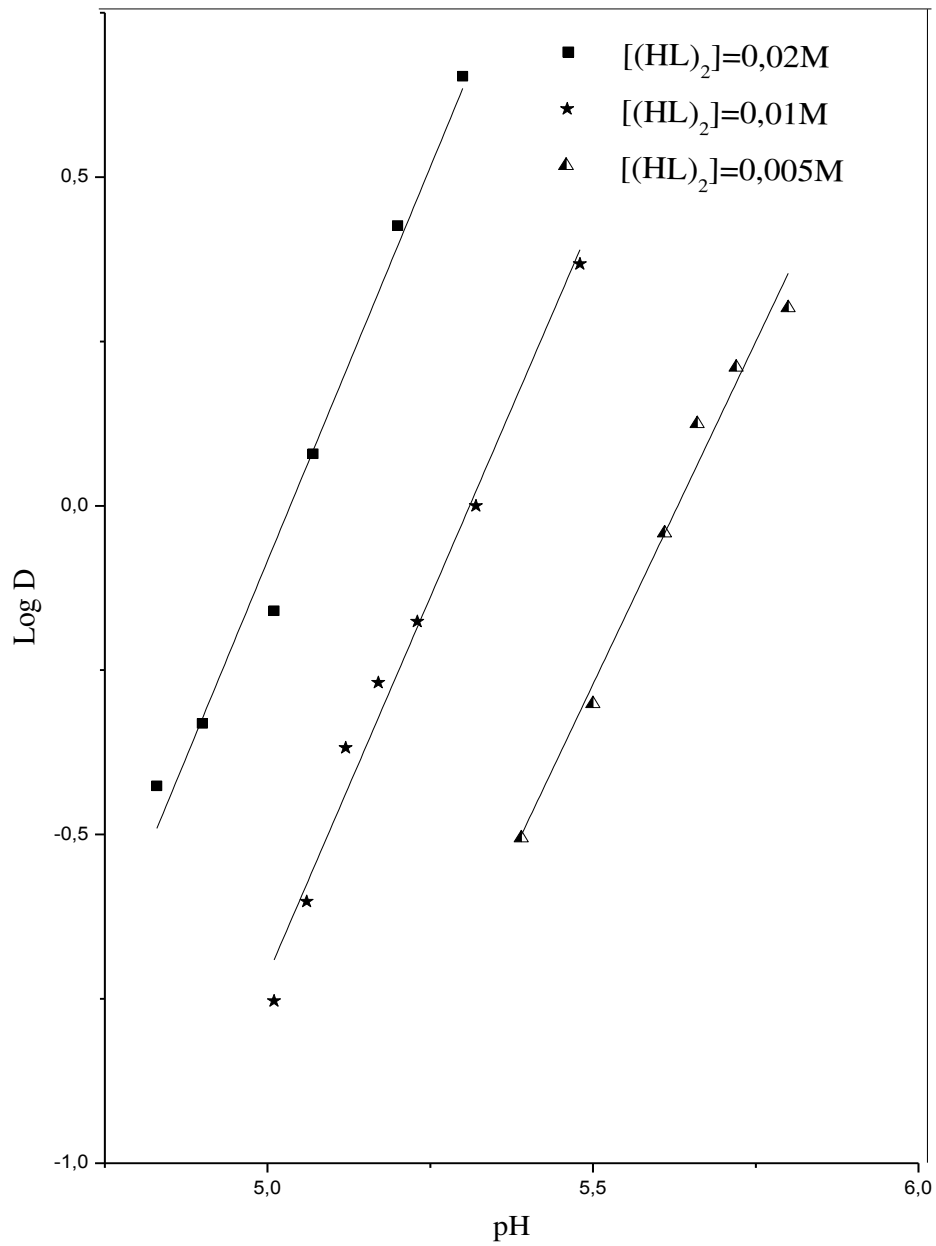


Figure III.3: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II) dans le milieu nitrate.

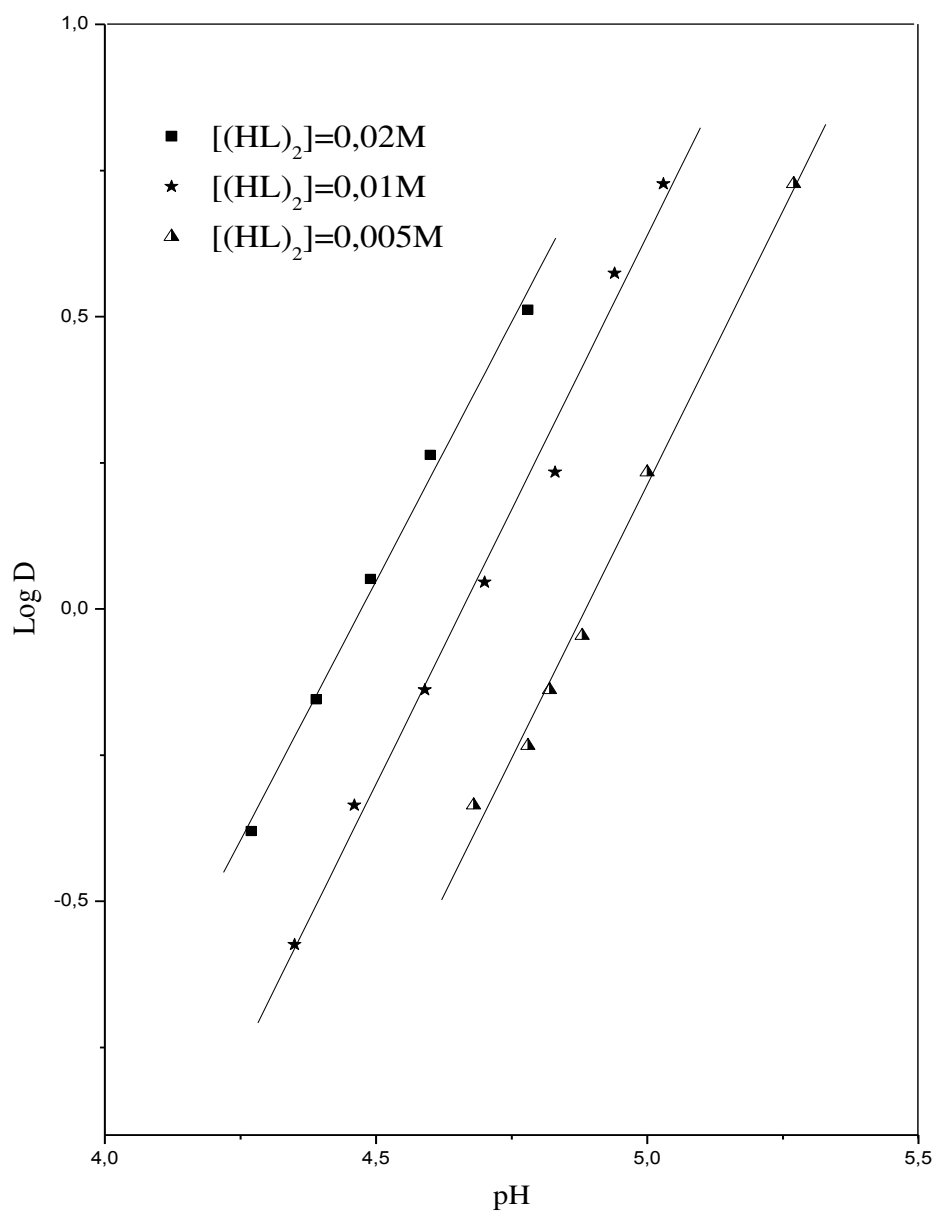


Figure III.4: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Cu(II) dans le milieu perchlorate.

III.2.1.4 Effet de la concentration de l'acide caprique

Pour étudier l'influence de la concentration d'acide caprique et déterminer le nombre de molécules d'acide caprique qui participent à l'extraction du cuivre(II), nous avons suivi les variations de LogD en fonction de Log [(HL)_{2,org}] à pH constant de l'extraction du métal à partir du différents milieux aqueuses a force ionique I=1 dans le chloroforme.

L'acide caprique existe dans le chloroforme sous forme dimérique, la concentration du dimère d'acide caprique est donc :

$$[(HL)_{2,org}] \approx 0.5 C_{HL}$$

C_{HL}: concentration initial d'acide caprique

Les figures (III.5), (III.6) et (III.7) représentent les variations de LogD =f (Log [(HL)_{2,org}]) pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme, a partir des milieux sulfate, nitrate et perchlorate.

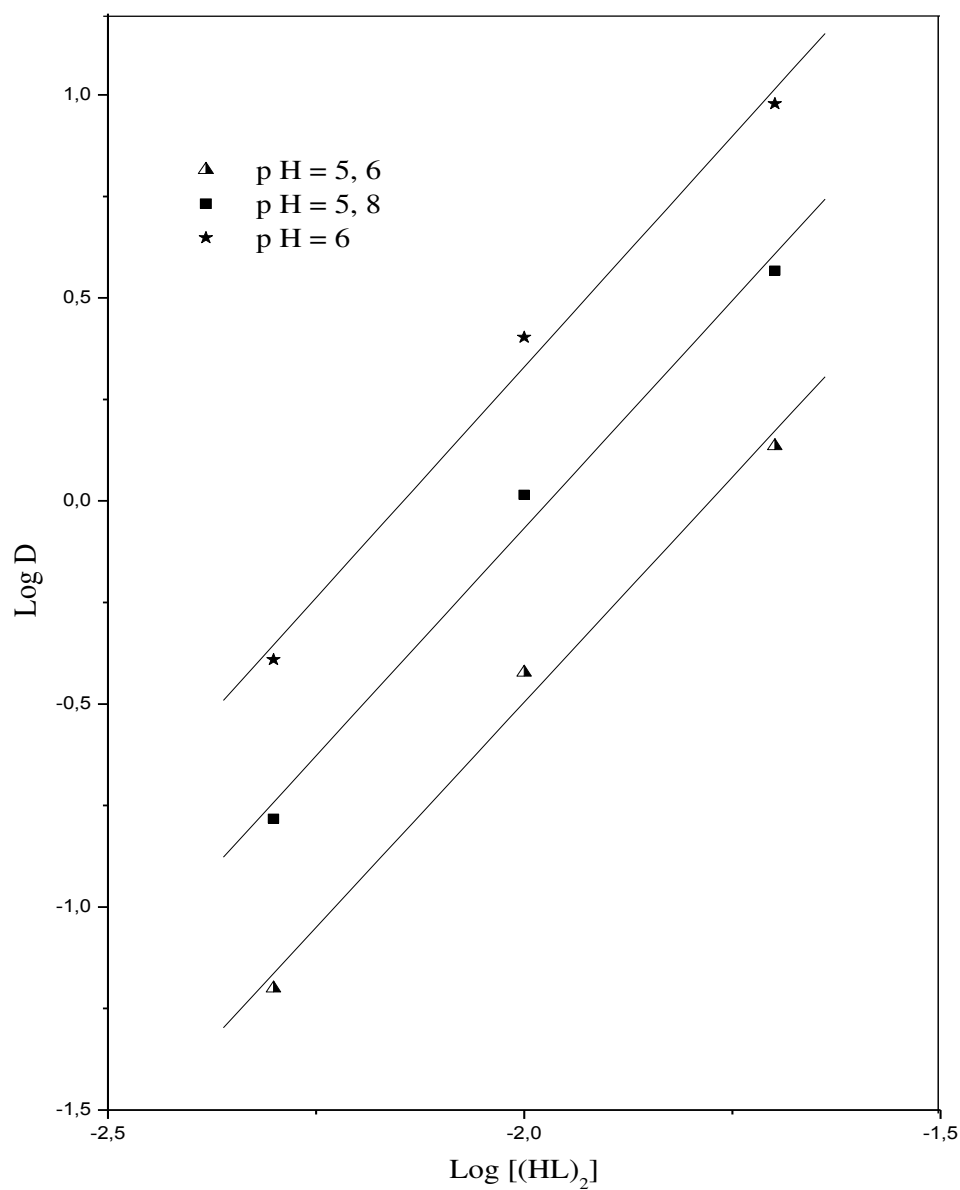


Figure III.5: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Cu(II) à pH constant dans le milieu sulfate.

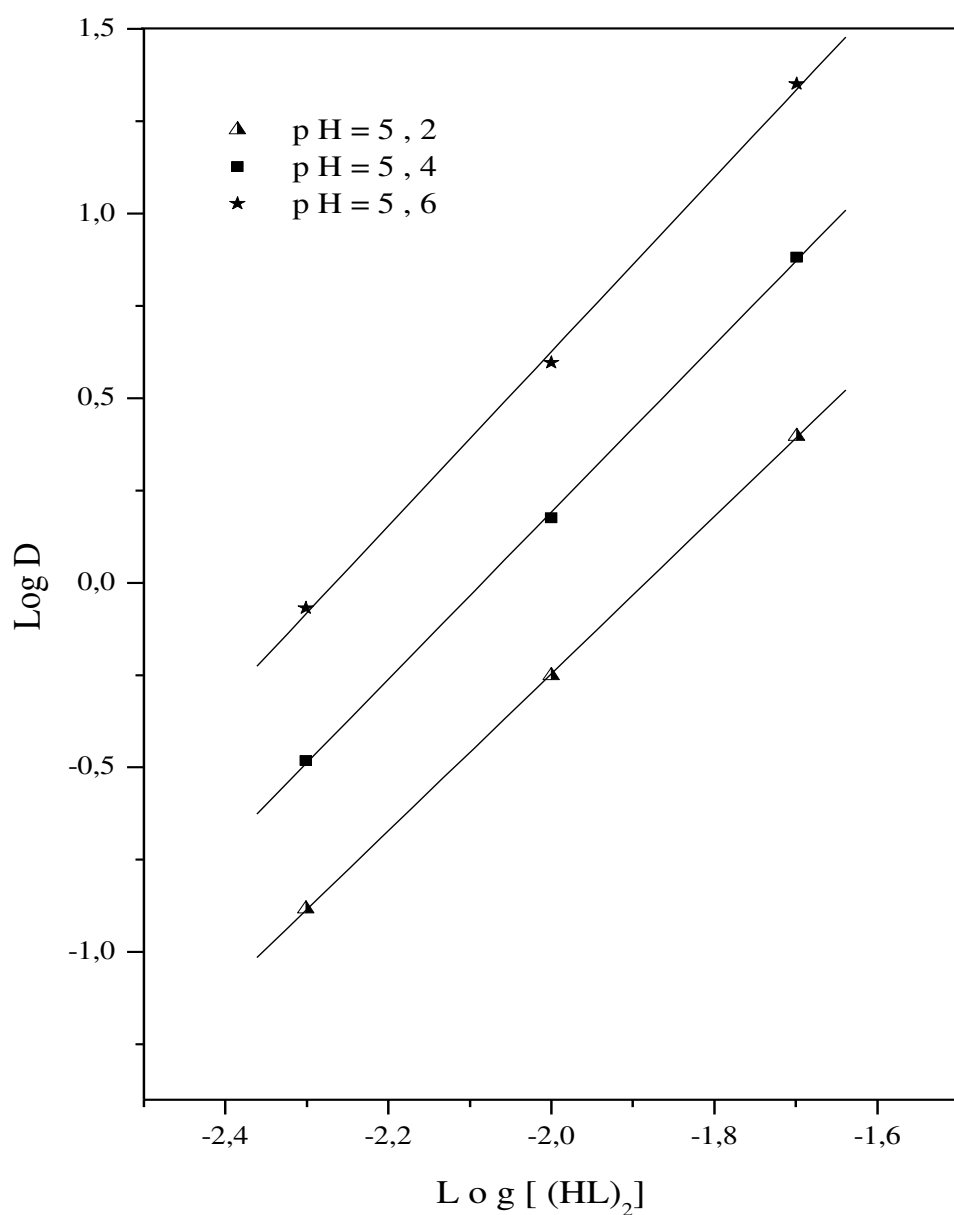


Figure (III.6) : Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Cu(II) à pH constant dans le milieu nitrate.

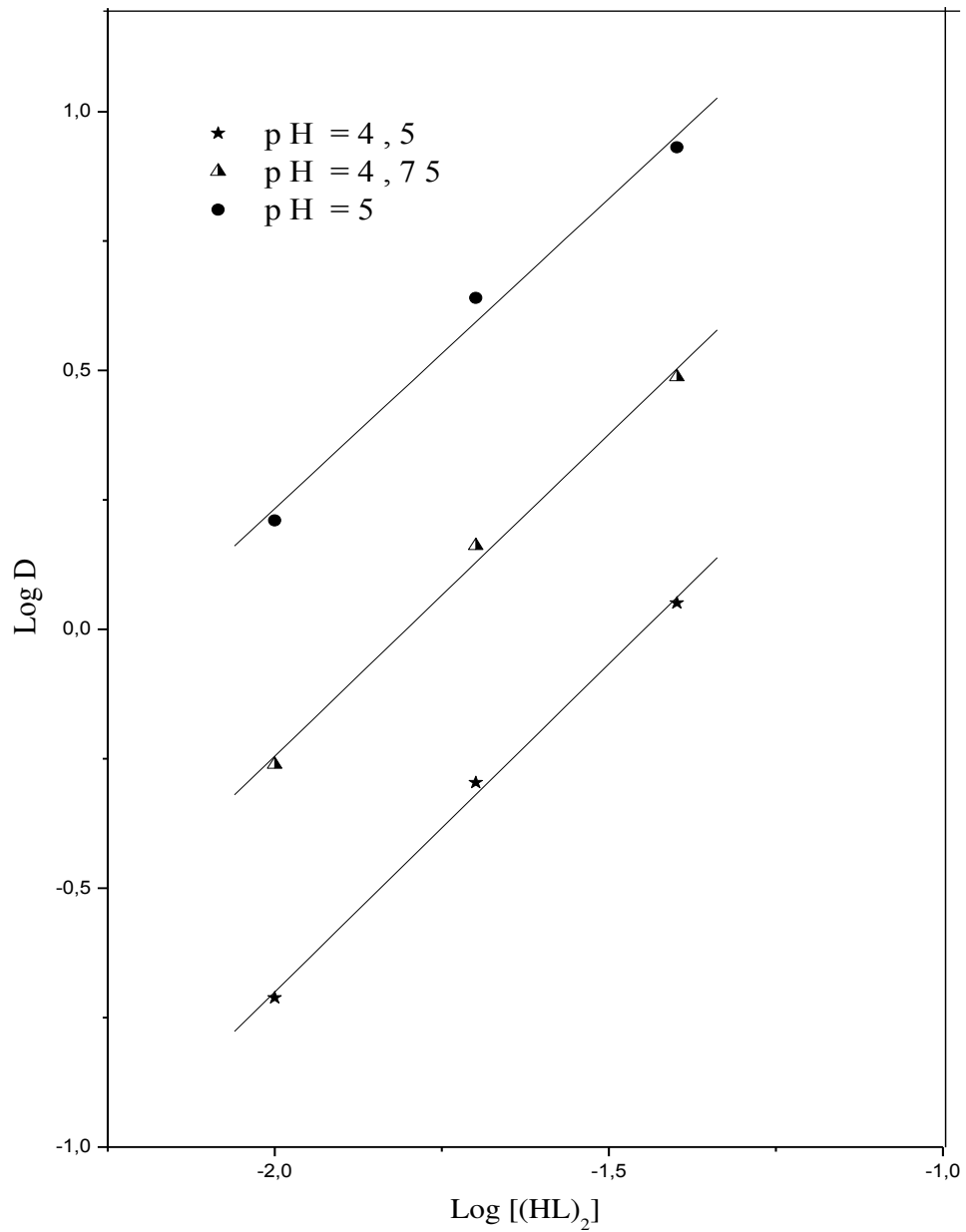
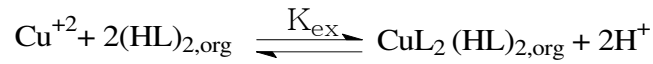


Figure (III.7) : Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Cu(II) à pH constant dans le milieu perchlorate.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 $((n+m)/2=2)$ donc $m = 2$ dans les milieux sulfate, nitrate et perchlorate ceci confirme que deux dimères d'acide caprique participent à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$.

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



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

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

$$\log K_{\text{ex}} = \log D - \log[(\text{HL})_2] + 2 \text{pH}$$

Le tableau III.1 résume les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} obtenues dans les différents milieux aqueux dans ce travail et dans d'autres travaux publiés antérieurement.

Tableau III.1: Valeurs des constantes d'extraction ($\text{Log } K_{\text{ex}}$) pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à 25°C.

Phase aqueuse	Diluant	Espèce Extraite	Log K_{ex}	Source
0.33 M Na_2SO_4	chloroforme	$\text{CuL}_2\text{2HL}$	-7.19	Ce travail
1M NaNO_3	Chloroforme	$\text{CuL}_2\text{2HL}$	-6.08	
1M NaClO_4	Chloroforme	CuL_2	-7.25	
0.1M NaClO_4	tétrachlorure de carbone	$\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{HL})_2$	-10.97	[1]
	1-octanol	CuL_2	-8.41	[27]
		CuL_2HL	-8.65	
0.5M NaNO_3	Toluène	$(\text{CuL}_2\text{HL})_2$	-11.92	[63]
0,33 M Na_2SO_4	Chloroforme	$\text{CuL}_2\text{2HL}$	-7.17	[82]
	Dichlorométhane	$\text{CuL}_2\text{2HL}$	-6.97	
	MIBK	$\text{CuL}_2\text{2HL}$	-8.70	

D'après ce tableau, on remarque que les valeurs de $\text{log}K_{\text{ex}}$ varient selon l'ordre suivant :

$$\text{Log } K_{\text{ex}}(\text{ClO}_4^-) > \text{Log } K_{\text{ex}}(\text{NO}_3^-) > \text{Log } K_{\text{ex}}(\text{SO}_4^{2-})$$

La différence entre les valeurs de $\text{Log } K_{\text{ex}}$ dans ce travail et ceux déterminées par d'autres auteurs est due probablement à la différence des conditions opératoires telle que la nature de la phase organique et la concentration des espèces présentes dans la phase aqueuse [1, 27, 63].

L'établissement de la stœchiométrie finale de les espèces organométallique a enfin été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique (Figure (III.8), (III.9) et (III.10)) lors de l'opération d'extraction du cuivre par l'acide caprique en milieu sulfate, nitrate et perchlorate.

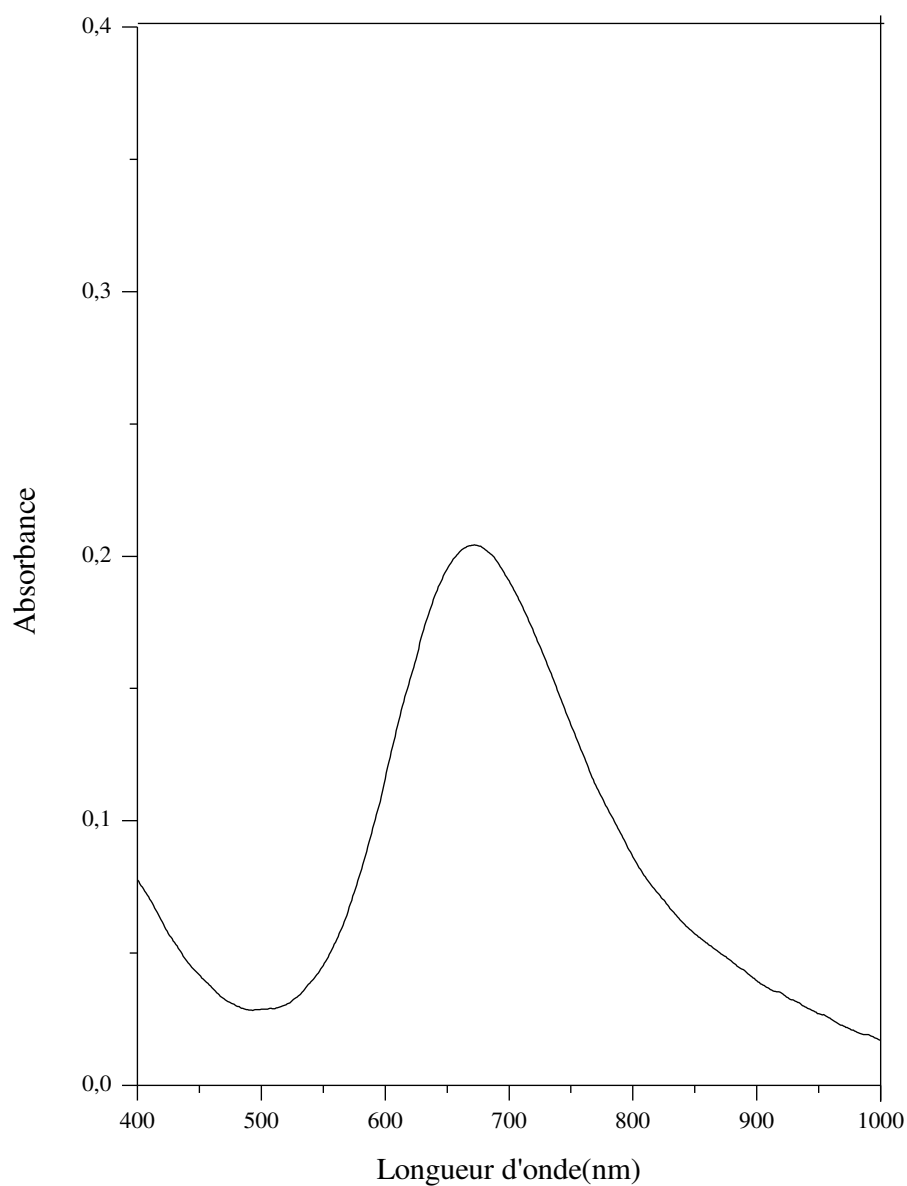


Figure III.8: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction du Cu(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu sulfate.

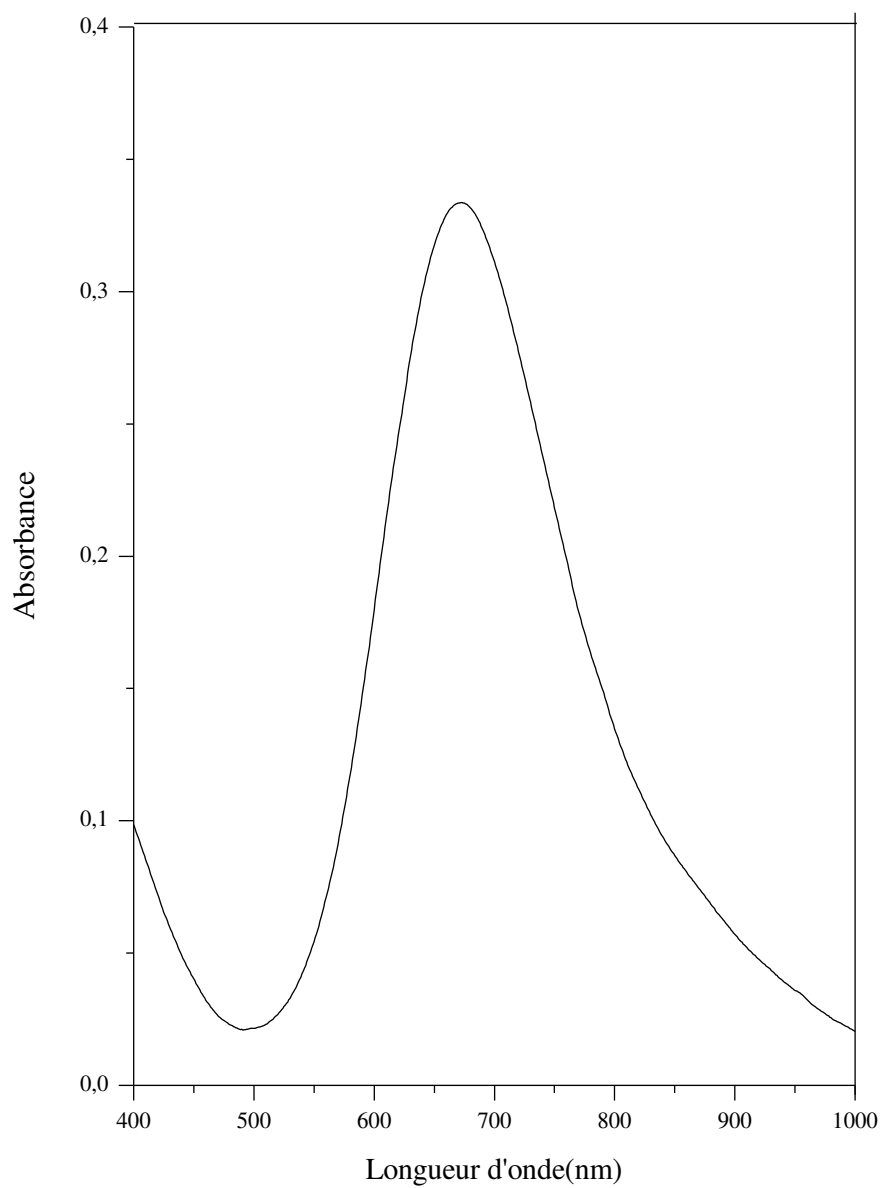


Figure III.9: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction du Cu(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu nitrate.

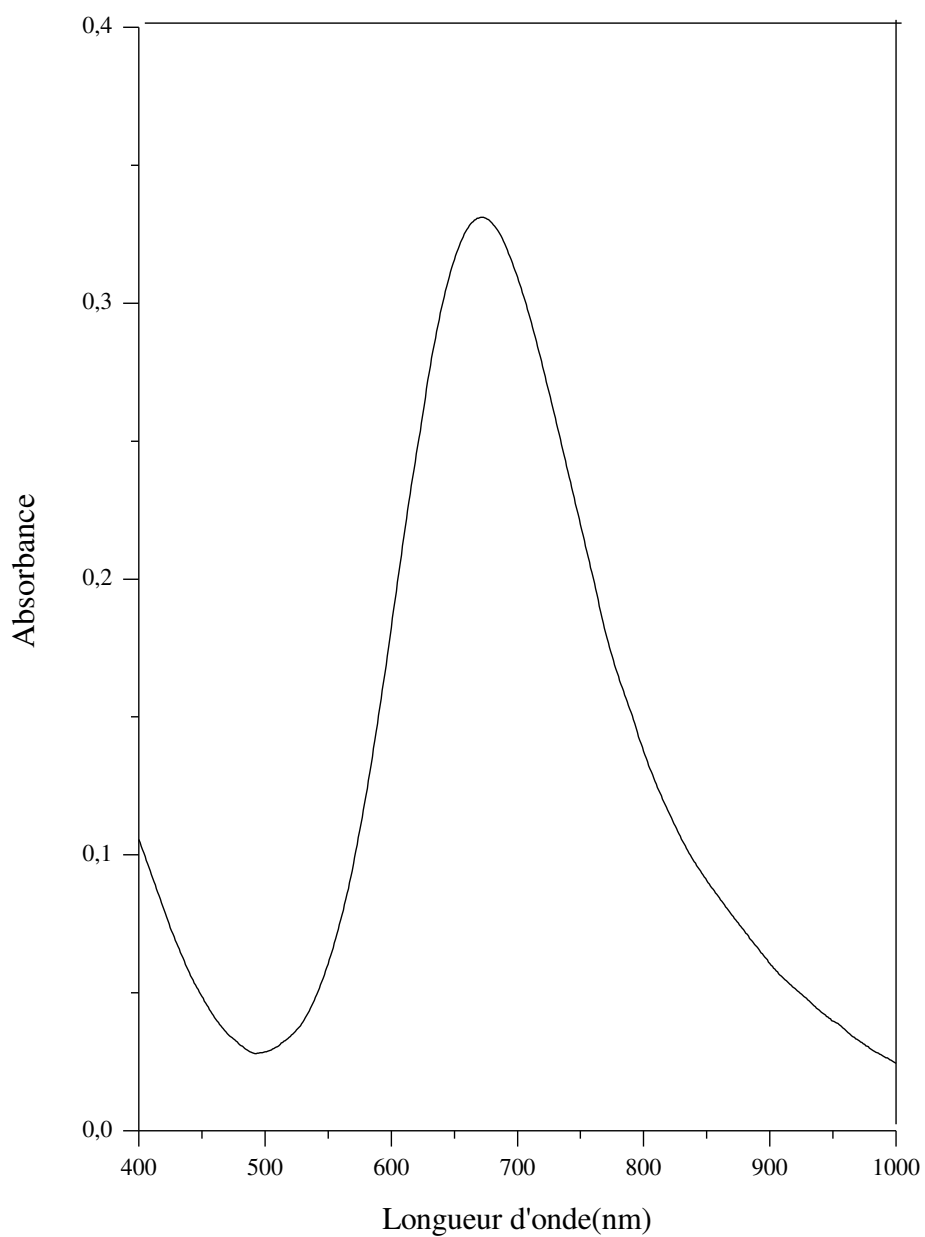


Figure III.10: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction du Cu(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu perchlorate.

Les spectres obtenus donnent une valeur unique de $\lambda_{\max} = 672 \text{ nm}$, ce qui indique qu'il s'agit d'un complexe de cuivre(II) de géométrie octaédrique. Outre, les quatre sites de coordination précédemment évoqués, la cinquième et sixième espèce intervenant dans la sphère de coordination du cuivre(II) serait probablement deux molécules d'eau. La structure proposée des complexes extraits du cuivre(II) est illustrée par la figure(III.11).

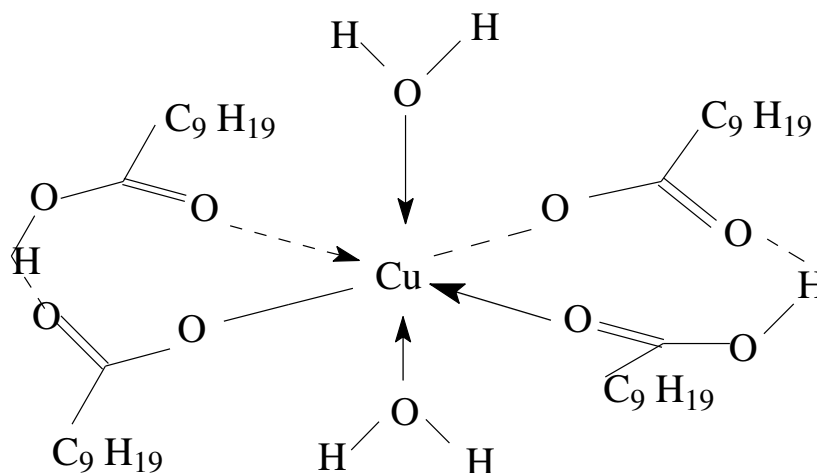


Figure III.11: Structure possible d'un complexe de cation métallique Cu(II) avec l'acide caprique $\text{CuL}_2(\text{HL})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

III. 2. 2 Extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à force ionique variable

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique. L'étude de l'effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique a été réalisée en faisant varier le pH et la force ionique.

Il est connu dans la littérature que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des ions métalliques. Comme cette concentration est liée à la force ionique (I) du milieu aqueux par la relation ci-dessous [12] :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

C_i : La concentration de l'ion i

Z_i : Le nombre de charge

Une étude de cette dernière s'impose afin d'évaluer son influence et donc celle de la concentration de l'anion dans la phase aqueuse sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique.

Afin de déterminer l'effet de cette force ionique, nous avons effectués des extractions en faisant varier la concentration des ions sulfate, nitrate et perchlorates de la phase aqueuse.

Les figures (III.12) (III.13), (III.14) représentent les courbes des variations $\log D = f(\text{pH})$ obtenues lors de l'extraction du cuivre(II) à 25°C, contenus dans des milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorates de force ionique 1, 0.5, 0.25, 0.125, 0.1.

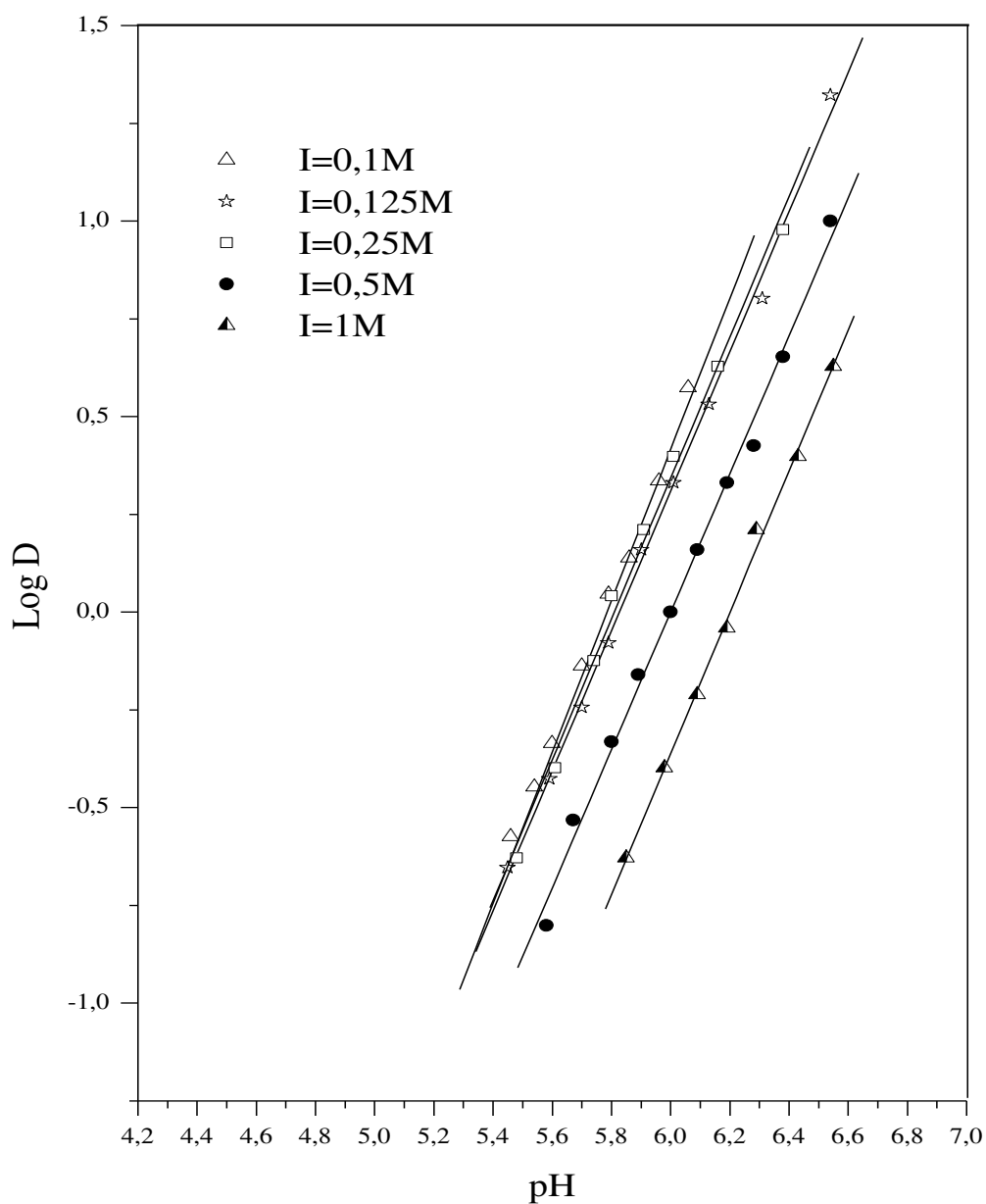


Figure III.12: Effet de la force ionique sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique
[$(HL)_2$] = 0.005 M dans milieu sulfate.

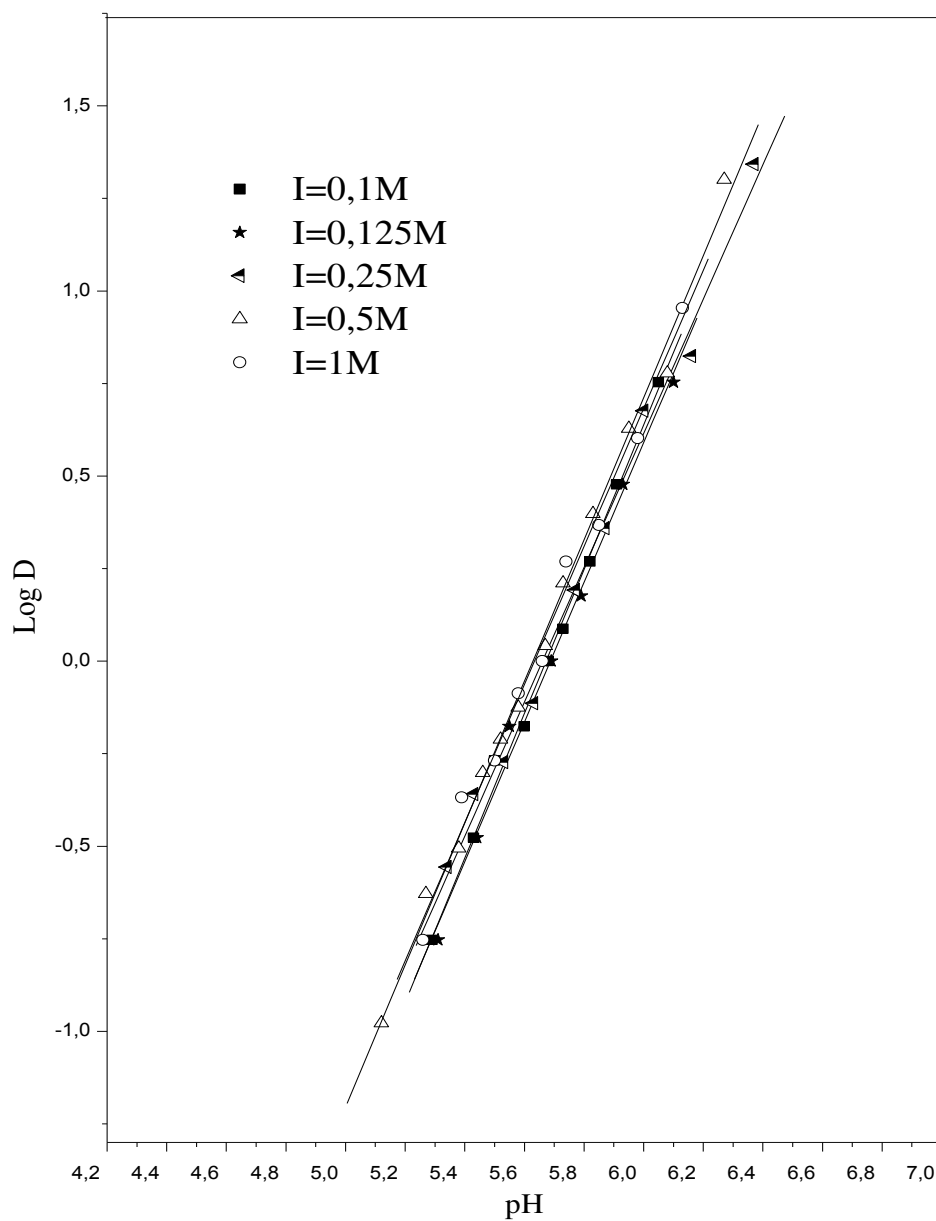


Figure III.13: Effet de la force ionique sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme; $[(HL)_2] = 0.005 M$ dans le milieu nitrate.

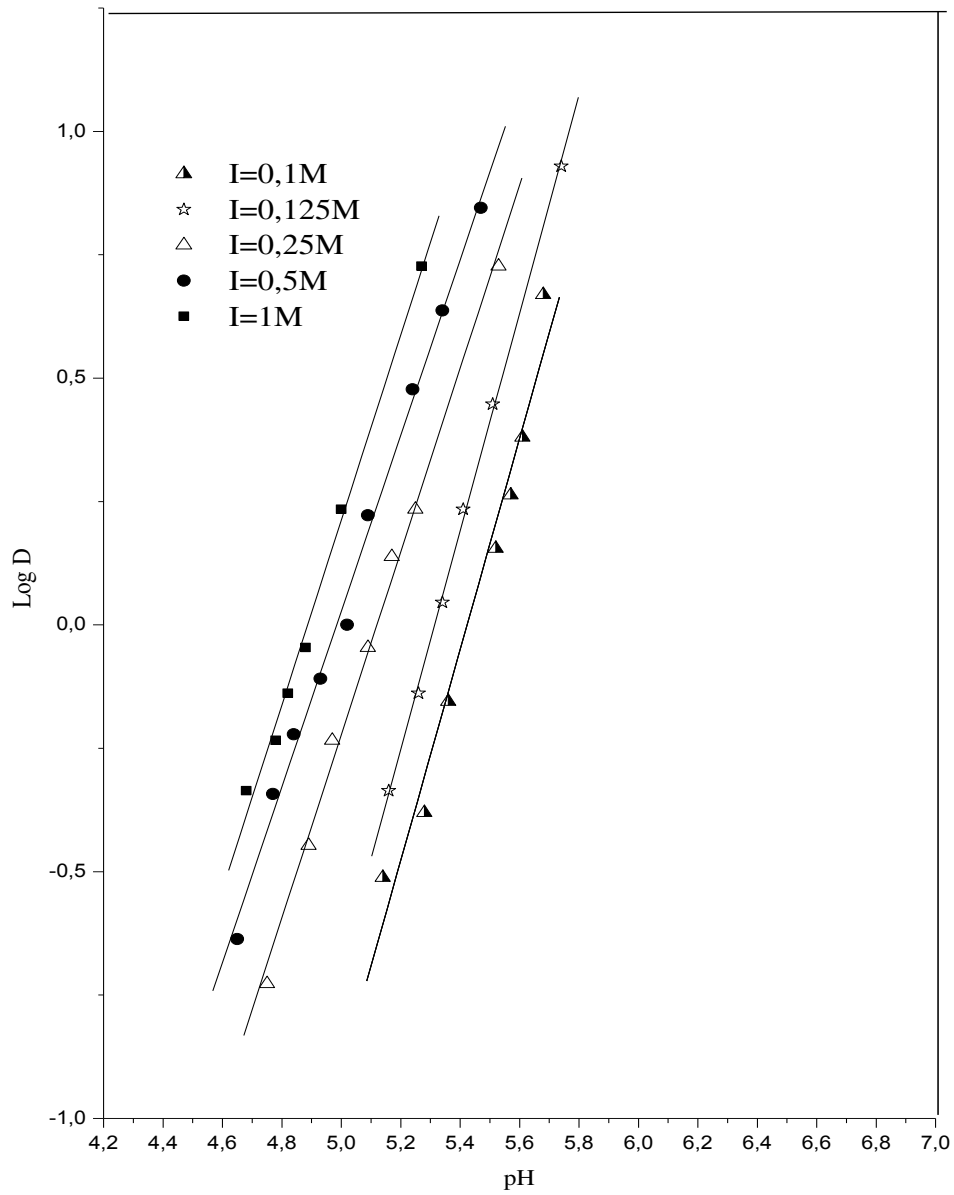


Figure III.14: Effet de la force ionique sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dans le milieu perchlorate; $[(HL)_2] = 0.005 M$.

L'analyse de courbe(III.12), montre que l'extraction du cuivre(II) dépend de la force ionique du milieu sulfate. L'extraction du métal augmente lorsque la force ionique varie de 1 à 0.25, Ceci est probablement dû à une interaction entre le cuivre(II) et les ions sulfate dans le milieu aqueux. Cette interaction s'annule dans les milieux très dilué (force ionique inférieur à 0.25).

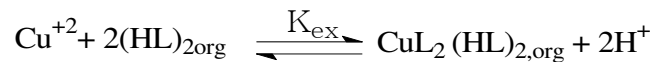
L'analyse de la courbe(III.13), montre que l'extraction du cuivre(II) est indépendante de la force ionique du milieu nitrate. L'extraction du métal ne varie pas lorsque la force ionique varie de 1 à 0.1.

L'analyse de la courbe(III.14), montre que l'extraction du cuivre(II) dépend de la force ionique du milieu aqueux perchlorate. L'extraction du métal augmente lorsque la force ionique augmente et varie de 0.1 à 1.

Deux hypothèses peuvent être proposées pour interpréter ces résultats. La première tient compte des coefficients d'activité des espèces présentent, dans le calcul de K_{ex} et la seconde de la constante d'interaction de Cu^{2+} et les anions.

III.2.2.1 Calcul des coefficients d'activité

Soit l'équilibre d'extraction suivant :



$$K_{ex} = \frac{[CuL_2 2HL][H^+]^2}{[Cu^{2+}][(HL)_2]^2} \frac{\gamma_{CuL_2 2HL} \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{Cu^{2+}} \gamma_{(HL)_2}^2}$$

On suppose qu'en phase organique, I_{org} ne varie pas, par conséquent le rapport $\frac{\gamma_{CuL_2 2HL}}{\gamma_{(HL)_2}^2}$ est indépendant de I de la phase aqueuse.

d'où l'on tire:

$$\text{Log } D = \frac{Cu_{org}}{Cu} = \text{Log } K_{ex} + 2pH + 2\text{Log}[(HL)_2] + \text{Log} \frac{\gamma_{CuL_2 2HL}}{\gamma_{(Cu^{2+})}} + \text{Log} \frac{\gamma_{(HL)_2 org}^2}{\gamma_{H^+}^2}$$

A pH constant si $\text{Log} \frac{\gamma_{CuL_2 2HL}}{\gamma_{(HL)_2}^2}$ augmente, log D augmente

Le calcul des coefficients d'activité $\gamma_{(HL)_2 org}^2$ et $\gamma_{H^+}^2$ se fait par utilisation de la théorie de Debyeet Hiickel [11]:

$$\gamma_i = \frac{0.51Z_i^2\sqrt{I}}{1 + 3.3\alpha_i\sqrt{I}}$$

Z_i : charge d'espèce i

α_i : diamètre effectif de l'ion i hydraté exprimé en nanomètres (10^{-9} m)

I : force ionique de la solution

Dans le tableau III.2, on résume les valeurs des coefficients d'activité

Tableau III. 2 : Valeurs des coefficients d'activités dans le milieu sulfate.

I	γ_{H^+}	$\gamma_{Cu^{2+}}$	$\log \frac{\gamma_{Cu^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2}$
1	0.7439	0.2067	-0.428
0.5	0.7650	0.2506	-0.396
0.25	0.7895	0.3072	-0.307
0.125	0.8166	0.3765	-0.248
0.1	0.8257	0.4011	-0.230

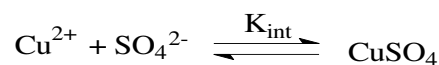
On remarque que lorsque I passe de 1 à 0,1, $\log \frac{\gamma_{Cu^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2}$ augmente, par conséquent $\log D$ augmente c'est-à-dire la diminution de la force ionique augmente l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate.

III.2.2.2 Calcul de la constante d'interaction

La constante d'interaction est déterminée par la différence des constantes d'extraction du métal dans deux milieux aqueux différents dont l'un est non complexant. Pour calculer la constante d'interaction du cuivre(II) dans le milieu aqueux sulfate, on utilise les valeurs des constantes d'extraction du cuivre(II) dans les milieux aqueux sulfate et nitrate:

$$\begin{aligned} \log K_{int} &= \log K_{ex}(\text{SO}_4) - \log K_{ex}(\text{NO}_3) \\ &= -7,19 - (-6,08) = -1,11 \end{aligned}$$

Donc l'équilibre :

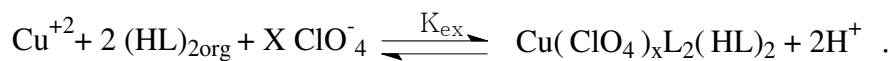


$$\text{A pour constant } K_{int} = \frac{[\text{CuSO}_4]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]} = 0.077$$

Si on passe de $I=1$ à 0.1 , la concentration en ions SO_4^{2-} diminue et par conséquent la concentration en ions Cu^{2+} libre augmente. Ceci est expliqué par la formation d'un complexe non extractible $CuSO_4$ dans la phase aqueuse en faible quantité. R.M. Diaz et al[78] a montré que dans le milieu aqueux sulfate, les ions de cuivre sont capables de former un complexe d'ion-paire avec des ions de sulfate provoquant la formation du sulfate de cuivre, dont l'équilibre de formation change selon la concentration d'ion sulfate.

Dans le cas où le milieu aqueux est perchlorate on a constaté que l'effet de la force ionique est contraire à celui du milieu sulfate, c'est-à-dire que l'extraction augmente avec la concentration de ClO_4^- , ce phénomène est probablement dû à la présence d'un équilibre du cuivre(II) par l'acide caprique en milieu perchlorate où les anions participent à la coordination de complexe extrait.

L'équilibre proposé est comme suit :



D' où

$$K_{ex} = \frac{[Cu(ClO_4)_x L_2(HL)_2][H^+]^2}{[Cu^{2+}][HL]_2^2 [ClO_4^-]^X}$$

et

$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log[(HL)_2] + 2 \text{ pH} + X \log ClO_4^-$$

Pour déterminer le nombre de molécules de ClO_4^- qui participent à l'extraction du cuivre(II), nous avons suivi les variations de $\text{Log} D$ en fonction de $\text{Log} [NaClO_4]$ à pH et concentration d'acide caprique constante dans le chloroforme.

La figure (III.15) représente les variations de $\text{Log} D = f(\text{Log} [NaClO_4])$ pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme.

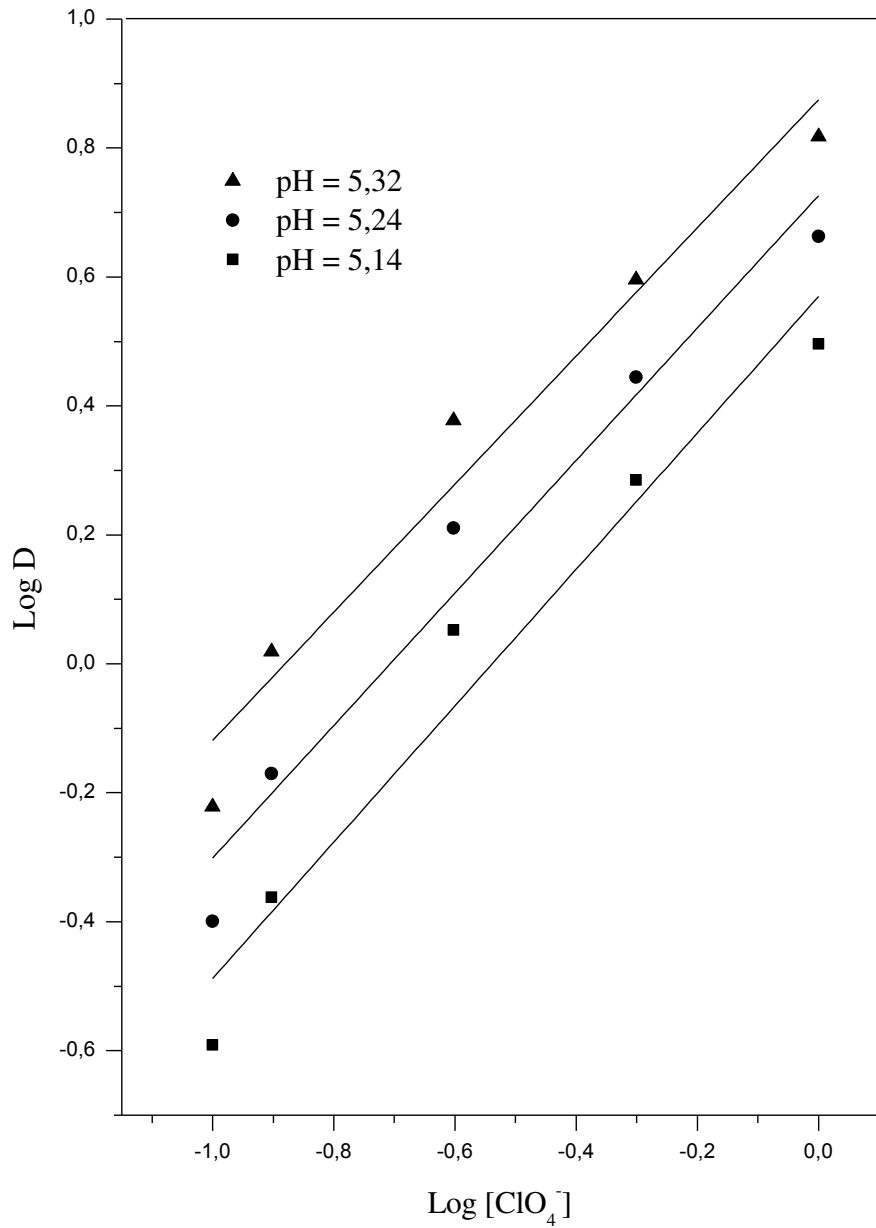


Figure III.15 : les variations de LogD en fonction de Log [NaClO₄] à l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme; [(HL)₂] = 0.005 M.

Les courbes obtenues sont des droites de pente X voisine de 1, ceci confirme qu'il existe un seul anion ClO_4^- qui participe à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie $\text{CuL}_2\text{ClO}_4(\text{HL})_2$ en milieu perchlorate. Ceci est en accord avec les résultats publiés pour M.A. Bayyari et coll.[44] qui ont étudié l'équilibre de l'extraction de l'ion thorium(IV) avec l'acide didodecylphosphoric. L'espèce extraite à partir du milieu perchlorate dans le diluant toluène est $[\text{Th}(\text{X})_4(\text{HR}_2)_Y]_{\text{org}}$ où $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ et $Y = 1$ ou 2 à différentes forces ioniques du milieu aqueux perchlorate.

La structure proposée du complexe organométallique est représentée dans la figure(III.16).

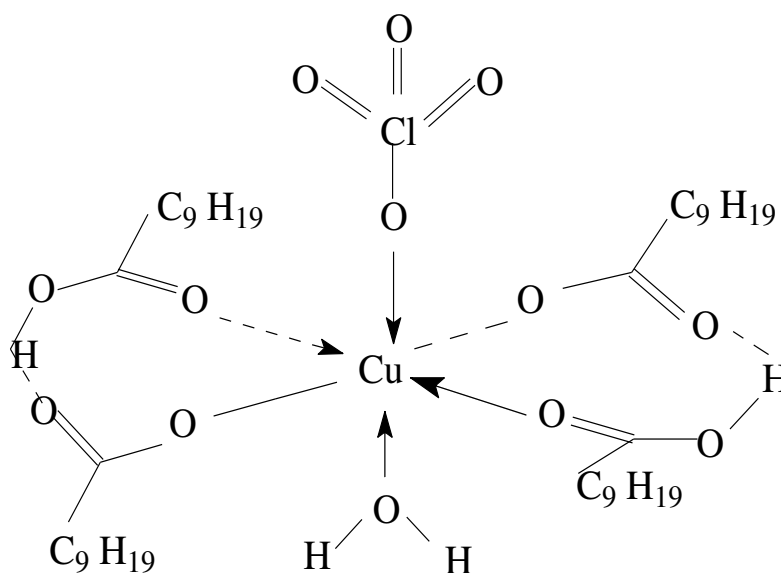


Figure III.16: Structure possible d'un complexe de cation métallique Cu(II) avec l'acide caprique $\text{CuL}_2\text{ClO}_4(\text{HL})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

III. 2. 3 Comparaisons entre les trois milieux aqueux

La figure (III.17) représente la comparaison entre les trois milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate sur l'extraction de cuivre(II) à différentes forces ioniques.

L'analyse de ces courbes, montre que l'extraction du cuivre(II) dépend la nature du milieu aqueux. L'extraction est meilleure selon l'ordre suivant:

perchlorate > nitrate > sulfate

La meilleure extraction du cuivre(II) en milieu perchlorate est due au non complexité de ce milieu dans la phase aqueuse. Ce phénomène a été déjà observé dans l'extraction du cuivre(II) avec la salicylidene aniline [82] et avec le zinc(II) et du cadmium(II) par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) [74]

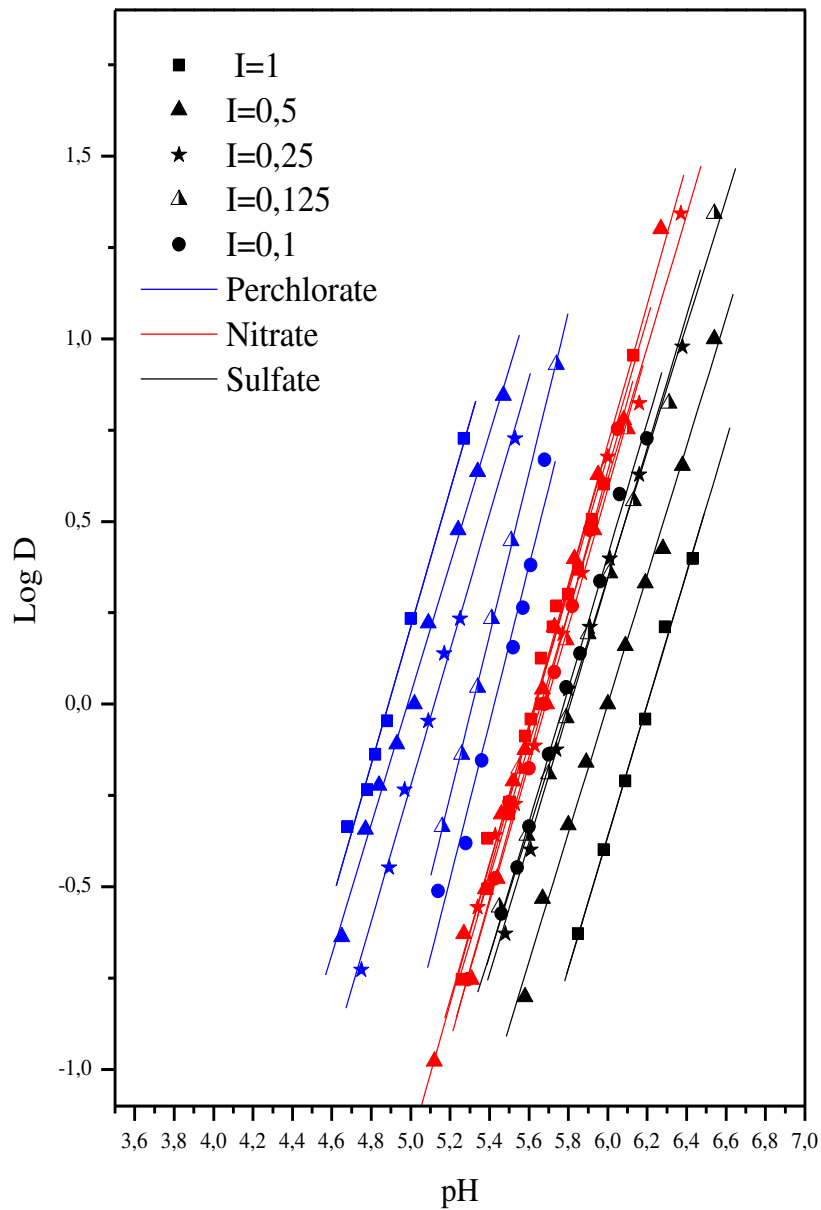


Figure III.17: Comparaison de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique entre les trois milieux aqueux à différentes forces ioniques dans le chloroforme; $[(HL)_2] = 0.005$ M.

CHAPITRE IV
ETUDE DE L'EXTRACTION DU
NICKEL(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN
MILIEUX SULFATE, NITRATE ET
PERCHLORATE

Après l'étude de l'extraction du cuivre(II), nous nous proposons dans ce qui suit l'étude de l'extraction du nickel(II) par le même extractant en trois milieux aqueux (sulfate, nitrate, perchlorate).

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique. La connaissance complète du mécanisme d'extraction nécessite et la détermination des coefficients stœchiométriques de la réaction globale de l'extraction du nickel(II) et l'effet de milieu aqueux.

L'étude de l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique a été réalisée en faisant varier le pH, la concentration de l'extractant et la force ionique des milieux aqueux.

IV.1. PARTIE EXPERIMENTALE

IV. 1. 1 Produits et solutions

Les solutions du nickel(II) ont été préparées à partir du sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Biochame) et de sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Biochame) utilisé comme milieu ionique sulfate; nitrate de nickel ($\text{NiN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Biochame) et de nitrate de sodium (NaNO_3) (Biochame) utilisé comme milieu ionique nitrique; perchlorate de nickel ($\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich) et de perchlorate de sodium ($\text{Na}(\text{ClO}_4)\text{H}_2\text{O}$) (Biochame) utilisé comme milieu ionique perchlorique.

La phase organique ont été utilisés les mêmes produits et solutions que ceux cités à la phase organique dans le chapitre III

IV. 1. 2 Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C , 30 mL d'une solution aqueuse contenant le nickel de concentration 6.81×10^{-3} M (400 ppm) a agité avec 30 mL du solvant organique et l'extractant. L'agitation des phases est assurée par un agitateur mécanique 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 30 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint.

Après la séparation, le pH a été mesuré avec un pH-mètre de model PHS-3E, qui a été normalisé en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 6.86. Le dosage de nickel dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible (Prim'Light SECOMAM). La concentration de nickel dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de nickel dans la phase aqueuse avant et après extraction.

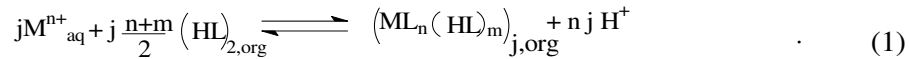
IV.2. DISCUSSION DES RESULTATS

IV. 2. 1 Extraction du nickel(II) par l'acide caprique à force ionique constante

IV.2.1.1 Traitement général d'équilibre d'extraction de métaux divalents par l'acide caprique

Nous avons montré dans le chapitre II que l'acide caprique existe sous forme de dimère dans le chloroforme. Tout comme les acides carboxyliques, l'acide caprique existe sous forme de dimère dans les solvants peu polaires et aprotiques, tels que le toluène, le benzène, le chlorobenzène, le dichloroéthane, le tétrachlorure de carbone et les alcanes [24,82].

L'extraction du métal, par l'acide caprique, $(HL)_2$, dans le chloroforme peut être représentée par l'équation générale :



Où les indices aq et org correspondent aux phases aqueuses et organiques, respectivement.

j : degré de polymérisation du complexe.

$(HL)_2$: extractant en forme dimère.

n : charge cationique.

m : nombre d'acide monomérique contenu dans le complexe

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

$$K_{ex} = \frac{[(ML_n(HL)_m)_j]_{org} [H^+]^{nj}}{[M^{n+}]_{aq}^j [(HL)_2]_{org}^{j(n+m)/2}} \quad (2)$$

Le coefficient de distribution D du métal entre les phases organiques et aqueuses peut être exprimé comme suit :

$$D_M = \frac{C_{Morg}}{C_{Maq}} = \sum_j \sum_m \frac{j [ML_n(HL)_m]_{org}}{[M^{n+}]_{aq} \alpha_M} = \sum_j \sum_m \left(j K_{ex} [M^{n+}]_{aq}^{(j-1)} \alpha_M^{-1} [(HL)_2]_{org}^{j(n+m)/2} [H^+]^{-nj} \right) \quad (3)$$

Où C_{Morg} , C_{Maq} sont les concentrations totales du métal dans les phases organiques et aqueuses respectivement, α_M est le coefficient de complexation du métal dans la phase aqueuse.

Si seulement $(ML_n(HL)_m)_j$ est responsable du système d'extraction, l'équation (4) est dérivée de l'équation (3) :

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

Avec une concentration prédéterminée en acide caprique dans les deux phases organiques et aqueuses, la relation :

$$\log D_M + \log[M^{n+}]_{aq} = f(\log[M^{n+}]_{aq} + npH) \quad (5)$$

Devrait donner une ligne droite de pente j D'autre part, la relation :

$$\log D_M - (j - 1) \log[M^{n+}]_{aq} - (nj)pH = f(\log[(HL)_2]) \quad (6)$$

Devrait rapporter une ligne droite de pente $j \frac{n+m}{2}$ qui intersecté l'axe des ordonnées à $(\log K_{ex} + \log \alpha_M + \log j)$

L'équation (4) montre que la relation $\log D = f(pH)$ 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.

A partir de l'équation (4), la méthode de l'analyse des pentes permet de déterminer les coefficients n , m et ainsi la stœchiométrie du complexe extrait. Pour cela, des extractions sont réalisées en faisant varier les variables pH et la concentration de l'extractant séparément. La mesure, par le spectre photomètre UV- Visible, de la concentration de nickel dans la phase aqueuse avant et après extraction permet de calculer le coefficient de distribution D . Afin de déterminer le nombre de protons échangés, nous avons tracé les variations du logarithme du coefficient de distribution en fonction du pH. Le logarithme de D est ensuite représenté graphiquement en fonction du pH à l'équilibre et de $\log [(HL)_2]$. Pour chaque variable, l'obtention d'une droite permet de valider la pente de la droite correspondant à la valeur du coefficient stœchiométrique n , m . L'ordonnée à l'origine permet de calculer K_{ex} .

IV.2.1.2 Effet du pH

Pour déterminer les coefficients stœchiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisé 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 droites obtenues, nous permettent de déduire la stœchiométrie de l'espèce extraite.

Une étude de la variation de $\log D$ en fonction du pH à $[(HL)_2]$ constant a été effectuée dans les milieux sulfate, nitrate ou perchlorate (force ionique $I=1$), pour diverses concentrations d'acide caprique dans le chloroforme est représentées sur les figures (IV.1) (IV.2) (IV.3)

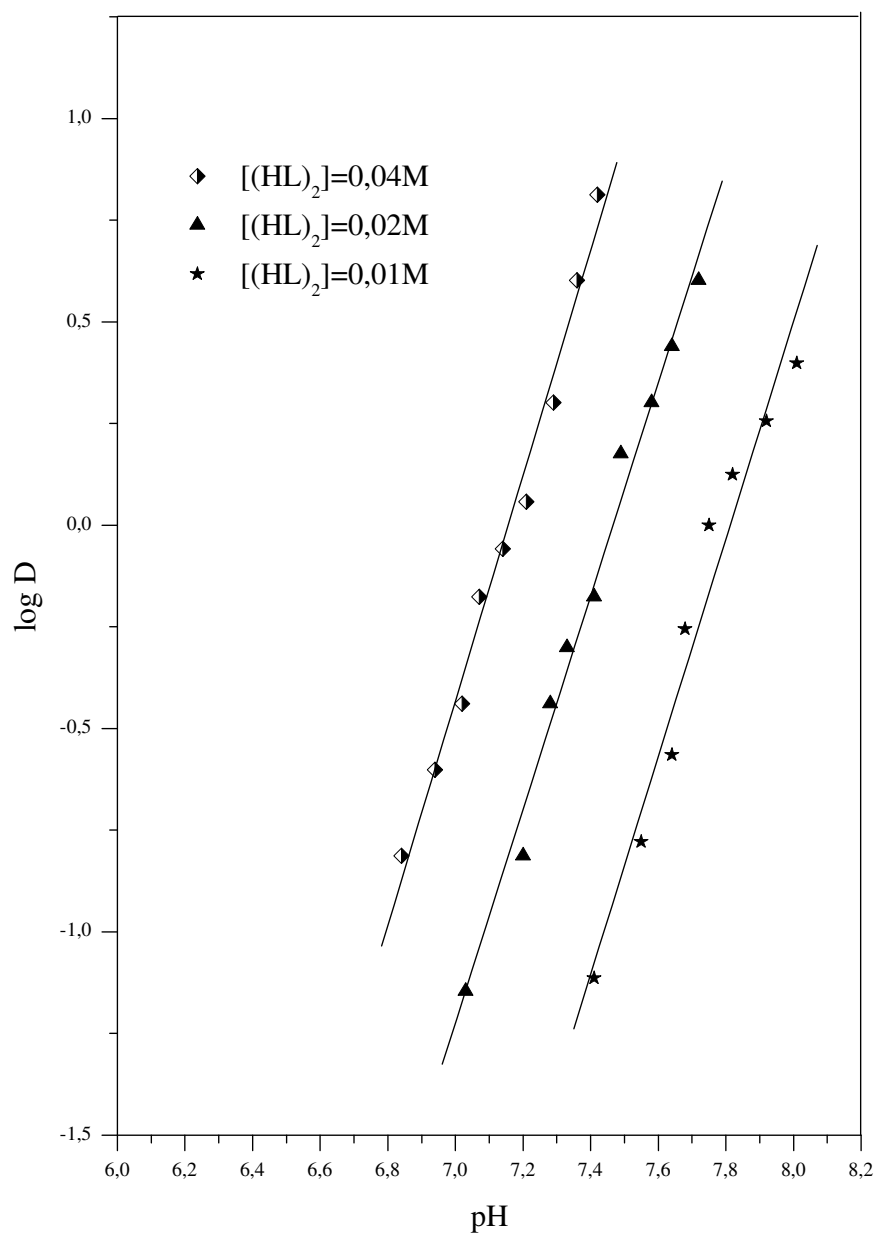


Figure IV.1: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II) dans le milieu sulfate.

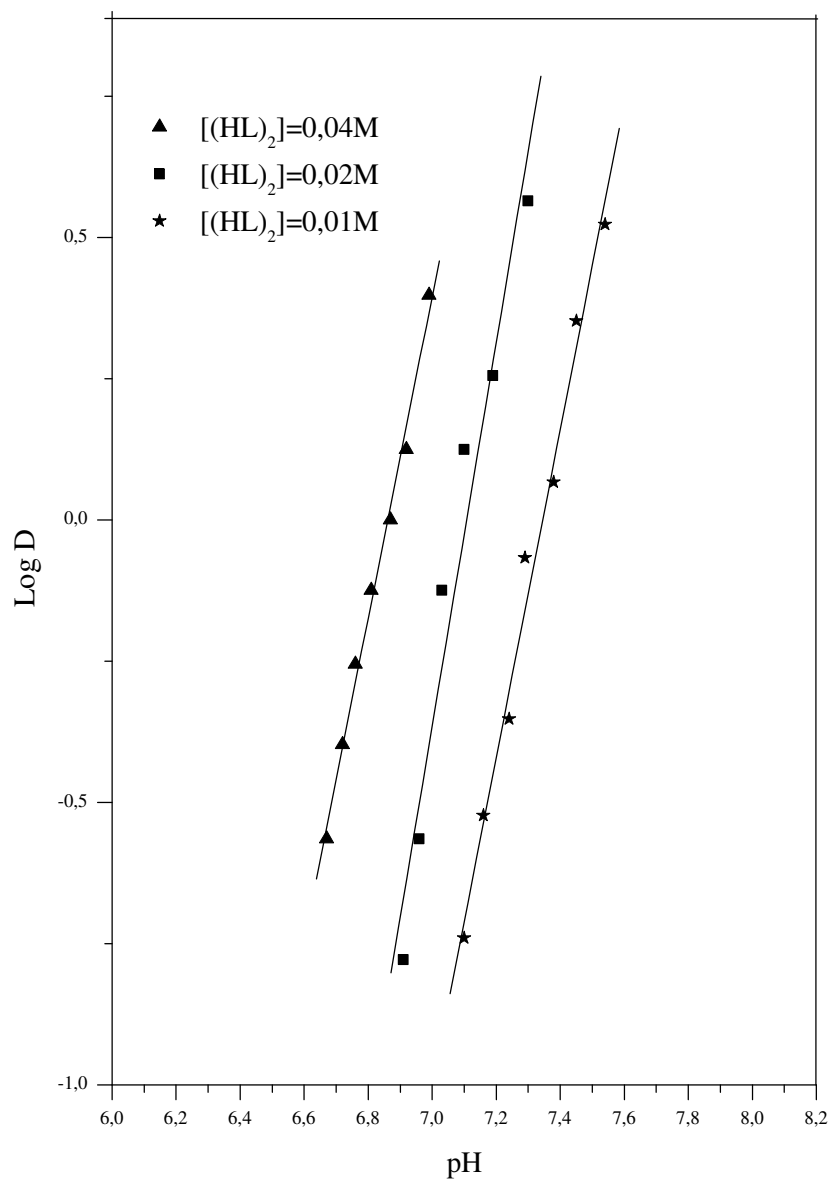


Figure IV.2: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II) dans le milieu nitrate.

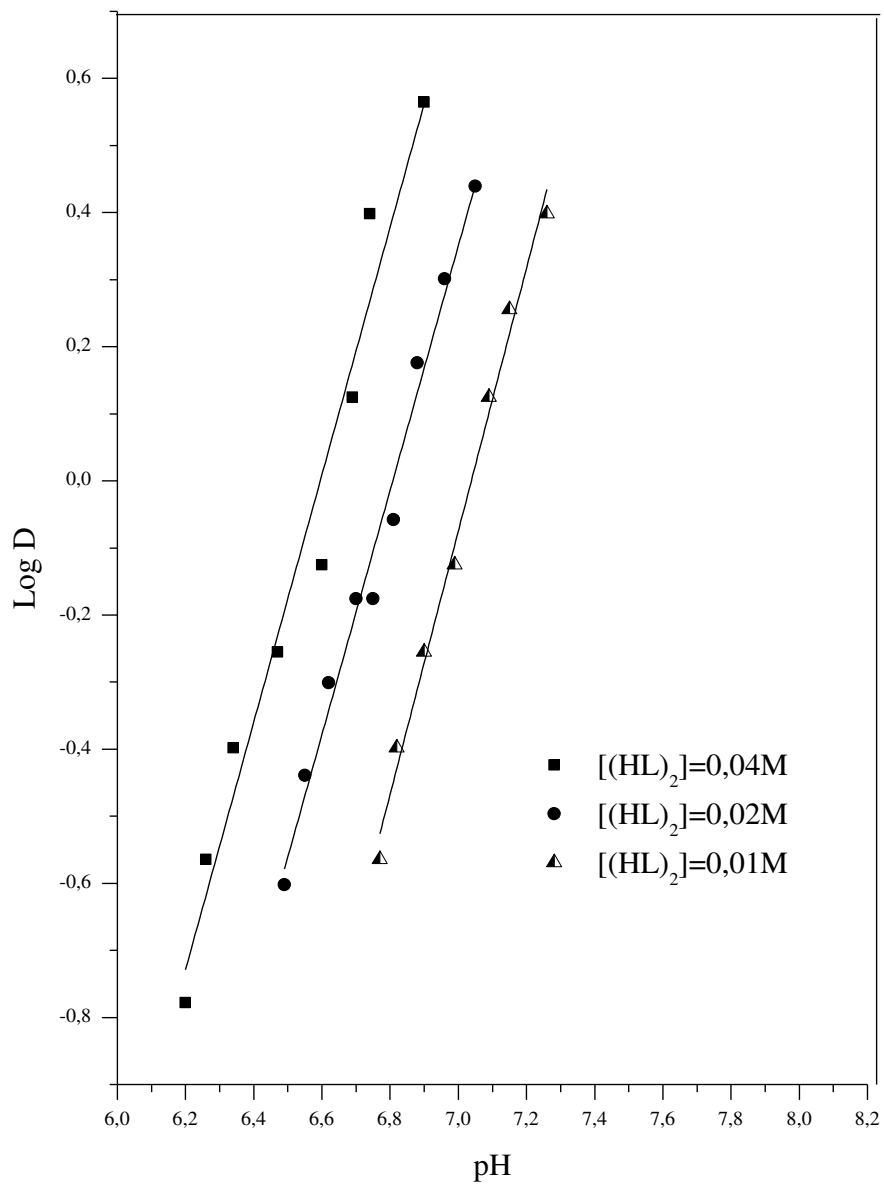


Figure IV.3: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Ni(II) dans le milieu perchlorate.

Dans tous les cas, on constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du nickel(II) augmente. Les courbes obtenues 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.

IV.2.1.3 Effet de la concentration de l'acide caprique

Pour étudier l'influence de la concentration d'acide caprique et déterminer le nombre de molécules d'acide caprique qui participent à l'extraction du nickel(II), nous avons suivi les variations de $\text{Log}D$ en fonction de $\text{Log}[(\text{HL})_{2,\text{org}}]$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du différents milieux aqueuses a force ionique $I=1$ dans le chloroforme.

L'acide caprique existe dans le chloroforme sous forme dimérique, la concentration du dimère d'acide caprique est donc :

$$[(\text{HL})_{2,\text{org}}] \approx 0.5 C_{\text{HL}}$$

C_{HL} : concentration initial d'acide capriqu

Les figures (IV.4), (IV.5) et (IV.6) représentent les variations de $\text{Log}D = f(\text{Log}[(\text{HL})_{2,\text{org}}])$ pour l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique dans le chloroforme, a partir des milieux sulfate, nitrate et perchlorate.

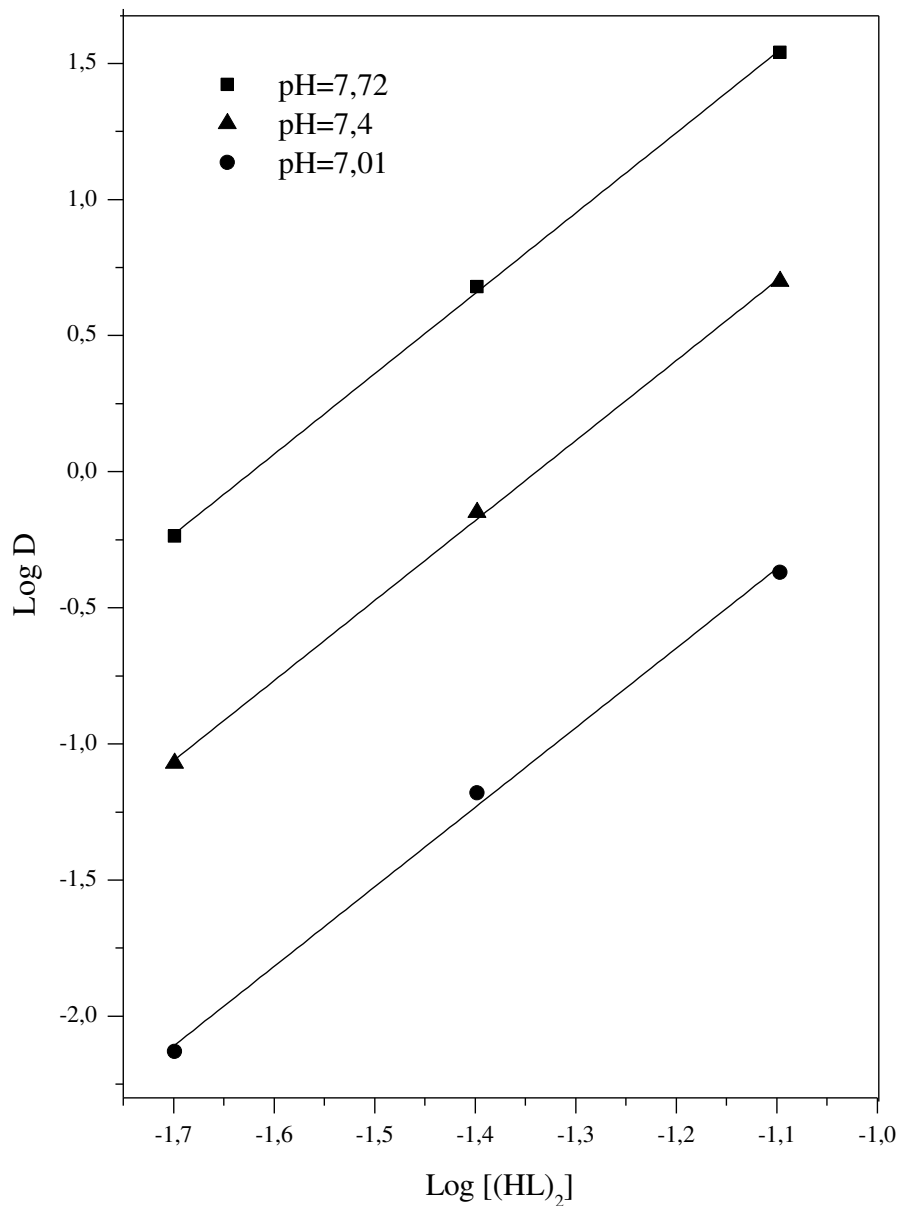


Figure IV.4: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Ni(II) à pH constant dans le milieu sulfate.

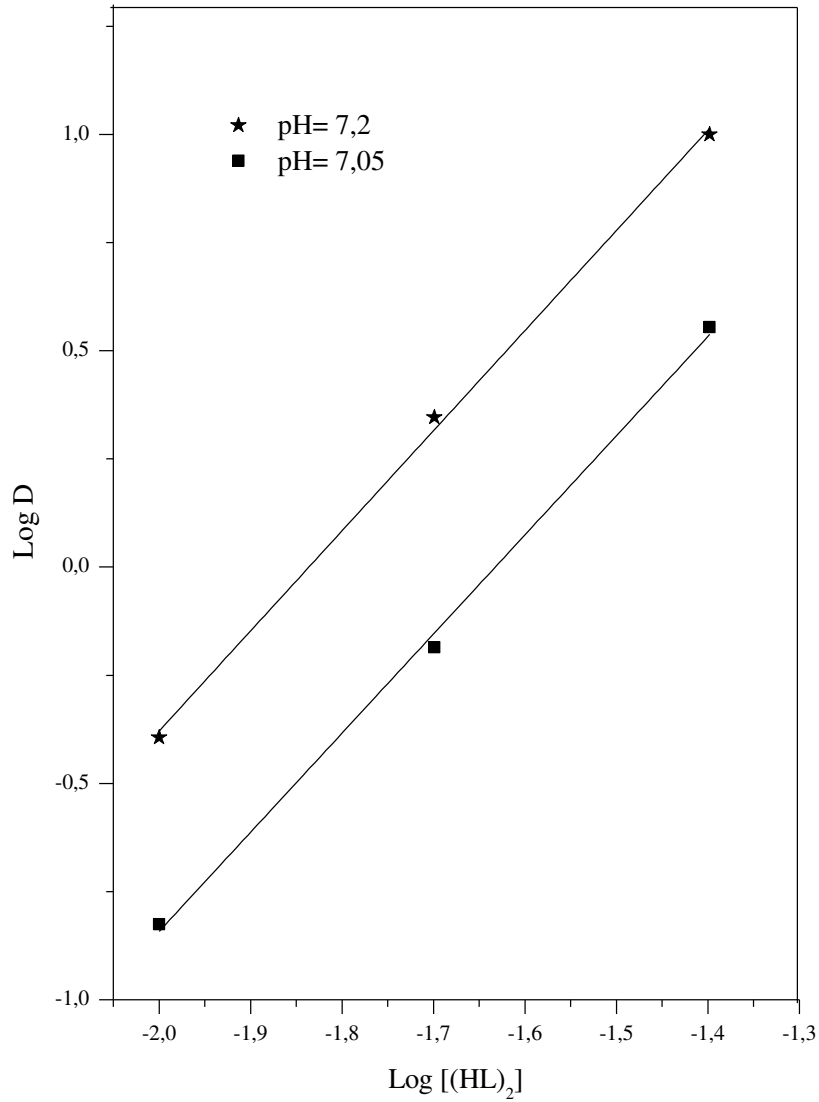


Figure IV.5: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Ni(II) à pH constant dans le milieu nitrate.

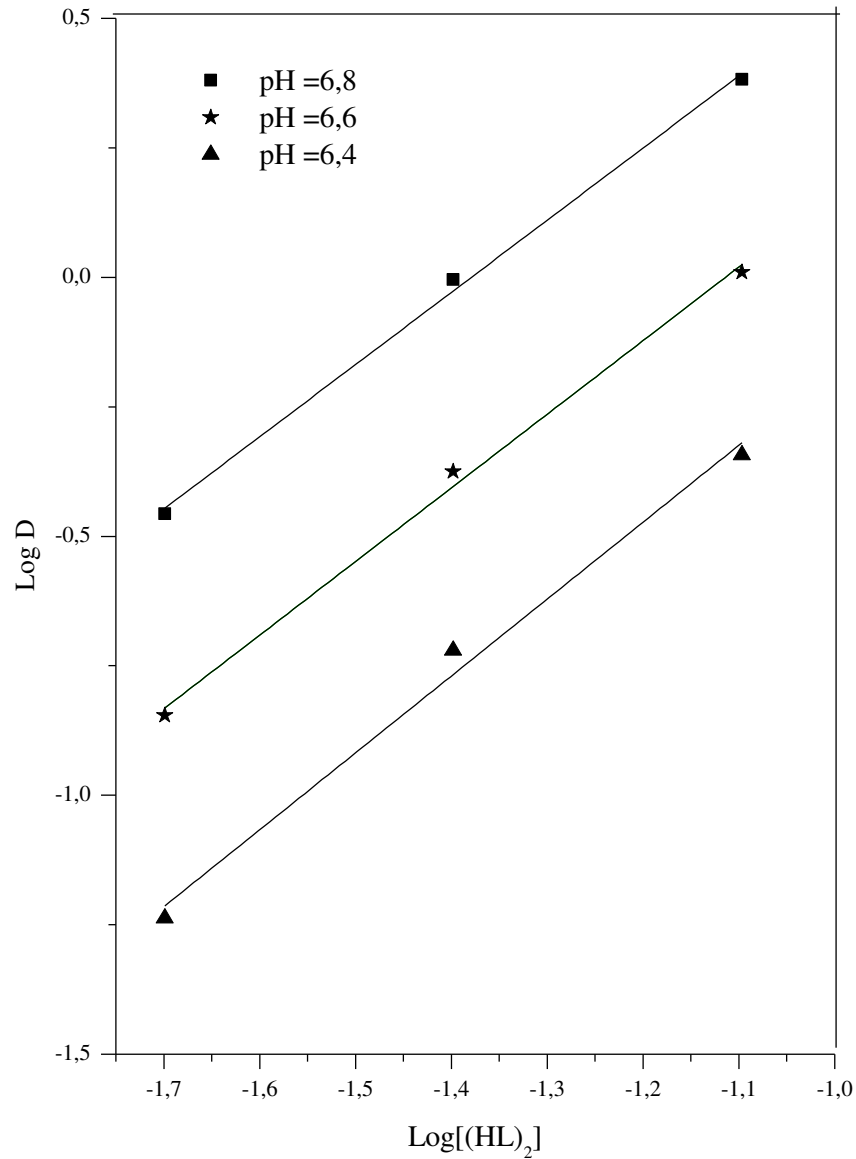
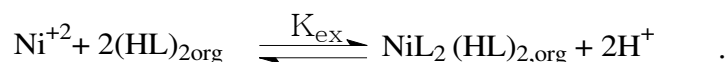


Figure IV.6: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Ni(II) à pH constant dans le milieu perchlorate.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, $((n+m)/2=2)$ donc $m=2$ dans les milieux sulfate, nitrate et perchlorate, ceci confirme que deux dimères d'acide caprique participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie $NiL_2(HL)_2$.

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



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

$$Log D = Log K_{ex} + 2 Log[(HL)_{2,org}] + 2 pH$$

$$\log K_{ex} = \log D - \log[(HL)_2] + 2 pH$$

Le tableau (IV.1) résumé les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} obtenues dans les différents milieux aqueux des ce travail et dans d'autres travaux publiés antérieurement.

Tableau IV.1: Valeurs des constantes d'extraction ($Log K_{ex}$) pour l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique à 25°C.

Phase aqueuse	Diluant	Espèce Extraite	Log K_{ex}	Source
0.33 M Na_2SO_4	Chloroforme	$NiL_2(HL)_2$	-11.18	Ce travail
1M $NaNO_3$	Chloroforme		-10.25	
1M $NaClO_4$	Chloroforme		-7.83	
0.1M $NaClO_4$	Benzène	$Ni_2L_4(HL)_4$	-19.17	[60]
		$NiL_2(HL)_4$	-11.27	[53]
		$NiL_2(HL)_4$	-11.34	
		$Ni_2L_4(HL)_4$	-19.15	
0,33 M Na_2SO_4	Chloroforme	NiL_2HL	-14.2	[82]
		NiL_2	-12.81	
	Dichlorométhane	NiL_2HL	-13.38	
		NiL_2	-12.38	
	MIBK	NiL_2HL	-14.37	
		NiL_2	-14.37	

D'après ce tableau, on remarque que les valeurs de $\log K_{\text{ex}}$ varient selon l'ordre suivant :

$$\text{Log } K_{\text{ex}}(\text{ClO}_4^-) > \text{Log } K_{\text{ex}}(\text{NO}_3^-) > \text{Log } K_{\text{ex}}(\text{SO}_4^{2-})$$

La différence entre les valeurs de $\text{Log } K_{\text{ex}}$ dans ce travail et ceux déterminée par des autre auteurs est due probablement à la différence des conditions opératoires telle que la nature de la phase organique et la concentration des espèces présente dans la phase aqueux [60, 53].

L'établissement de la stœchiométrie finale les espèces organométallique a enfin été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique (Figure (IV.7), (IV.8) et (IV.9)) lors de l'opération d'extraction du nickel(II) par l'acide caprique en milieu sulfate, nitrate et perchlorate.

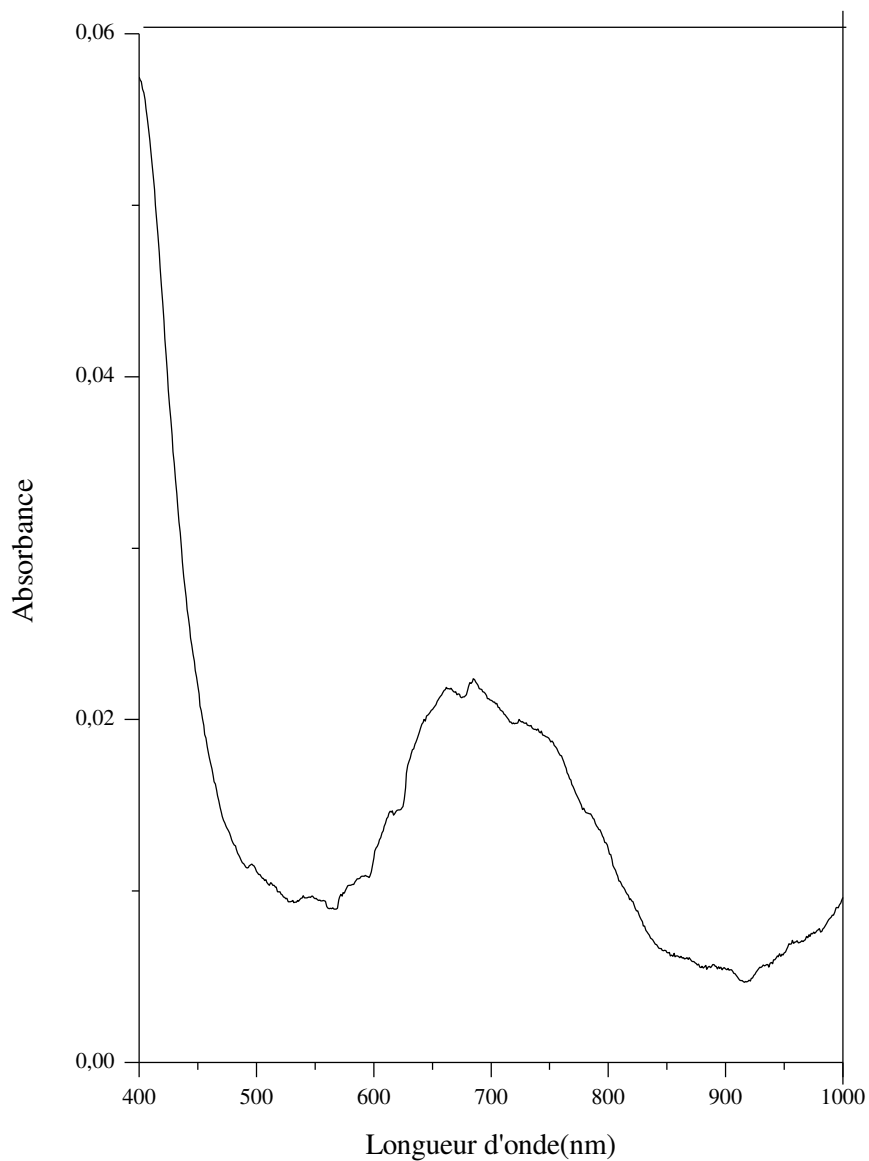


Figure IV.7: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction du Ni(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu sulfate.

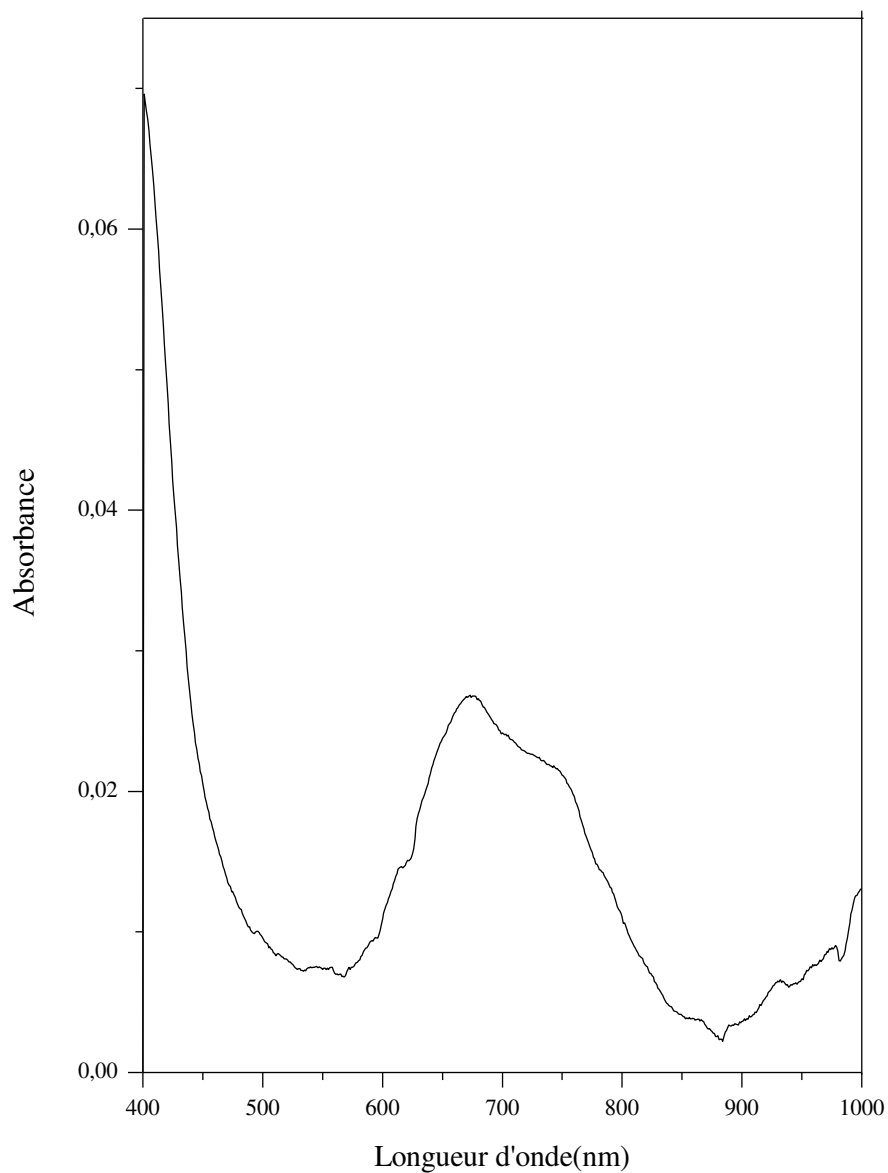


Figure IV.8: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction du Ni(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu nitrate.

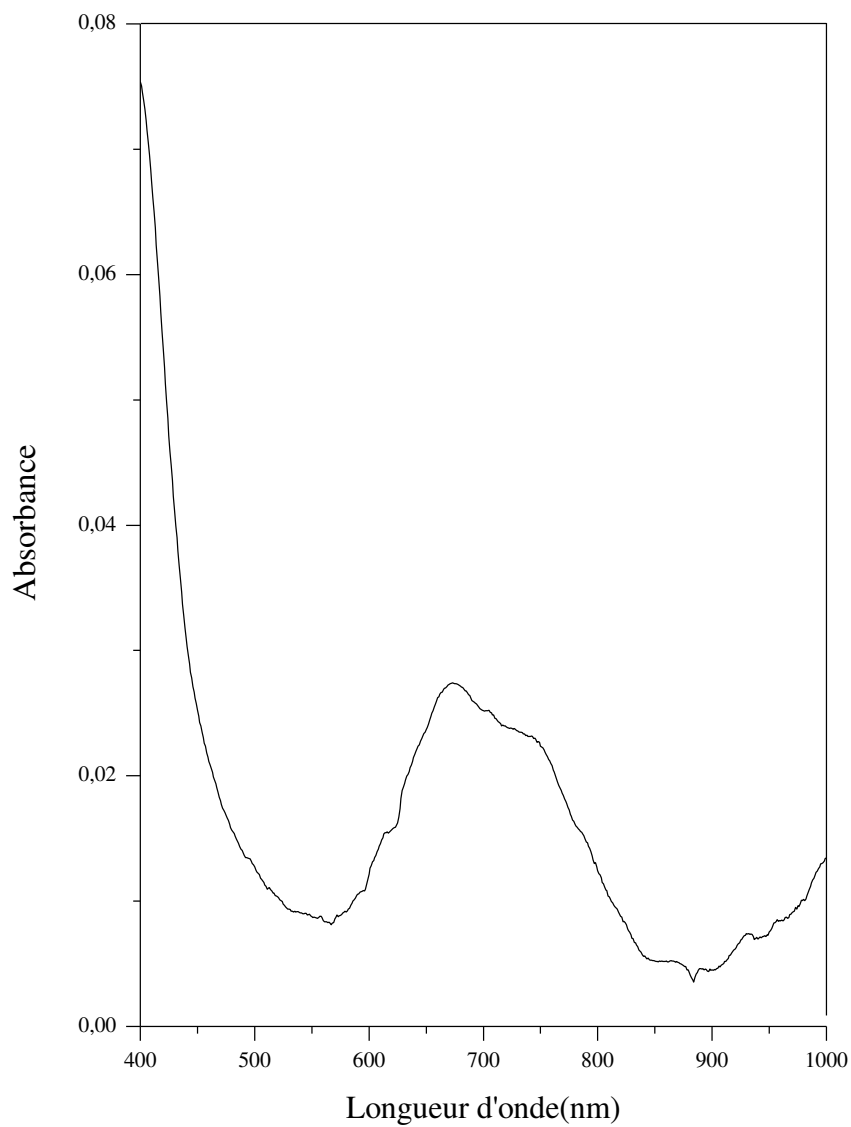


Figure IV.9: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction du Ni(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu perchlorate.

La valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale de complexe du nickel(II) en milieu sulfate est $\lambda_{\max} = 673$ nm, la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale de complexe du nickel(II) en milieu nitrate est $\lambda_{\max} = 670$ nm et la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale de complexe du nickel(II) en milieu sulfate est $\lambda_{\max} = 690$ nm, ce qui indique qu'il s'agit d'un complexe de nickel(II) de géométrie octaédrique. Outre, les quatre sites de coordination précédemment évoqués, la cinquième et sixième espèce intervenant dans la sphère de coordination du nickel(II) serait probablement deux molécules d'eau. La structure proposée des complexes extraits du nickel(II) est illustrée par la figure(III.10).

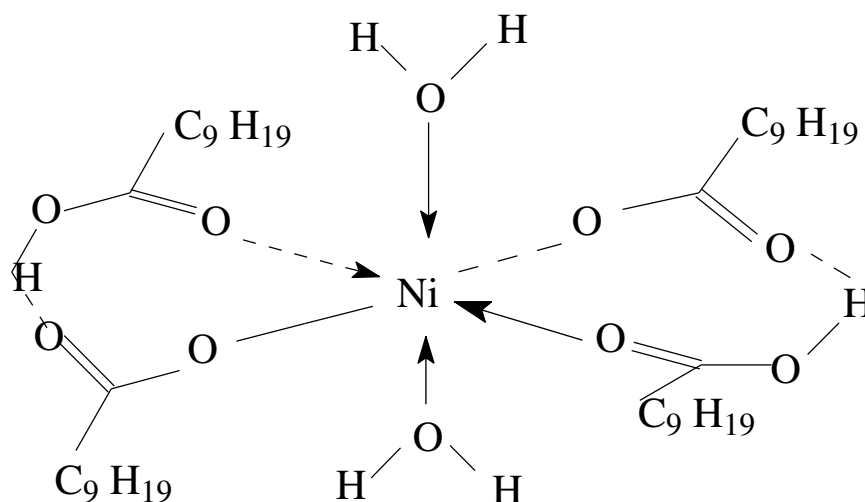


Figure III.10: Structure possible d'un complexe de cation métallique Ni(II) avec l'acide caprique $\text{NiL}_2(\text{HL})_2\text{2H}_2\text{O}$.

IV. 2. 2 Extraction du nickel(II) par l'acide caprique à force ionique variable

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet du milieu aqueux sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique a été réalisée en faisant varier le pH et la force ionique.

Il est connu dans la littérature que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des ions métalliques. Comme cette concentration est liée à la force ionique (I) du milieu aqueux par la relation ci-dessous [12] :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

C_i : la concentration de l'ion i

Z_i : le nombre de charge

Une étude de cette dernière s'impose afin d'évaluer son influence et donc celle de la concentration de l'anion dans la phase aqueuse sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique.

Afin de déterminer l'effet de cette force ionique, nous avons effectués des extractions en faisant varier la concentration des ions sulfate, nitrate et perchlorates de la phase aqueuse.

Les figures (IV.11), (IV.12) et (IV.13), représentent les courbes des variations $\log D = f(\text{pH})$ obtenues lors de l'extraction du nickel(II) à 25°C, contenus dans des milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorates de force ionique 1, 0.5, 0.25, 0.125, 0.1.

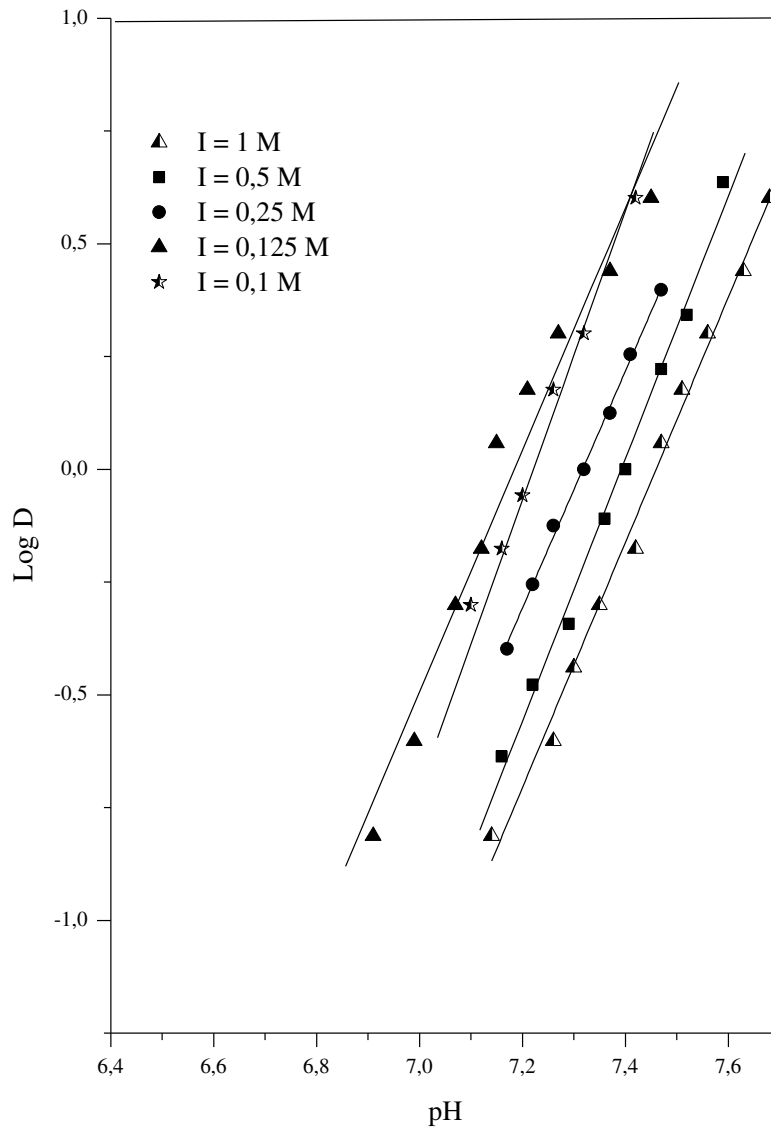


Figure IV.11: Effet de la force ionique sur l'extraction de nickel(II) par l'acide caprique dans le milieu sulfate; $[(HL)_2] = 0.02$ M.

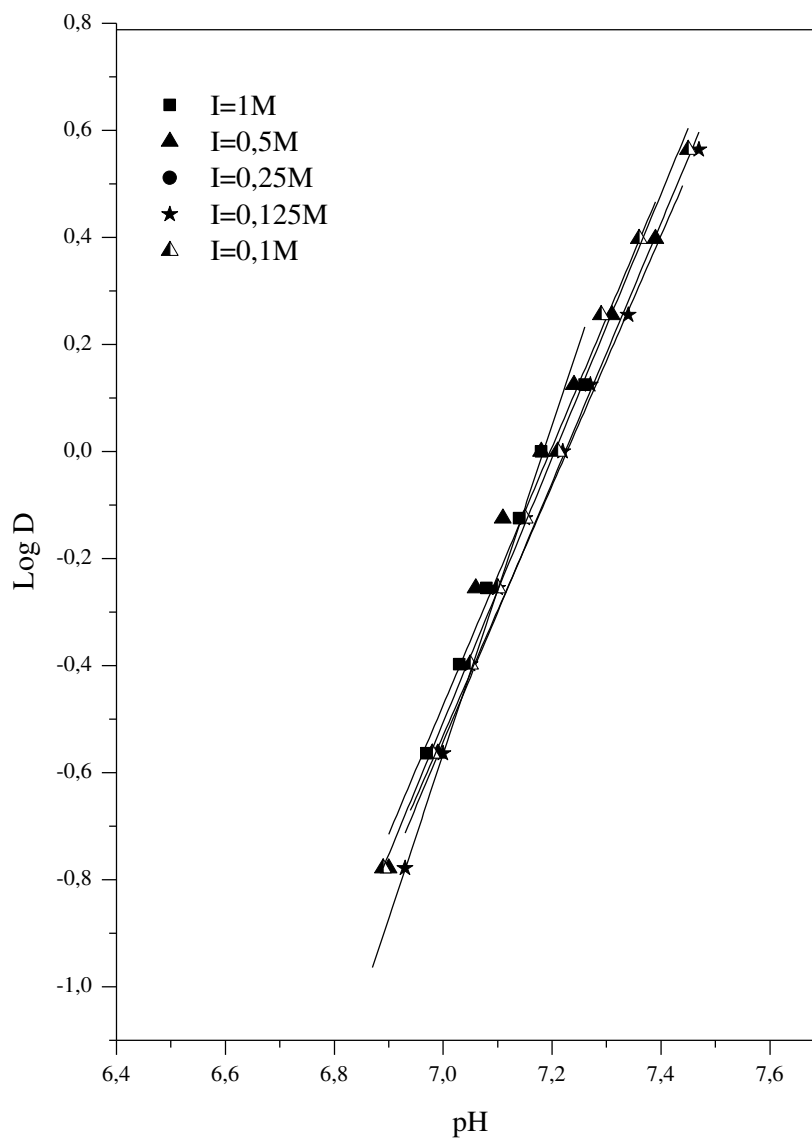


Figure IV.12: Effet de la force ionique sur l'extraction de nickel(II) par l'acide caprique dans le milieu nitrate; $[(HL)_2] = 0.02$ M.

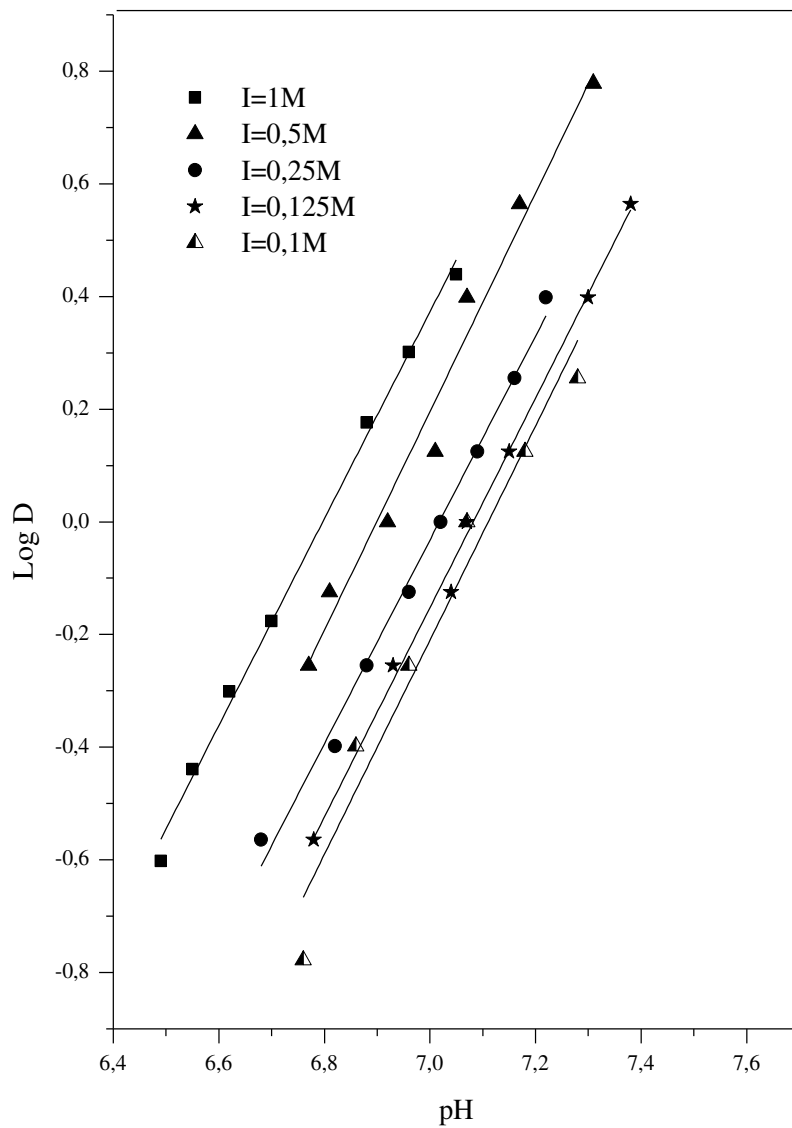


Figure IV.13: Effet de la force ionique sur l'extraction de nickel(II) par l'acide caprique dans le milieu perchlorate; $[(HL)_2] = 0.02$ M.

L'analyse de courbe (IV.11), montre que l'extraction du nickel(II) dépend de la force ionique de milieu sulfate. L'extraction du métal augmente lorsque la force ionique varie de 1 à 0.1. Ceci est probablement dû à une interaction entre le nickel(II) et les ions sulfate dans le milieu aqueux.

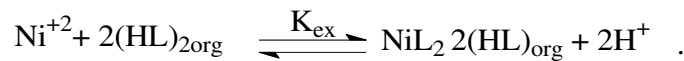
L'analyse de courbe(IV.12), montre que l'extraction du nickel (II) est indépendante de la force ionique du milieu nitrate. L'extraction du métal ne varie pas lorsque la force ionique varie de 1 à 0.1.

L'analyse de courbe(IV.13), montre que l'extraction du nickel(II) dépend de la force ionique du milieu aqueux perchlorate. L'extraction du métal augmente lorsque la force ionique augmente et varie de 0.1 à 1.

Deux hypothèses peuvent être proposées pour interpréter ces résultats. La première tient compte des coefficients d'activité des espèces présentes, dans le calcul de K_{ex} et la seconde de la constante d'interaction de Ni^{2+} et les anions.

VI.2.2.1 Calcul des coefficients d'activité

Soit l'équilibre d'extraction suivant :



$$K_{ex} = \frac{[NiL_2 2HL][H^+]^2}{[Ni^{2+}][HL]_2^2} \frac{\gamma_{NiL_2 2HL} \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{Ni^{2+}} \gamma_{(HL)_2}^2}$$

On suppose qu'en phase organique, I_{org} ne varie pas, par conséquent le rapport $\frac{\gamma_{NiL_2 2HL}}{\gamma_{(HL)_2}^2}$ est indépendant de I de la phase aqueuse

D'où l'on tire:

$$\log D = \frac{Ni_{org}}{Ni} = \log K_{ex} + 2pH + 2\log[(HL)_2] + \log \frac{\gamma_{NiL_2(HL)_2}}{\gamma_{(Ni^{2+})}} + \log \frac{\gamma_{(HL)_2 org}^2}{\gamma_{H^+}^2}$$

A pH constant si $\log \frac{\gamma_{NiL_2 2HL}}{\gamma_{(HL)_2}^2}$ augmente, $\log D$ augmente

Le calcul des coefficients d'activité $\gamma_{(HL)_2 org}^2$ et $\gamma_{H^+}^2$ se fait par utilisation de la théorie de Debyeet Hiickel [11]:

$$\gamma_i = \frac{0.51Z_i^2\sqrt{I}}{1 + 3.3\alpha_i\sqrt{I}}$$

Z_i : charge d'espèce i

α_i : diamètre effectif de l'ion i hydraté exprimé en nanomètres(10^{-9} m)

I : force ionique de la solution

Dans le tableau IV.2, on résume les valeurs des coefficients d'activité

Tableau IV.2 : Valeurs des coefficients d'activités dans le milieu sulfate.

I	γ_{H^+}	$\gamma_{Ni^{2+}}$	$\log \frac{\gamma_{Ni^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2}$
1	0.7439	0.2067	-0.428
0.5	0.7650	0.2506	-0.396
0.25	0.7895	0.3072	-0.307
0.125	0.8166	0.3765	-0.248
0.1	0.8257	0.4011	-0.230

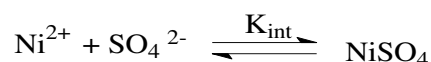
On remarque que lorsque I passe de 1 à 0,1, $\log \frac{\gamma_{Ni^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2}$ augmente, par conséquent log D augmente c'est-à-dire la diminution de la force ionique augmente l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate.

VI.2.2.2 Calcul de la constante d'interaction

La constante d'interaction est déterminée par la différence des constantes d'extraction du métal dans deux milieux aqueux différents dont l'un est non complexant. Pour calculer la constante d'interaction du nickel(II) dans le milieu aqueux sulfate, on utilise les valeurs des constantes d'extraction du nickel(II) dans les milieux aqueux sulfate et nitrate:

$$\begin{aligned} \text{Log } K_{\text{int}} &= \text{log}K_{\text{ex}}(\text{SO}_4) - \text{log}K_{\text{ex}}(\text{NO}_3) \\ &= -11.18 - (-10.25) = -0.93 \end{aligned}$$

Donc l'équilibre :

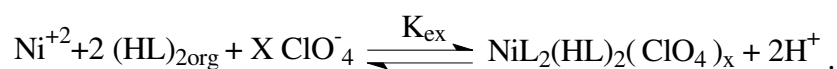


A pour constant
$$K_{int} = \frac{[NiSO_4]}{[Ni^{2+}][SO_4^{2-}]} = 0.117$$

Si on passe de I=1 à 0.1, la concentration en ions SO_4^{2-} diminue et par conséquent la concentration en ions Ni^{2+} libre augmente. Ceci est expliqué par la formation d'un complexe non extractible $NiSO_4$ dans la phase aqueuse en faible quantité. Ce phénomène a été déjà exprimé par D. Barkat [74] lors de l'extraction de zinc(II) et de cadmium(II) pour la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP).

Dans le cas où le milieu aqueux est perchlorate on a constaté que l'effet de la force ionique est contraire à celui du milieu sulfate, c'est-à-dire que l'extraction augmente avec la concentration de ClO_4^- , ce phénomène est probablement dû à la présence d'un équilibre du nickel(II) par l'acide caprique en milieu perchlorate où les anions participent à la coordination de complexe extrait.

L'équilibre proposé est comme suit :



D' où

$$K_{ex} = \frac{[Ni(ClO_4)_x L_2(HL)_2][H^+]^2}{[Ni^{2+}][HL]_2^2 [ClO_4^-]^X}$$

et

$$\log D = \log K_{ex} + 2 \log[HL]_2 + 2 \text{ pH} + X \log ClO_4^-$$

Pour déterminer le nombre de molécules de ClO_4^- qui participent à l'extraction du nickel(II), nous avons suivi les variations de $\log D$ en fonction de $\log [NaClO_4]$ à pH et concentration d'acide caprique constant dans le chloroforme.

La figure (IV.14) représentent les variations de $\log D = f(\log [NaClO_4])$ pour l'extraction du nickel (II) par l'acide caprique dans le chloroforme.

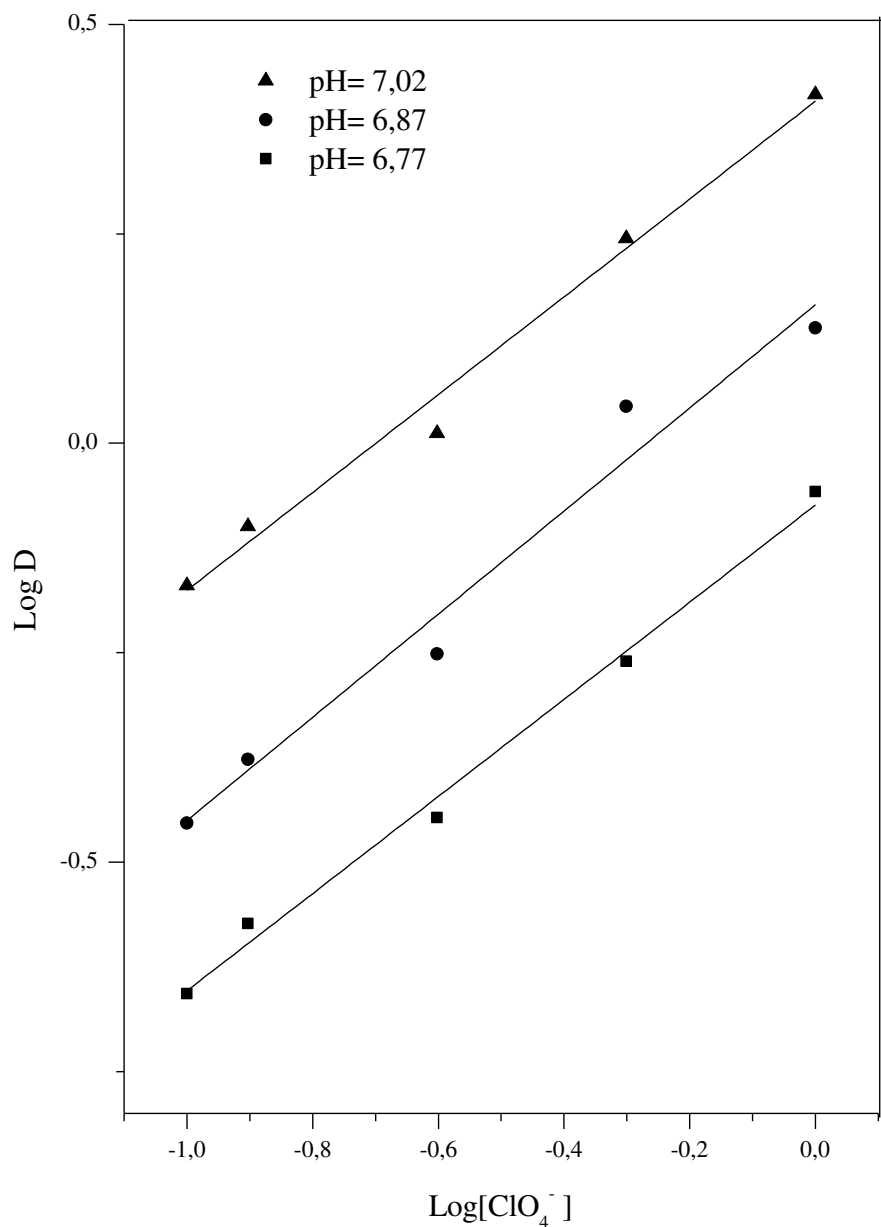


Figure IV.14: les variations de Log D en fonction de Log [NaClO₄] à l'extraction de nickel(II) par l'acide caprique dans le chloroforme; [(HL)₂] = 0.02 M.

Les courbes obtenues sont des droites de pente X voisine de 1, ceci confirme que il existe un seul anion ClO_4^- participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie $\text{NiL}_2(\text{HL})_2(\text{ClO}_4^-)$ en le milieu perchlorate. Ceci est en accord avec les résultats publiés pour M.A. Bayyari et coll.[44] qui ont étudié l'équilibre de l'extraction de l'ion thorium(IV) avec l'acide didodecylphosphoric. L'espèce extraite à partir du milieu perchlorate dans le diluant toluène est $[\text{Th}(\text{X})_4(\text{HR}_2)_Y]_{\text{org}}$ où $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ et $Y = 1$ ou 2 à différentes forces ioniques du milieu aqueux perchlorate.

La structure proposée du complexe organométallique est représentée dans la figure(IV.15).

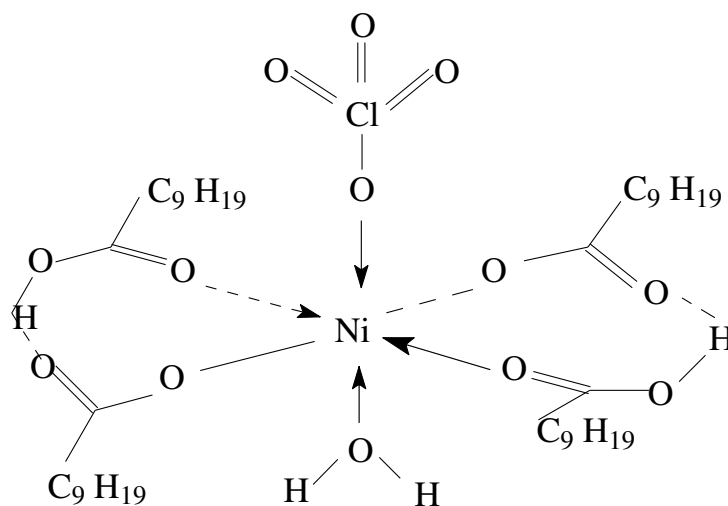


Figure III.15: Structure possible d'un complexe de cation métallique Ni(II) avec l'acide caprique $\text{NiL}_2\text{ClO}_4(\text{HL})_2 \text{H}_2\text{O}$.

IV. 2. 3 Comparaisons entre les trois milieux aqueux

La figure (IV.16) représente la comparaison entre les trois milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorate sur l'extraction de nickel(II) à différentes force ionique.

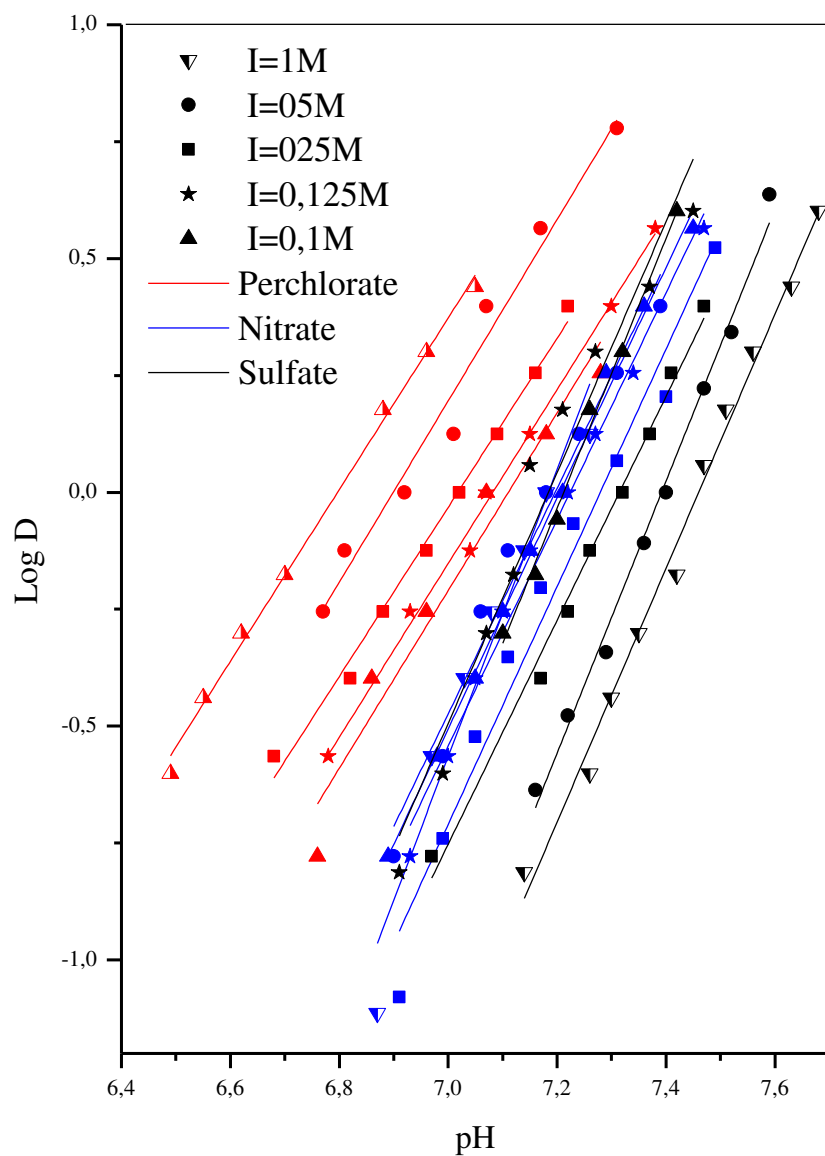


Figure IV.16: Comparaison de l'extraction de nickel(II) par l'acide caprique entre les trois milieux aqueux à différentes force ionique dans le chloroforme; $[(HL)_2] = 0.02$ M.

L'analyse de ces courbes, montre que l'extraction du nickel(II) dépend de la nature du milieu aqueux. L'extraction est meilleure selon l'ordre suivant:

perchlorate > nitrate > sulfate

La meilleure extraction du nickel(II) en milieu perchlorate est due à la non complexité de ce milieu dans la phase aqueux. Ce phénomène a été déjà observé dans l'extraction du cuivre(II) avec la salicylidene aniline [83].

Pour le milieu aqueux sulfate, on remarque que l'extraction du cuivre(II) est la plus faible ceci s'explique par les interactions probable entre les anions sulfate et Ni(II). Ce phénomène a été déjà exprimé par D. Barkat [74] et avec l'extraction du zinc(II) et du cadmium(II) pour la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) [74].

CHAPITRE V
ETUDE DE L'EXTRACTION DU
COBALT(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN
MILIEUX SULFATE, NITRATE ET
PERCHLORATE

Après l'étude de l'extraction du nickel(II), nous nous proposons dans ce qui suit l'étude de l'extraction du cobalt(II) par le même extractant en trois milieux aqueux (sulfate, nitrate, perchlorate).

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique. La connaissance complète du mécanisme d'extraction nécessite et la détermination des coefficients stœchiométriques de la réaction globale de l'extraction du cobalt(II) et l'effet de milieu aqueux.

L'étude de l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique a été réalisée en faisant varier le pH, la concentration de l'extractant et la force ionique des milieux aqueux.

V.1. PARTIE EXPERIMENTALE

V. 1. 1 Produits et solutions

Les solutions de cobalt(II) a été préparée à partir du sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Biochame) et de sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Biochame) utilisé comme milieu ionique sulfate; nitrate de cobalt ($\text{CoN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Biochame) et de nitrate de sodium (NaNO_3) (Biochame) utilisé comme milieu ionique nitrique; perchlorate de cobalt ($\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich) et de perchlorate de sodium ($\text{Na}(\text{ClO}_4)\text{H}_2\text{O}$) (Biochame) utilisé comme milieu ionique perchlorique.

La phase organique a été préparée par l'acide caprique est commercialisé par panreac sintesis de pureté 98%, utilisé sans purification. Le diluant organique chloroforme est pré-équilibrés avec la solution aqueuse ne contenant pas le métal.

V. 1. 2 Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C , 30 mL d'une solution aqueuse contenant le cobalt de concentration 6.78×10^{-3} M (400 ppm) a agité avec 30mL du solvant organique et l'extractant. L'agitation des phases est assurée par un agitateur mécanique 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 30 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint.

Après la séparation, le pH a été mesuré avec un pH-mètre de model PHS-3E, qui a été normalisé en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 6.86. Le dosage de cobalt dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible (Prim'Light SECOMAM). La

concentration de cobalt dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de cobalt dans la phase aqueuse avant et après extraction.

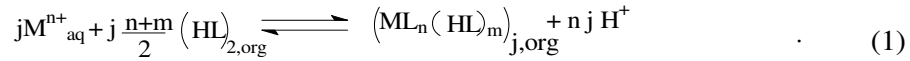
V.2. DISCUSSION DES RESULTATS

V. 2. 1 Extraction du cobalt(II) par l'acide caprique à force ionique constante

V.2.1.1 Traitement général d'équilibre d'extraction de métaux divalents par l'acide caprique

Nous avons montré dans le chapitre II que l'acide caprique existe sous forme de dimère dans le chloroforme. Tout comme les acides carboxyliques, l'acide caprique existe sous forme de dimère dans les solvants peu polaires et aprotiques, tels que le toluène, le benzène, le chlorobenzène, le dichloroéthane, le tétrachlorure de carbone et les alcanes [24,82].

L'extraction du métal, par l'acide caprique, $(HL)_2$, dans le chloroforme peut être représentée par l'équation générale :



Où les indices aq et org correspondent aux phases aqueuses et organiques, respectivement.

j : degré de polymérisation du complexe.

$(HL)_2$: extractant en forme dimère.

n : charge cationique.

m : nombre d'acide monomérique contenu dans le complexe

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

$$K_{ex} = \frac{[(ML_n(HL)_m)_j]_{org} [H^+]^{nj}}{[M^{n+}]_{aq}^j [(HL)_2]_{org}^{j(n+m)/2}} \quad (2)$$

Le coefficient de distribution D du métal entre les phases organiques et aqueuses peut être exprimé comme suit :

$$D_M = \frac{C_{M,org}}{C_{M,aq}} = \sum_j \sum_m \frac{j [ML_n(HL)_m]_{org}}{[M^{n+}] \alpha_M} = \sum_j \sum_m \left(j K_{ex} [M^{n+}]_{aq}^{(j-1)} \alpha_M^{-1} [(HL)_2]_{org}^{j(n+m)/2} [H^+]^{-nj} \right) \quad (3)$$

Où $C_{M,org}$, $C_{M,aq}$ sont les concentrations totales du métal dans les phases organiques et aqueuses respectivement, α_M est le coefficient de complexation du métal dans la phase aqueuse.

Si seulement $(ML_n(HL)_m)_j$ est responsable du système d'extraction, l'équation (4) est dérivée de l'équation (3) :

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

Avec une concentration prédéterminée en acide caprique dans les deux phases organiques et aqueuses, la relation :

$$\log D_M + \log[M^{n+}]_{aq} = f(\log[M^{n+}]_{aq} + npH) \quad (5)$$

Devrait donner une ligne droite de pente j D'autre part, la relation :

$$\log D_M - (j - 1) \log[M^{n+}]_{aq} - (nj)pH = f(\log[(HL)_2]) \quad (6)$$

Devrait rapporter une ligne droite de pente $j \frac{n+m}{2}$ qui intersecté l'axe des ordonnées à $(\log K_{ex} + \log \alpha_M + \log j)$

L'équation (4) montre que la relation $\log D = f(pH)$ 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.

A partir de l'équation (4), la méthode de l'analyse des pentes permet de déterminer les coefficients j, n, m et ainsi la stœchiométrie du complexe extrait. Pour cela, des extractions sont réalisées en faisant varier les variables pH et la concentration de l'extractant séparément. La mesure, par le spectre photomètre UV- Visible, de la concentration de cobalt dans la phase aqueuse avant et après extraction permet de calculer le coefficient de distribution D. Afin de déterminer le nombre de protons échangés, nous avons tracé les variations du logarithme du coefficient de distribution en fonction du pH. Le logarithme de D est ensuite représenté graphiquement en fonction du pH à l'équilibre et de $\log [(HL)_2]$. Pour chaque variable, l'obtention d'une droite permet de valider la pente de la droite correspondant à la valeur du coefficient stœchiométrique n et m. L'ordonnée à l'origine permet de calculer K_{ex} .

V.2.1.2 Effet du pH

Pour déterminer les coefficients stœchiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisé 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 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 $[(HL)_2]$ constant a été effectuée dans les milieux sulfate, nitrate ou perchlorate (force ionique I=1), pour diverses concentrations de acide caprique dans le chloroforme est représentées sur les figures (V.1),(V.2) et (V.3).

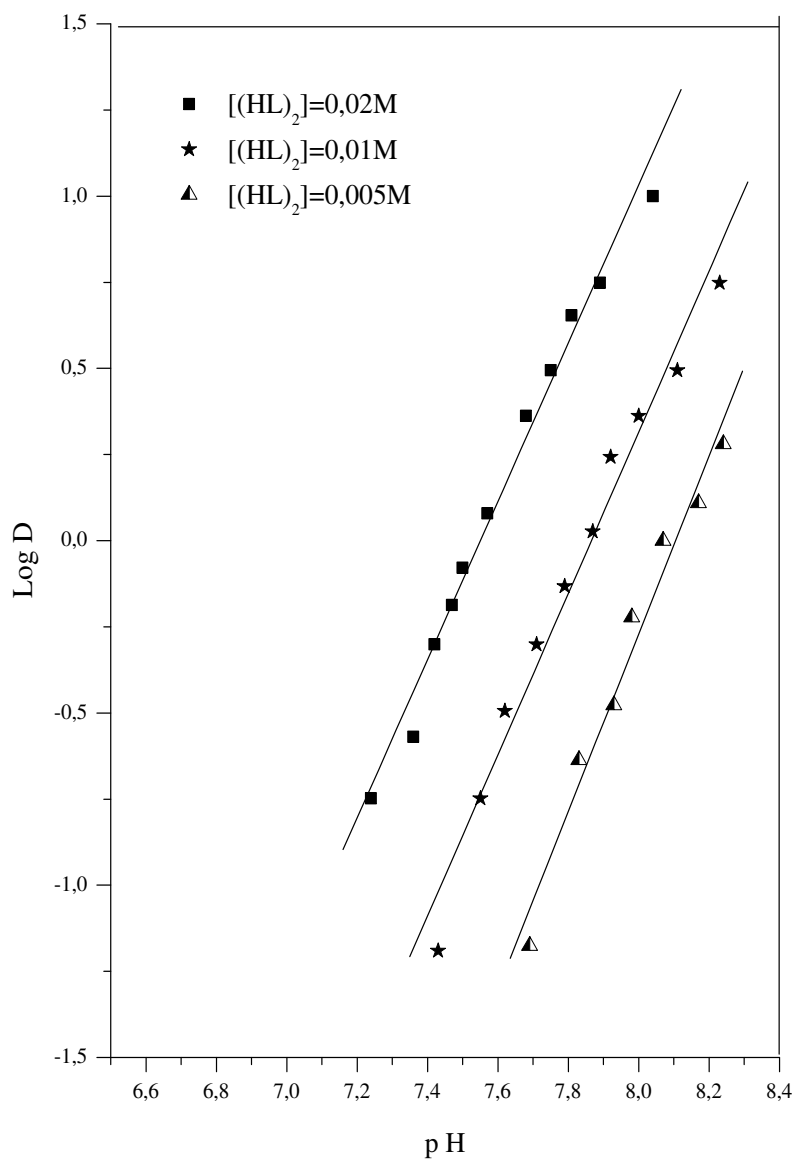


Figure V.1: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II) dans le milieu sulfate.

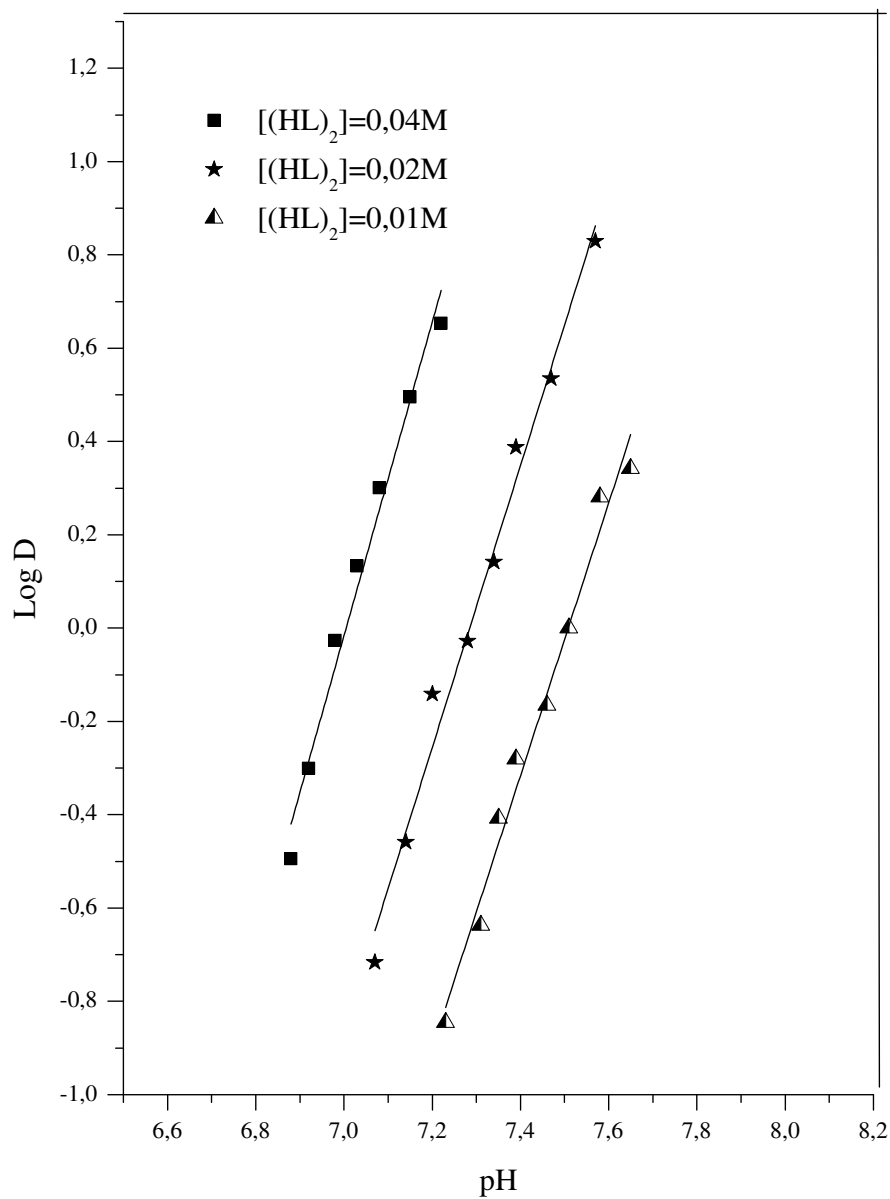


Figure V.2: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II) dans le milieu nitrate.

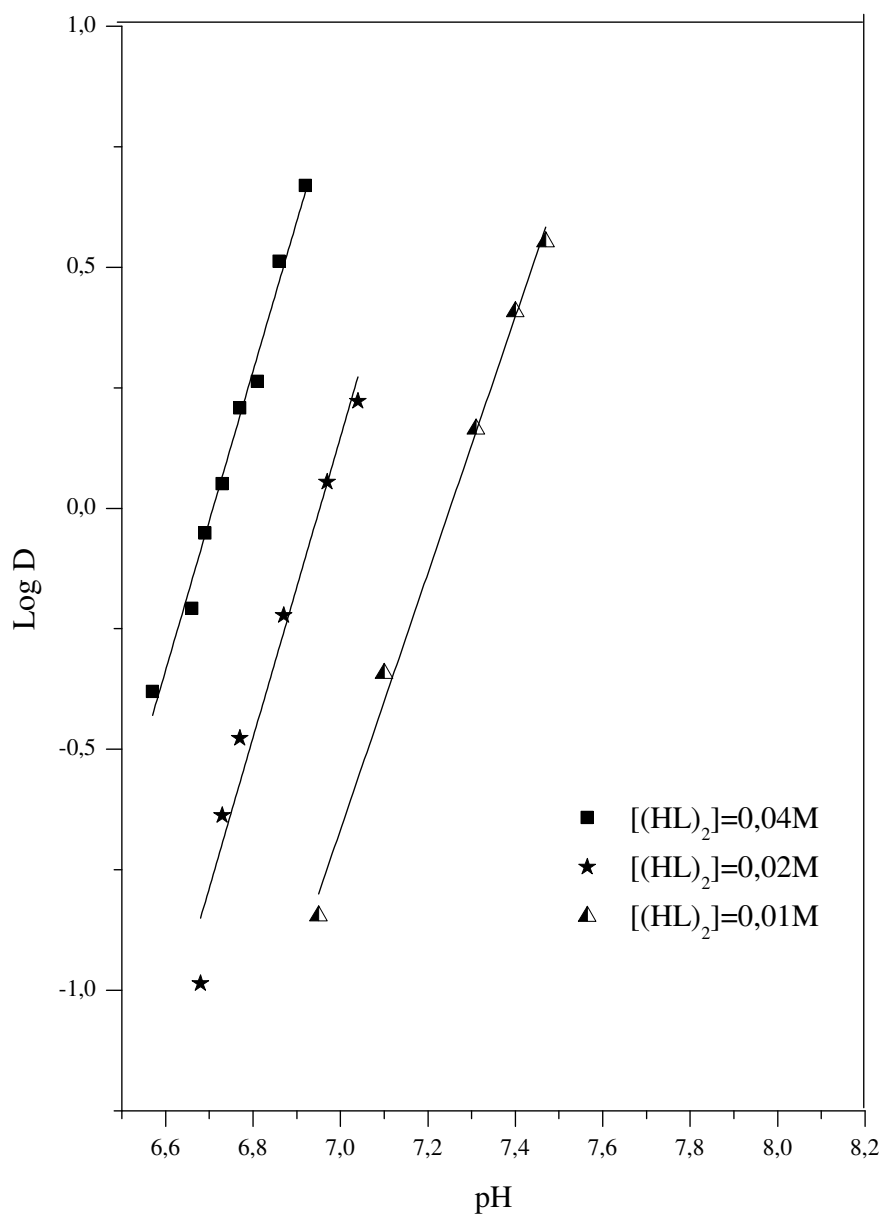


Figure V.3: Influence du pH sur le coefficient de distribution du Co(II) dans le milieu perchlorate.

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 proche de 2, donc $n = 2$. Ceci indique que deux protons sont échangés entre l'extractant et le cation métallique.

V.2.1.3 Effet de la concentration de l'acide caprique

Pour étudier l'influence de la concentration d'acide caprique et déterminer le nombre de molécules d'acide caprique qui participent à l'extraction du cobalt(II), nous avons suivi les variations de $\text{Log}D$ en fonction de $\text{Log}[(\text{HL})_{2,\text{org}}]$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du différents milieu aqueuse a force ionique $I=1$ dans le chloroforme.

L'acide caprique existe dans le chloroforme sous forme dimérique, la concentration du dimère d'acide caprique est donc :

$$[(\text{HL})_{2,\text{org}}] \approx 0.5 C_{\text{HL}}$$

C_{HL} : concentration initial d'acide caprique

Les figures (V.4), (V.5) et (V.6) représentent les variations de $\text{Log}D = f(\text{Log}[(\text{HL})_{2,\text{org}}])$ pour l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique dans le chloroforme, a partir des milieux sulfate, nitrate et perchlorate.

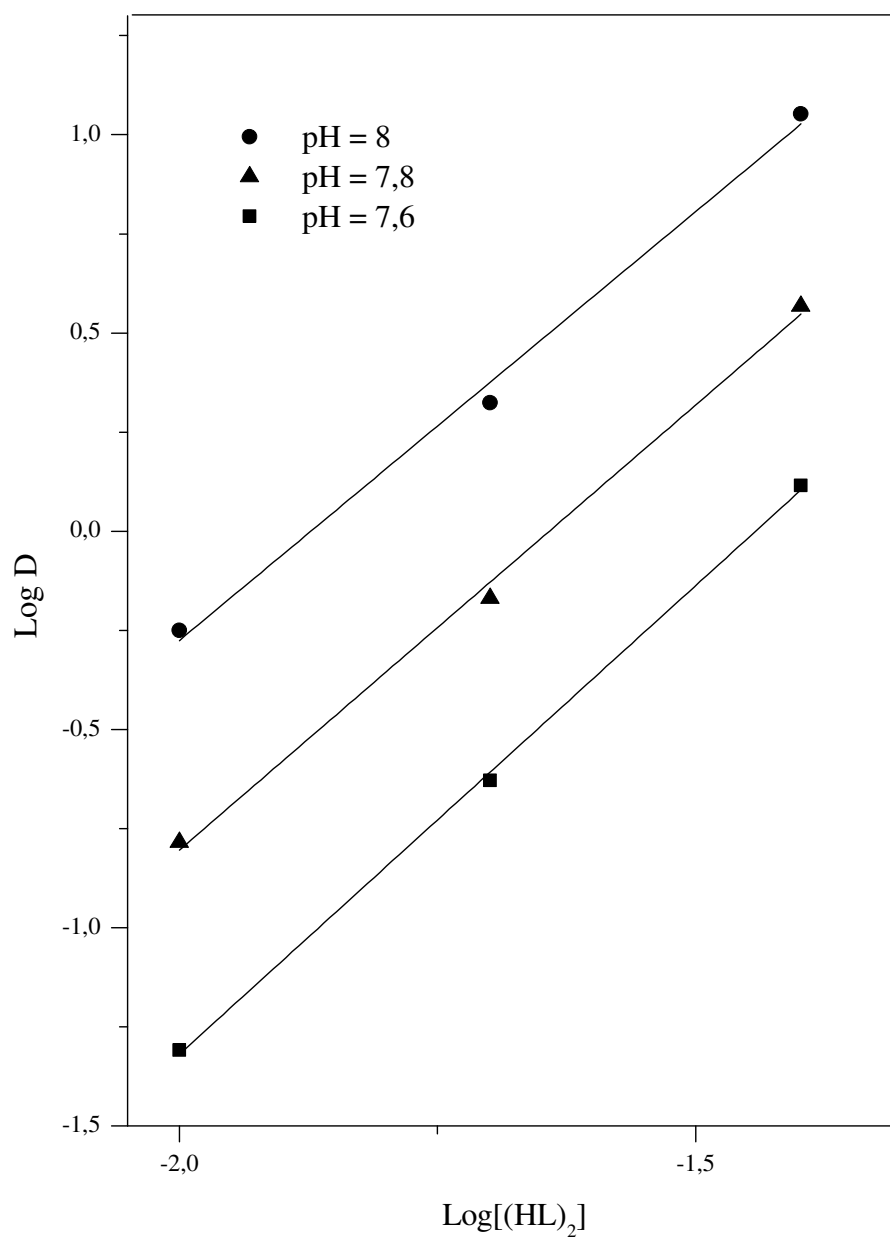


Figure V.4: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Co(II) à pH constant dans le milieu sulfate.

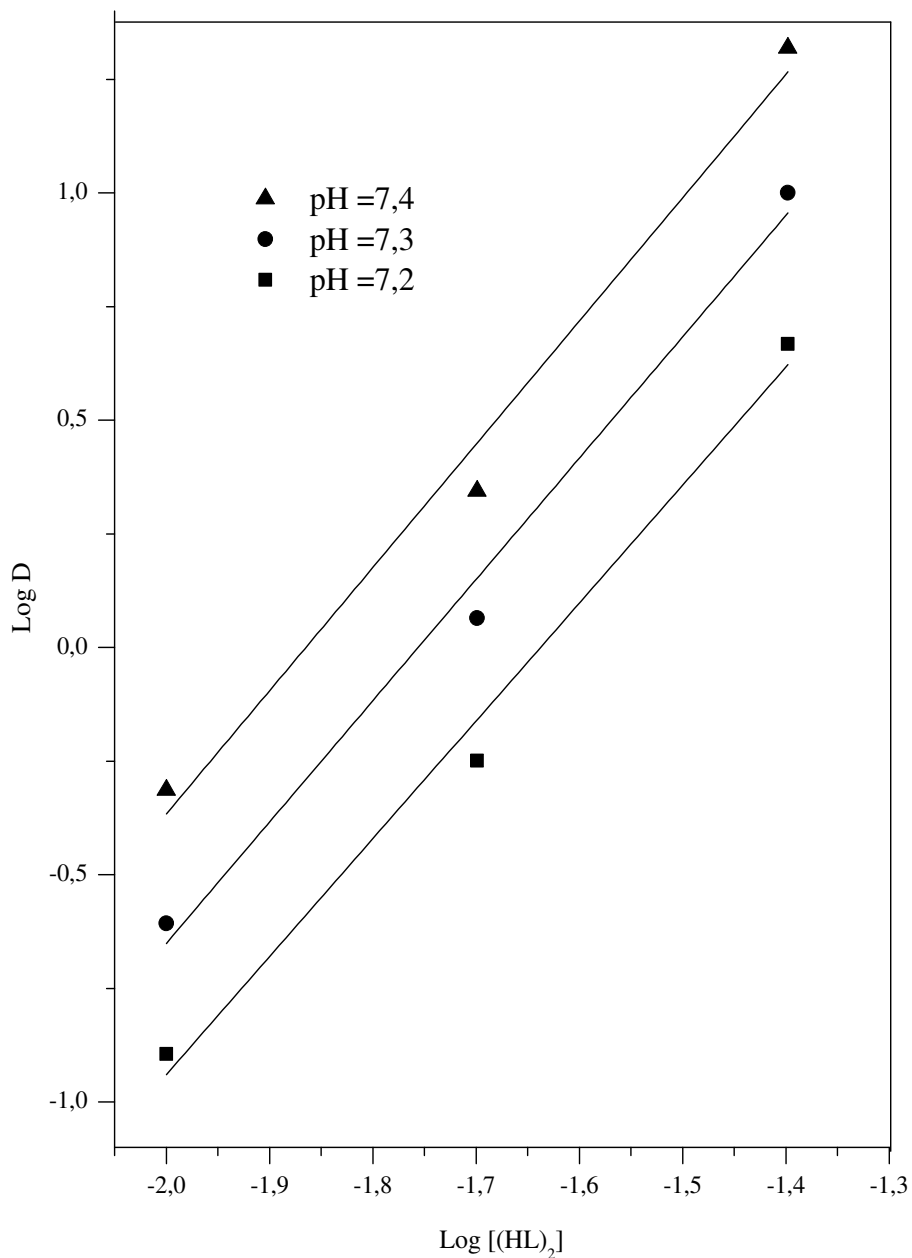


Figure IV.5: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Co(II) à pH constant dans le milieu nitrate.

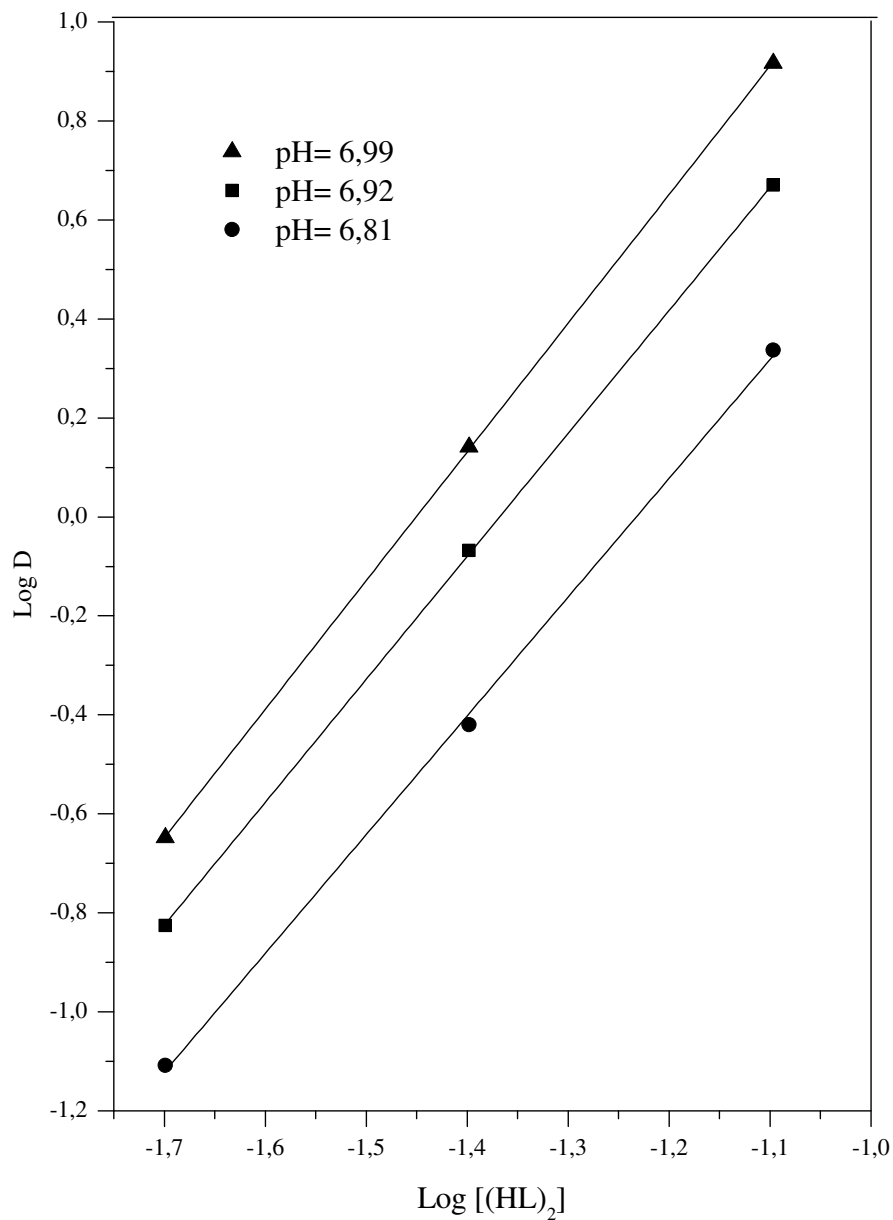


Figure IV.6: Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution du Co(II) à pH constant dans le milieu perchlorate.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de $2(n+m=2)$ donc $m=2$ dans les milieux sulfate, nitrate et perchlorate, ceci confirme que deux dimères d'acide caprique participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie $\text{CoL}_2(\text{HL})_2$.

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



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

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

$$\log K_{\text{ex}} = \log D - \log[(\text{HL})_2] - 2 \text{pH}$$

Le tableau V.1 résumées Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction $\log K_{\text{ex}}$ obtenues dans les différents milieux aqueux dans ce travail et dans d'autres travaux publiés antérieurement.

Tableau V.1: Valeurs des constantes d'extraction ($\text{Log } K_{\text{ex}}$) pour l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique à 25°C.

Phase aqueuse	Diluant	Espèce Extraite	Log K_{ex}	Source
0.33 M Na_2SO_4	chloroforme	$\text{CoL}_2(\text{HL})_2$	-11.68	Ce travail
1M NaNO_3	Chloroforme	$\text{CoL}_2(\text{HL})_2$	-9.93	
1M NaClO_4	Chloroforme	$\text{CoL}_2(\text{HL})_2$	-10.44	
0.1M NaClO_4	benzène	$\text{CoL}_2(\text{HL})_4$	-11.2	[52]
		$\text{Co}_2 \text{L}_4(\text{HL})_4$	-19.7	
	Heptane	$\text{CoL}_2(\text{HL})_4$	-11.21	[61]
		$\text{Co}_2 \text{L}_4(\text{HL})_4$	-19.17	
		$\text{CoL}_2(\text{HL})_4$	-11.26	[67]
		$\text{CoL}(\text{LH})(\text{LH})_2\text{H}_2\text{O}$		
0,33 M Na_2SO_4	Chloroforme	$\text{CoL}_2 2\text{HL}$	-11.87	[82]
	Dichlorométhane	$\text{CoL}_2 2\text{HL}$	-12.08	
	MIBK	$\text{CoL}_2 2\text{HL}$	-12.52	

D'après ce tableau, on remarque que les valeurs de $\log K_{\text{ex}}$ varient selon l'ordre suivant :

$$\text{Log } K_{\text{ex}}(\text{ClO}_4^-) > \text{Log } K_{\text{ex}}(\text{NO}_3^-) > \text{Log } K_{\text{ex}}(\text{SO}_4^{2-})$$

La différence entre les valeurs de $\text{Log } K_{\text{ex}}$ dans ce travail est ceux déterminée antérieurement est due probablement à la différence des conditions opératoires telle que la nature de la phase organique et la concentration des espèces présentes dans la phase aqueuse [52, 61, 67, 82].

L'établissement de la stœchiométrie finale de cette espèce organométallique a enfin été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique (figure (V.7, (V.8), (V.9)) lors de l'opération d'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique en milieu sulfate, nitrate et perchlorate.

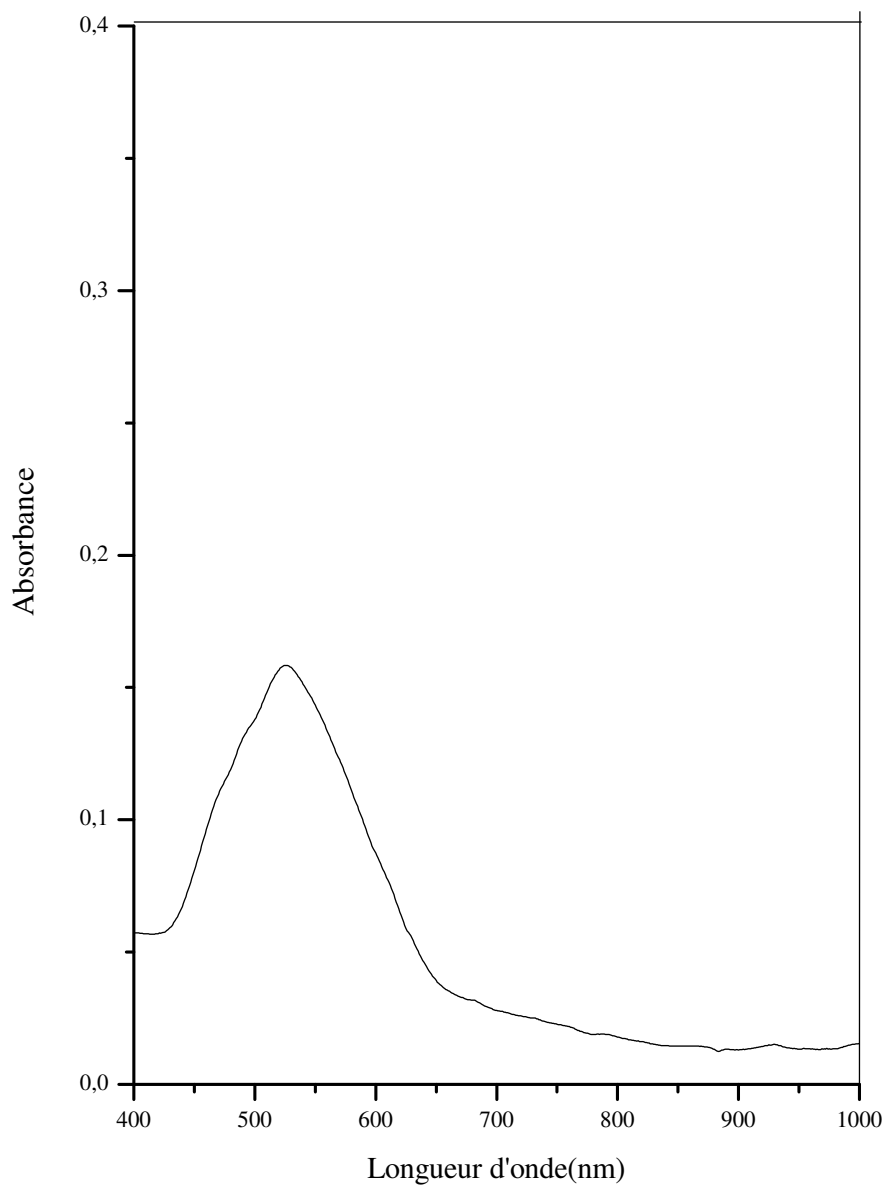


Figure V.7: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction du Co(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu sulfate.

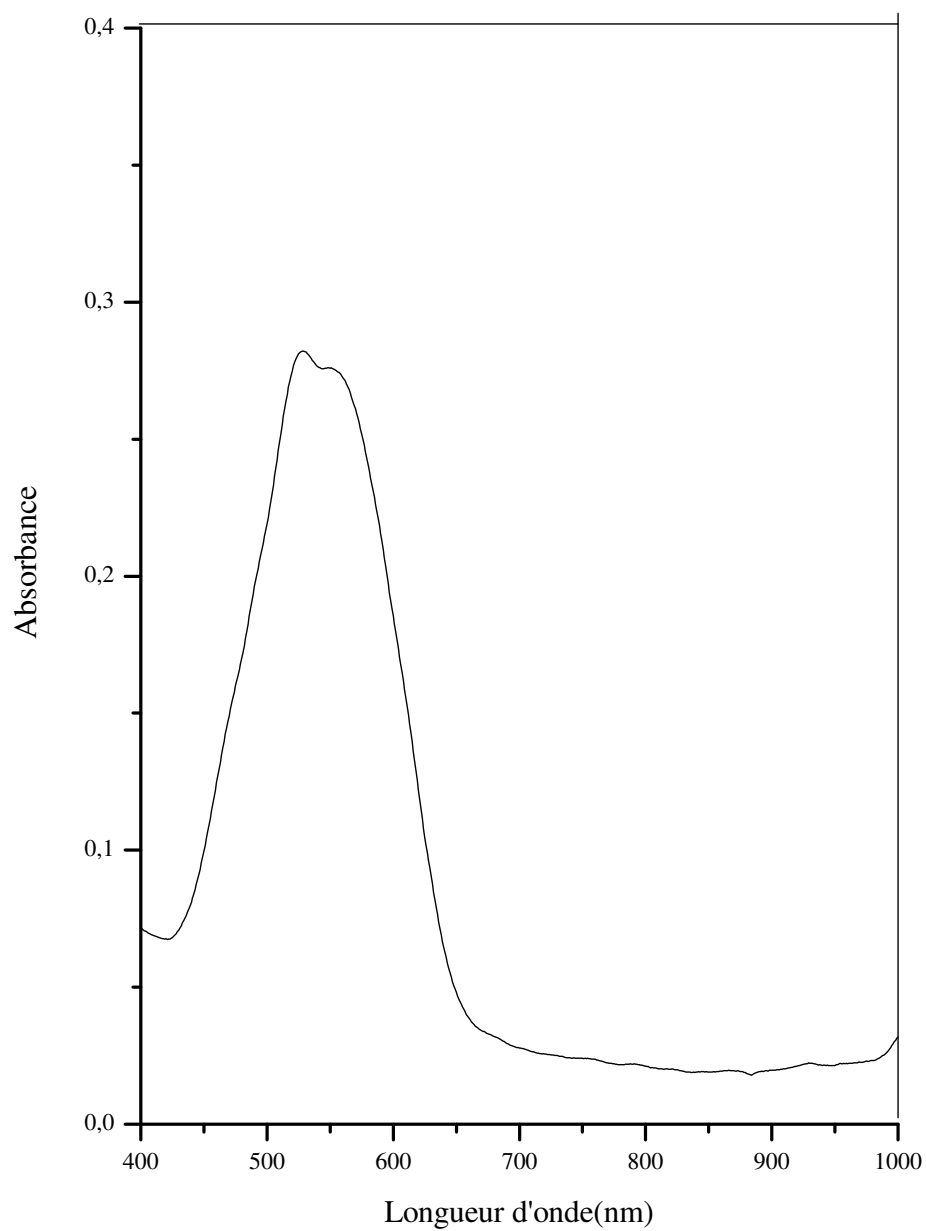


Figure V.8: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction de du Co(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu nitrate.

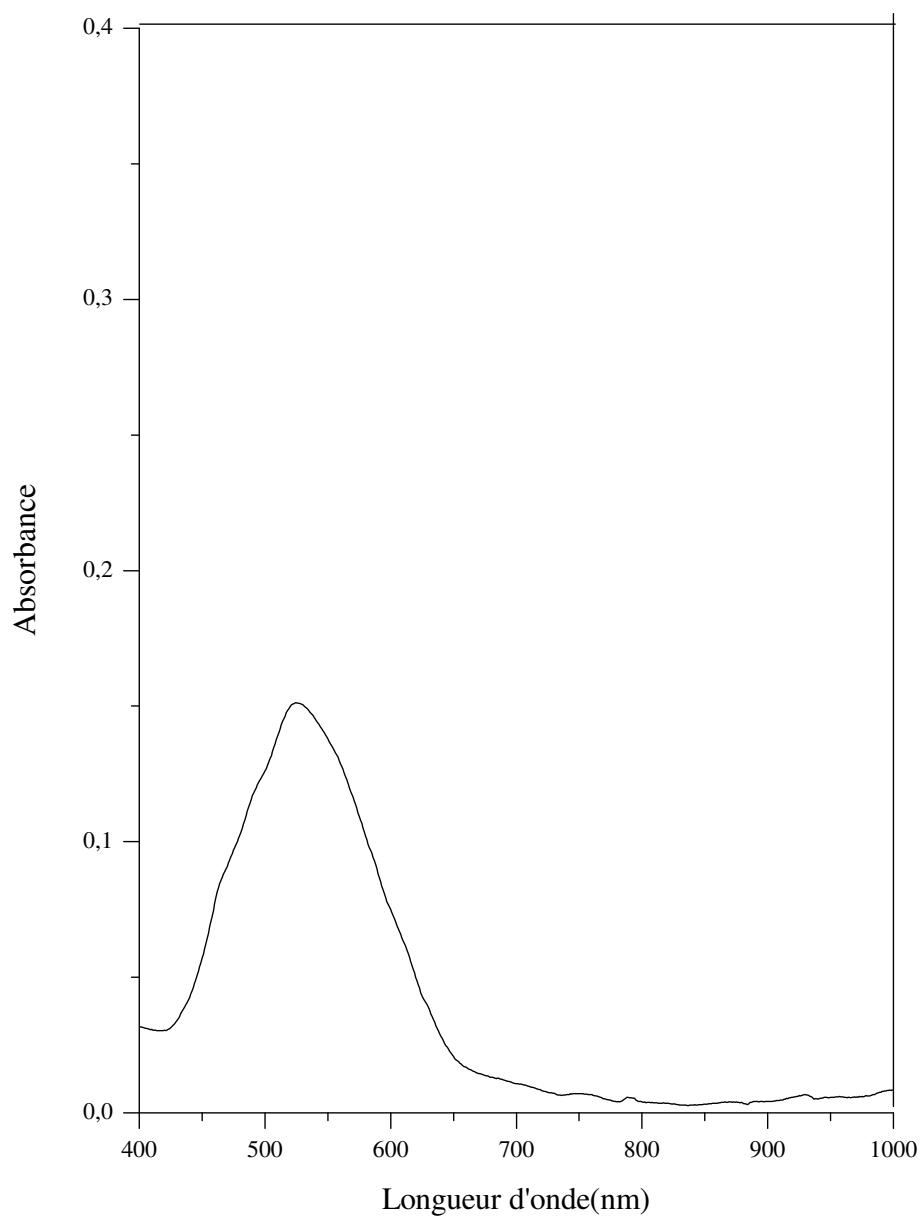


Figure V.9: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction du Co(II) par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le milieu perchlorate.

Les spectres obtenus donnent une valeur unique de $\lambda_{\max} = 525\text{nm}$, ce qui indique qu'il s'agit d'un complexe de cobalt(II) de géométrie octaédrique $\lambda_{\max} = 500$ [82]. La sphère de coordination du Co(II), est occupée par deux molécules de dimère d'acide caprique qui sont coordonnées au métal central par leur quatre sites de coordination, tandis que les deux sites restants (apicales de l'octaèdre) seraient occupés probablement par deux molécules d'eau (figure V.10).

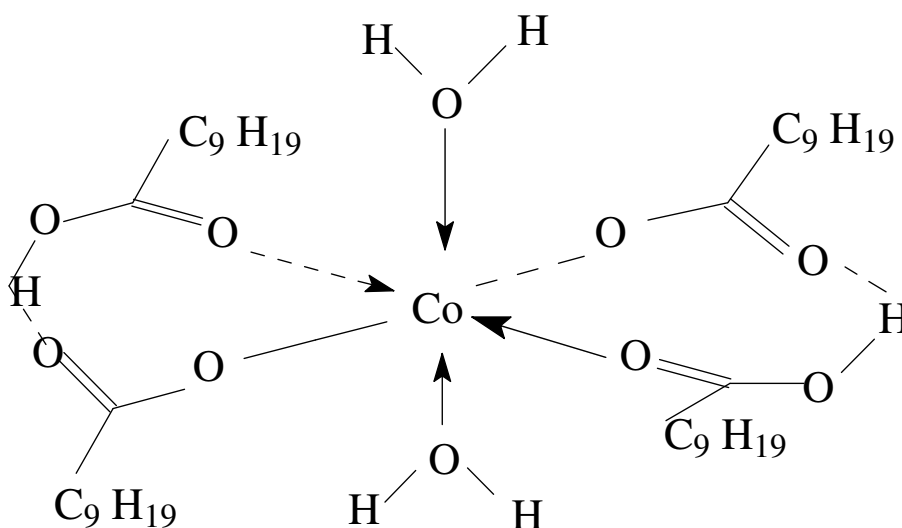


Figure III.10: Structure possible d'un complexe de cation métallique Co(II) avec l'acide caprique $\text{CoL}_2(\text{HL})_2\text{2H}_2\text{O}$.

V. 2. 2 Extraction du cobalt(II) par l'acide caprique à force ionique variable

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet du milieu aqueux sur l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique. L'étude de l'effet du milieu aqueux sur l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique a été réalisée en faisant varier le pH et la force ionique.

Il est connu dans la littérature que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des ions métalliques. Comme cette concentration est liée à la force ionique (I) du milieu aqueux par la relation ci-dessous [12] :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

C_i : la concentration de l'ion i

Z_i : le nombre de charge

Une étude de cette dernière s'impose afin d'évaluer son influence et donc celle de la concentration de l'anion dans la phase aqueuse sur l'extraction des métaux par l'acide caprique.

Afin de déterminer l'effet de cette force ionique, nous avons effectués des extractions en faisant varier la concentration des ions sulfate, nitrate et perchlorates de la phase aqueuse.

Les figures(V.11), (V.12) et (V.13), représentent les courbes des variations $\log D = f(\text{pH})$ obtenues lors de l'extraction du cobalt(II) à 25°C, contenus dans des milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorates de force ionique 1, 0.5, 0.25, 0.125, 0.1.

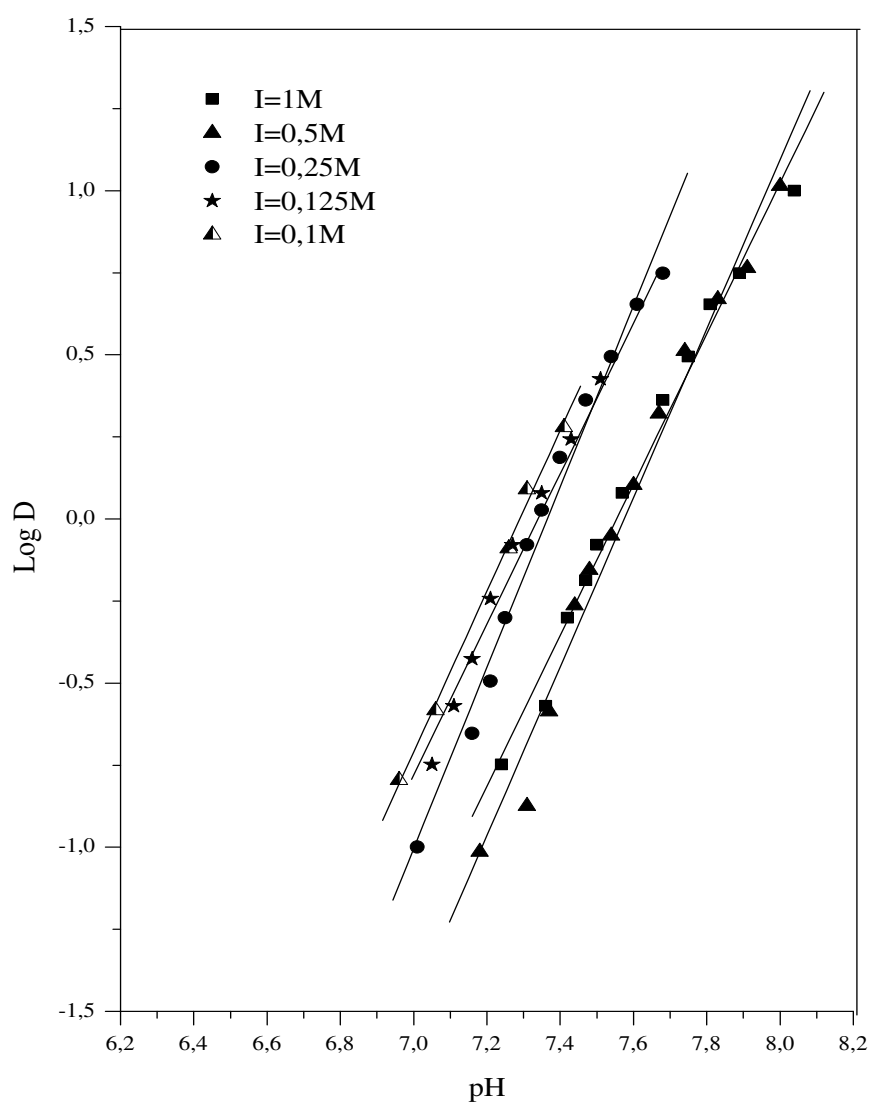


Figure V.11: Effet de la force ionique sur l'extraction de cobalt(II) par l'acide caprique dans le milieu sulfate; $[(HL)_2] = 0.02$ M.

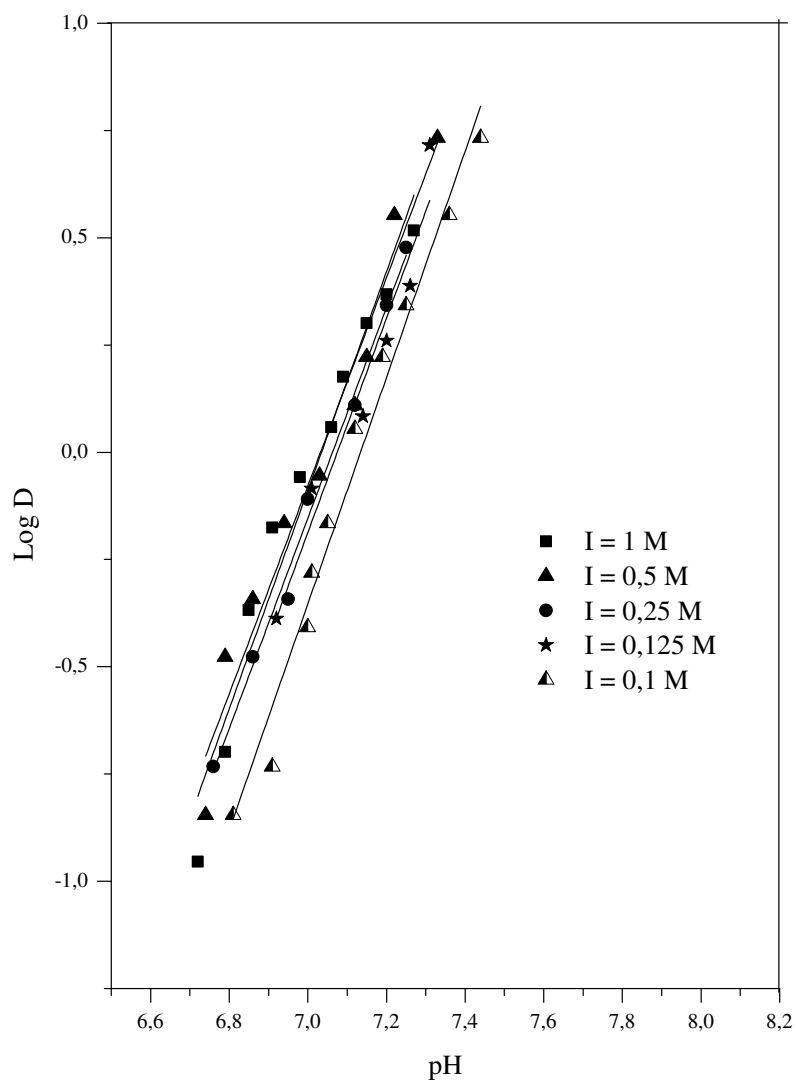


Figure V.12: Effet de la force ionique sur l'extraction de cobalt(II) par l'acide caprique dans le milieu nitrate; $[(HL)_2] = 0.02$ M.

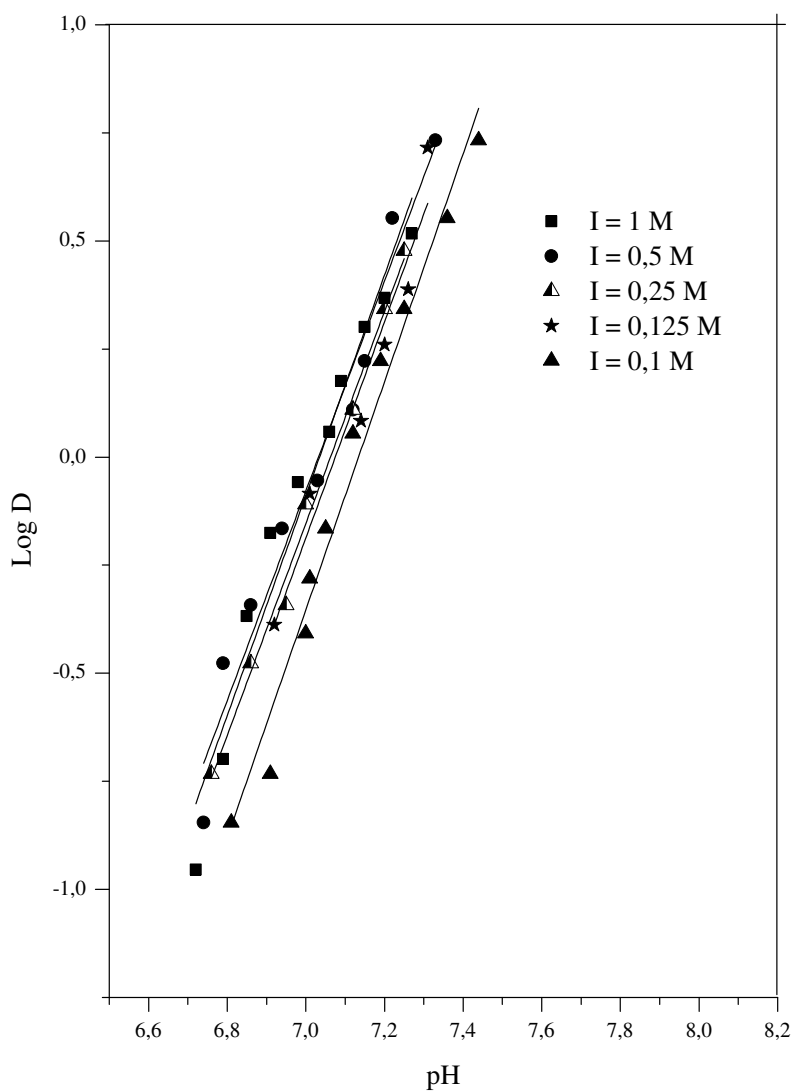


Figure V.13: Effet de la force ionique sur l'extraction de cobalt(II) par l'acide caprique dans le milieu perchlorate; $[(HL)_2] = 0.02$ M.

L'analyse de la courbe(V.11), montre que l'extraction du cobalt(II) dépend de la force ionique de milieu sulfate. L'extraction du métal augmente lorsque la force ionique varie de 1 à 0.1, Ceci est probablement dû à une interaction entre le cobalt(II) et les ions sulfate dans le milieu aqueux.

L'analyse de courbe(V.12) et (V.13), montre que l'extraction du cobalt(II) est indépendant de la force ionique de milieu nitrate et perchlorate. L'extraction du métal non ne varie pas lorsque la force ionique varie de 1 à 0.1.

Deux hypothèses peuvent être proposées pour interpréter ces résultats. La première tient compte des coefficients d'activité des espèces présentent, dans le calcul de K_{ex} et la seconde de la constante d'interaction de Co^{2+} et les anions.

V.2.2.1 Calcul des coefficients d'activité

Soit l'équilibre d'extraction suivant :



$$K_{ex} = \frac{[CoL_2 2HL][H^+]^2}{[Co^{2+}][(HL)_2]^2} \frac{\gamma_{CoL_2 2HL} \gamma_{H^+}^2}{\gamma_{Co^{2+}} \gamma_{(HL)_2}^2}$$

On suppose qu'en phase organique, I_{org} ne varie pas, par conséquent le rapport $\frac{\gamma_{CoL_2 2HL}}{\gamma_{(HL)_2}^2}$ est indépendant de I de la phase aqueuse

d'où l'on tire:

$$\text{Log } D = \frac{Co_{org}}{Co} = \text{Log } K_{ex} + 2\text{pH} + 2\text{Log}[(HL)_2] + \text{Log} \frac{\gamma_{CoL_2 2HL}}{\gamma_{(Co^{2+})}} + \text{Log} \frac{\gamma_{(HL)_2 org}^2}{\gamma_{H^+}^2}$$

A pH constant si $\text{Log} \frac{\gamma_{CoL_2 2HL}}{\gamma_{(HL)_2}^2}$ augmente, log D augmente

Le calcul des coefficients d'activité $\gamma_{(HL)_2 org}^2$ et $\gamma_{H^+}^2$ se fait par utilisation de la théorie de Debyeet Hiickel [11]:

$$\gamma_i = \frac{0.51Z_i^2\sqrt{I}}{1 + 3.3\alpha_i\sqrt{I}}$$

Z_i : charge d'espèce i

α_i : diamètre effectif de l'ion i hydraté exprimé en nanomètres (10^{-9} m)

I : force ionique de la solution

Dans le tableau V.2, on résume les valeurs des coefficients d'activité

Tableau V.2 : Valeurs des coefficients d'activités dans le milieu sulfate.

I	γ_{H^+}	$\gamma_{Co^{2+}}$	$\log \frac{\gamma_{Co^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2}$
1	0.7439	0.2067	-0.428
0.5	0.7650	0.2506	-0.396
0.25	0.7895	0.3072	-0.307
0.125	0.8166	0.3765	-0.248
0.1	0.8257	0.4011	-0.230

On remarque que lorsque I passe de 1 à 0,1, $\log \frac{\gamma_{Co^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2}$ augmente, par conséquent $\log D$ augmente c'est-à-dire la diminution de la force ionique augmente l'extraction du cobalte(II) en milieu sulfate.

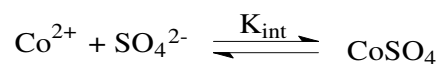
V.2.2.2 Calcul de la constante d'interaction

La constante d'interaction est déterminée par la différence des constantes d'extraction du métal dans deux milieux aqueux différents dont l'un est non complexant. Pour calculer la constante d'interaction du cobalt(II) dans le milieu aqueux sulfate, on utilise les valeurs des constantes d'extraction du cobalt(II) dans les milieux aqueux sulfate et nitrate:

$$\text{Log } K_{\text{int}} = \log K_{\text{ex}}(\text{SO}_4) - \log K_{\text{ex}}(\text{NO}_3)$$

$$= -11.68 - (-9.93) = -1,75$$

Donc l'équilibre :



$$\text{A pour constant } K_{int} = \frac{[CoSO_4]}{[Co^{2+}][SO_4^{2-}]} = 0.017$$

Si on passe de $I=1$ à 0.1 , la concentration en ions SO_4^{2-} diminue et par conséquent la concentration en ions Co^{2+} libre augmente. Ceci est expliqué par la formation d'un complexe non extractible $CuSO_4$ dans la phase aqueuse en faible quantité. R.M. Diaz et al[78] a montré que dans le milieu aqueux sulfate, les ions de cuivre sont capables de former un complexe d'ion-paire avec des ions de sulfate provoquant la formation du sulfate de cuivre, dont l'équilibre de formation change selon la concentration d'ion sulfate

V. 2. 3 Comparaisons entre les trois milieux aqueux

La figure V.14 représente la comparaison entre les trois milieux aqueux sur l'extraction de cobalt (II) à différent force ionique.

L'analyse de ces courbes, montre que l'extraction du cobalt(II) dépend la nature du milieu aqueux. L'extraction est meilleure selon l'ordre suivant:

perchlorate > nitrate > sulfate

La meilleure extraction du cobalt(II) en milieu perchlorate est due au non complexité de ce milieu dans la phase aqueux. Ce phénomène a été déjà observe dans de l'extraction du cuivre(II) avec la salicylidene aniline [82] et avec le zinc(II) et du cadmium(II) par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) [74]

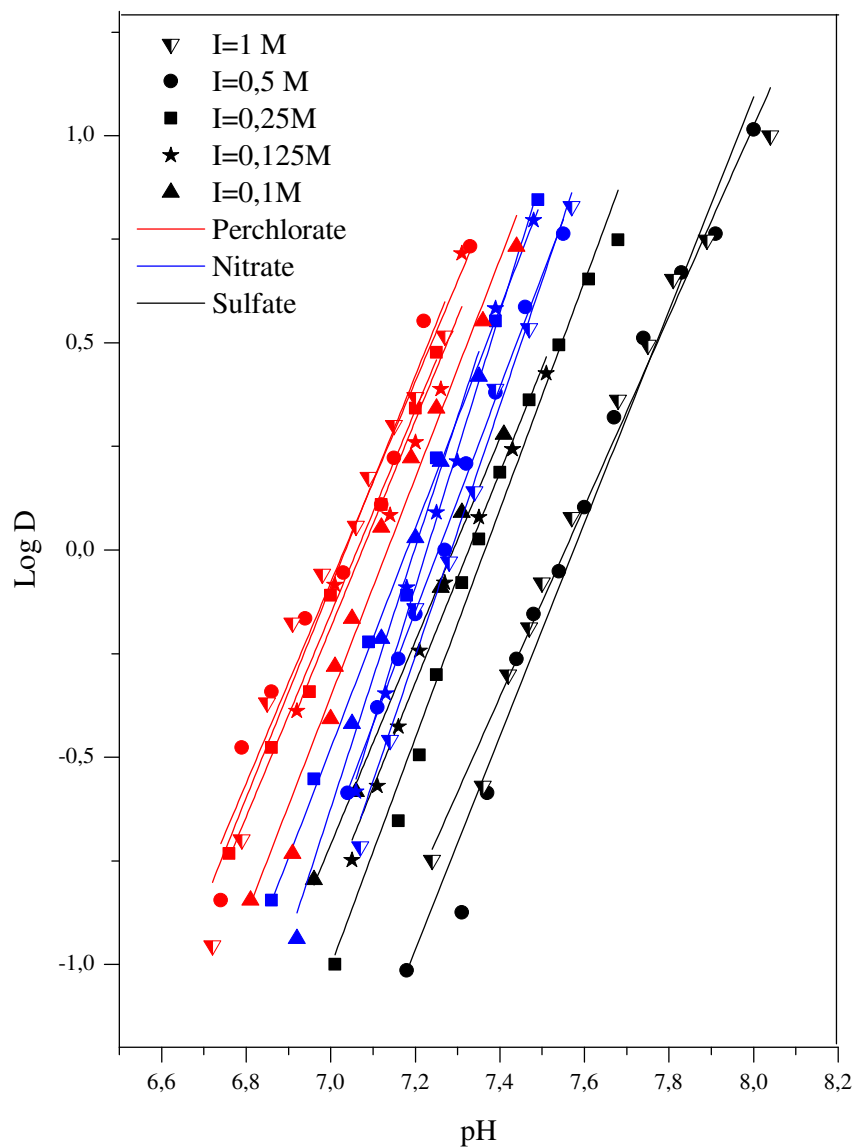


Figure V.14: Comparaison de l'extraction de cobalt(II) par l'acide caprique entre les trois milieux aqueux à différentes force ionique dans le chloroforme; $[(HL)_2] = 0.02$ M.

***CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES***

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

L'étude du comportement acido-basique de l'acide caprique dans un système biphasique (chloroforme, toluène ou 1-butanol) - eau ([Na₂SO₄], [NaNO₃] ou [NaClO₄]), a montré que la valeur de pK_A suit l'ordre suivant :

$$pK_{a \text{ toluène}} > pK_{a \text{ chloroforme}} > pK_{a \text{ 1-butanol}}$$

Les résultats obtenus lors de l'étude du comportement acido-basique de l'acide caprique dans chloroforme et 1-butanol ont montré que l'acide caprique existe dans le 1-butanol uniquement à forme monomérique, et dans chloroforme l'acide caprique à forme dimérique

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

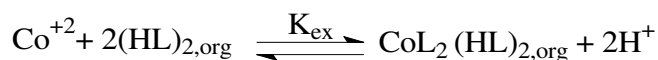
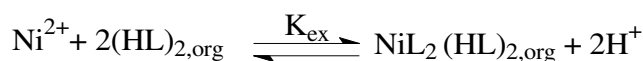
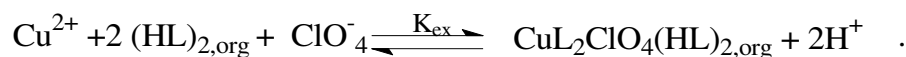
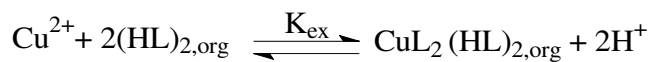
- Concentration de l'acide caprique: l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration d'acide caprique.
- Nature du milieu aqueux: l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) varie selon l'ordre suivant

perchlorate > nitrate > sulfate.

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

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type CuL₂(HL)₂, NiL₂(HL)₂ et CoL₂(HL)₂ dans les milieux sulfate et nitrate et CuL₂ClO₄(HL)₂, NiL₂ClO₄(HL)₂ et CoL₂(HL)₂ dans le milieu perchlorate.

Les équilibres de l'extraction peuvent être décrits comme suit:



L'étude de l'effet de milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide caprique (decanoïque) dans le chloroforme a montré que :

- l'efficacité d'extraction augmente avec la diminution de la concentration de sulfate de sodium dans la phase aqueuse.
- Dans le milieu nitrate, on remarque que l'effet de la force ionique est nul.
- Dans le milieu perchlorate : L'extraction augmente avec la force ionique du milieu pour le cuivre(II) et le nickel(II). Aucun effet sur l'extraction de cobalt(II) lorsque la force ionique varie.

Les résultats obtenus permettent par ailleurs de dégager des nouvelles perspectives visant l'étude de la force ionique avec des autres milieux comme les anions chlorures, acétate phosphate etc....

