

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:

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de
Magister en: Chimie Industrielle

Option: Génie Chimique

*Extraction et étude de la structure des complexes
du cuivre(II) avec l'acide caprique*

Présenté par:

BENALIA Houria

Soutenue publiquement le:

04 juillet 2012

Devant le jury composé de:

Dr. S. BELAIDI
Dr. D. BARKAT
Dr. M. OMARI
Dr. S. DJEKHABA

Professeur
Professeur
Professeur
Maitre de conférences

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur

Université de Biskra
Université de Biskra
Université de Biskra
Université de Biskra

REMERCIEMENTS

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

Je tiens exprimer toute ma gratitude et mes chaleureux remerciements à mon encadreur, professeur BARKAT Djamel pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail.

Mes profonds remerciements vont au professeur BELAIDI Salah pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie vivement le professeur OMARI Mahmoud et le Maitre de conférences DJEKHABA Salim pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Mes gratitudes à tous les membres du laboratoire et à tous mes collègues: S. BENKACEM: merci pour tout ce que nous avons partagé, que ce soit à coté de nos manips ou en dehors du laboratoire; A. BARA, F. GHABROUB et H. RAHALI: merci de m'avoir aidé, encouragé, conseillé et remonté le moral.

Enfin, mes remerciements vont à ma famille, mes amis, et tous ce qui m'ont soutenu durant cette thèse.

A ma mère et mon père
A mes sœurs et mon frère

العنوان: استخلاص و دراسة بنية معقدات النحاس (II) مع حمض الكابريك

ملخص:

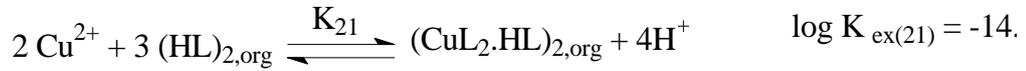
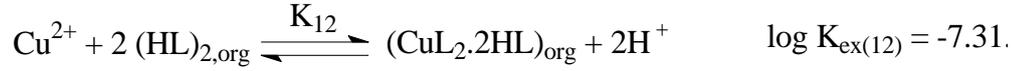
هذا العمل يتناول دراسة استخلاص النحاس (II) في وسط سلفاتي بواسطة حمض الكابريك (حمض الديكانويك) بتراكيز مختلفة من 0.005 إلى 2 مول/ل في الكلوروفورم عند 25°م.

المعاملات الستوكيومترية و بنية المعقدات المستخلصة تم تحديدها باستخدام طريقة الميل و باستخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية. المعقدات العضوية المعدنية المستخلصة في الطور العضوي هي من نوع:

- $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$: ذات بنية أحادية و هندسة أوكتايدية.

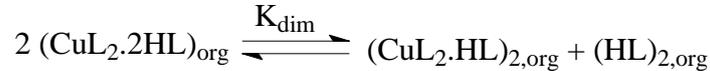
- $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$: ذات بنية ثنائية و هندسة أوكتايدية.

توازنات الاستخلاص لكلا النوعين من المعقدات هي كالتالي:



- عند تراكيز منخفضة من حمض الكابريك (0.005-0.08 مول/ل)، المعقد الأحادي المستخلص هو $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$.

- عندما يكون تركيز حمض الكابريك، 0.2 مول/ل، كل من الشكلين الأحادي و الثنائي للمعقد يكون في حالة توازن في الطور العضوي وفقا للتوازن التالي:



- عند تراكيز عالية من حمض الكابريك (0.4-2 مول/ل)، المعقد الثنائي المستخلص هو $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$.

كلمات مفتاحية: معامل ستوكيومتري، معقد، نحاس (II)، حمض الكابريك.

**Title: Extraction and study of the structure of complexes of copper (II)
with capric acid**

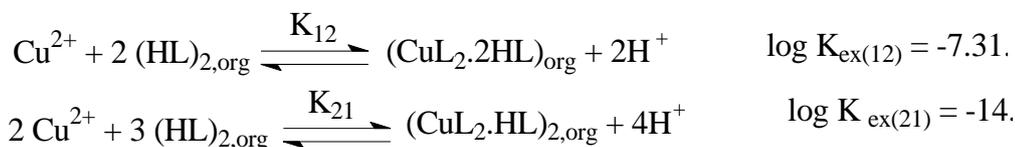
Abstract:

This work focuses on the study of the extraction of copper(II) in sulfate media by capric acid (decanoic acid) at different concentrations from 0.005 to 2M in the chloroform at 25°C.

The stoichiometry and structure of complex extracts were determined by the slope method and by UV-Visible spectroscopy. The extracted organometallic complexes into the organic phase are of the type:

- $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$: of monomeric structure and octahedral geometry.
- $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$: of dimeric structure and octahedral geometry.

The extraction equilibria for the two types of complexes are:



- At low concentrations of capric acid (0.005-0.08M), the monomeric complex extracted is $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$.
- When the concentration of capric acid is 0.2M, both monomeric and dimeric forms of complex are in equilibrium in the organic phase according to the following equilibrium:



- At high concentrations of capric acid (0.4-2M), the dimeric complex extracted is $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$.

Keywords: Stoichiometry, complex, Cu(II), capric acid.

**Titre: Extraction et étude de la structure des complexes du cuivre(II)
avec l'acide caprique**

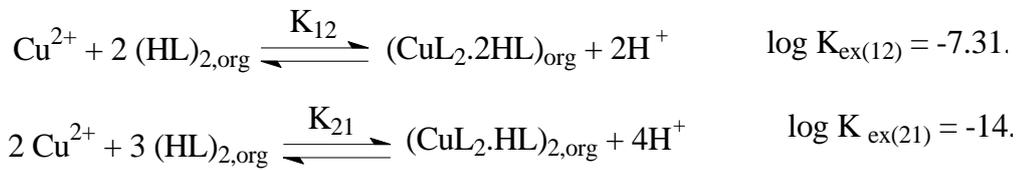
Résumé:

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide caprique (acide décanoïque) à différentes concentrations de 0.005 à 2M dans le chloroforme à 25°C.

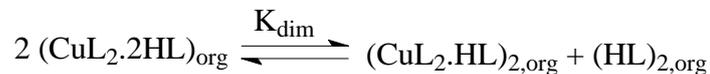
La stœchiométrie et la structure des complexes extraits ont été déterminées par la méthode des pentes et par la spectroscopie UV-Visible. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type:

- $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$: de structure monomérique et de géométrie octaédrique.
- $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$: de structure dimérique et de géométrie octaédrique.

Les équilibres d'extraction pour les deux types de complexes sont les suivants:



- A faibles concentrations en acide caprique (0.005-0.08M), le complexe monomérique extrait est $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$.
- Lorsque la concentration de l'acide caprique est de 0.2M, les deux formes monomériques et dimériques du complexe sont en équilibre dans la phase organique selon l'équilibre suivant:



- A fortes concentrations en acide caprique (0.4-2M), le complexe dimérique extrait est $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$.

Mots clés: Stœchiométrie, complexe, Cu(II), acide caprique.

SOMMAIRE

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	02
-------------------------------------	----

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	06
I-1-3. Paramètres de l'extraction	07
I-1-3-1. Expression du partage	07
I-1-3-2. Efficacité d'une extraction	09
I-1-3-3. Facteur de séparation	09
I-1-3-4. Constante de dimérisation de l'extractant	10
I-1-4. Mécanisme d'extraction	11
I-1-4-1. Extraction par solvation	11
I-1-4-2. Extraction par échange de cations	12
I-1-4-3. Extraction par chélation	13
I-1-4-4. Extraction par échange d'anions	13
I-1-5. Les diluants et leur rôle	13
I-1-6. Phénomène de synergie et antagonisme	14
I-1-6-1. Définition	14
I-1-6-2. Equilibre synergique	15
I-1-6-3. Système synergique	15
I-2. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	16
I-2-1. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels	16

I-2-1-1. Composés azotés	16
<i>Extraction par des hydroxyoximes</i>	17
<i>Extraction par des oximes</i>	22
<i>Extraction par des quinolinols</i>	23
<i>Extraction par des pyrazolones</i>	24
<i>Extraction par des bases de Schiff</i>	26
I-2-1-2. Composés oxygénés	28
<i>Extraction par des acides carboxyliques</i>	28
<i>Extraction par des cétones</i>	31
I-2-1-3. Composés organophosphorés	32
<i>Extraction par des acides organophosphorés oxygénés</i>	32
<i>Extraction par des acides organophosphorés soufrés</i>	36
I-2-2. Les grandes classes d'agents extractants	38
I-2-3. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les acides carboxyliques	39
I-2-3-1. Distribution de l'acide carboxylique entre les deux phases aqueuse et organique	39
I-2-3-2. Extraction avec solvant d'ions métalliques par des acides carboxyliques	41
<i>Traitement d'équilibre</i>	41
<i>Extraction des ions métalliques</i>	45
<i>Coextraction</i>	52
<i>Extraction synergique de carboxylates métalliques</i>	52
<i>Effet de solvant sur l'extraction des carboxylates métalliques</i>	53

CHAPITRE II

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

II-1. PARTIE EXPERIMENTALE	56
II-1-1. Produits et solutions	56
II-1-2. Techniques et appareillages	56
II-1-3. Procédure analytique de l'extraction (Mode opératoire)	57
II-2. RESULTATS ET DISCUSSION	57
II-2-1. Etude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à faible concentration	58

II-2-1-1. Effet du pH	59
II-2-1-2. Effet de la concentration de l'acide caprique	60
II-2-2. Etude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à forte concentration	63

CHAPITRE III

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE DES COMPLEXES

EXTRAITS DU CUIVRE(II)

III-1. PARTIE EXPERIMENTALE	77
III-1-1. Produits et solutions	77
III-1-2. Techniques et appareillages	77
III-1-3. Mode opératoire	77
III-2. RESULTATS ET DISCUSSION	78
III-2-1. Principe de la spectroscopie d'absorption UV-Visible	78
III-2-2. Etude structurale et spectroscopie électronique	79
<i>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</i>	86
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	89

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des quarante dernières années, l'extraction liquide-liquide, connue sous le terme d'extraction par solvant, est parmi les procédés physico-chimiques, qui a connu un développement considérable, comparativement à d'autres méthodes de séparation.

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. L'extraction liquide-liquide est largement utilisée aujourd'hui dans l'industrie nucléaire (séparation, récupération, et purification d'éléments radioactifs) et aussi bien dans les laboratoires de chimie analytique que pour les industries pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques.

Le développement de ce procédé est de plus en plus sophistiqué, grâce à l'optimisation de plusieurs paramètres qui la régissent tel que le pH, le diluant, le milieu aqueux, la concentration et la structure de l'extractant. Pour cela différents types d'extractants organiques ont été utilisés, dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques.

Parmi ces extractants on trouve les acides carboxyliques qui ont été largement utilisés dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la séparation, la purification et la récupération d'un certains nombres de métaux.

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

La composition et la nature du complexe extrait dans la phase organique sera étudiée dans un intervalle qui comprend les faibles et les fortes concentrations d'acide caprique (0.005-2M). Dans le but d'étudier le phénomène de dimérisation ainsi que la géométrie des complexes organométalliques extraits, nous avons utilisé la méthode bilogarithmique des pentes et la spectroscopie UV-Visible.

Le travail réalisé, comprend l'introduction et la conclusion générale, se divise en trois chapitres dont le premier concerne les généralités et les éléments bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par différents extractants usuels et les acides carboxyliques en particulier.

Le second chapitre traite l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide caprique en fonction du pH et de la concentration de l'extractant.

Le troisième chapitre est enfin consacré à l'étude par spectroscopie UV-Visible des complexes extraits du cuivre(II) par l'acide caprique à différentes concentrations de ce dernier.

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



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

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

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

[ME]_{org} : concentration de l'espèce ME dans la phase organique à l'équilibre.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

μ , μ_{org} : respectivement les potentiels chimiques de M dans les phases aqueuse et organique.

a : activité chimique de M.

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

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

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

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

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

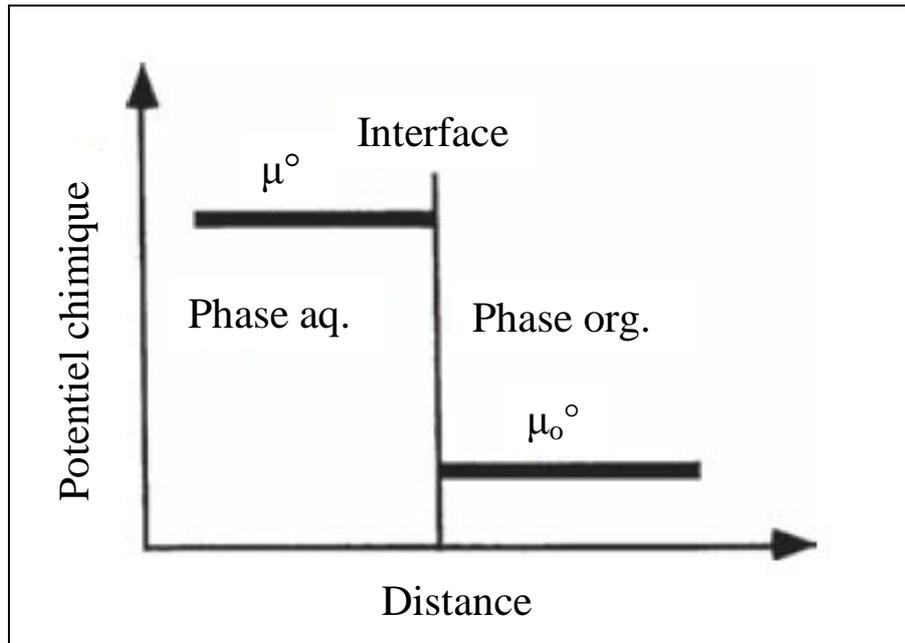


Figure I-1: Schéma de la distribution en termes de différence de potentiels chimiques standards entre la phase aqueuse et organique [2].

I-1-3. Paramètres de l'extraction

I-1-3-1. Expression du partage

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

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



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

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

avec:

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

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

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

avec:

γ_M : coefficient d'activité de M .

$[M]$: concentration molaire de M .

C_0 : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.l^{-1} .

L'expression (I-6) devient alors:

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

Trois cas peuvent se présenter:

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

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

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

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

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

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

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

I-1-3-2. Efficacité d'une extraction

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

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

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

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

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

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

I-1-3-3. Facteur de séparation

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

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

D_M : coefficient de distribution de l'espèce M.

D_N : coefficient de distribution de l'espèce N.

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

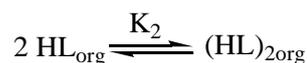
relation:

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

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

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

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



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

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

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

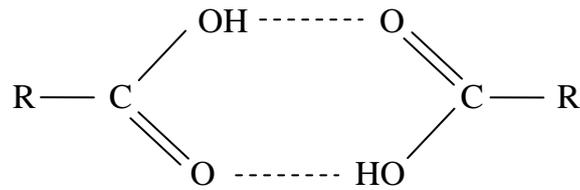


Figure I-2: Structure des acides carboxyliques dimériques dans les solvants non polaires.

I-1-4. Mécanisme d'extraction

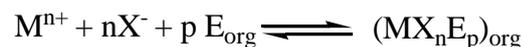
Suivant la nature chimique de l'extractant et de la composition de la phase aqueuse. Les phénomènes d'extraction peuvent être classés en quatre catégories essentielles [5]:

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

I-1-4-1. Extraction par solvation

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

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



dont la constante est:

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

Le coefficient de distribution du métal s'écrit:

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

donc:

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

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

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

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



de constante d'équilibre:

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

et de coefficient de distribution:

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

d'où la relation:

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

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

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

I-1-4-3. Extraction par chélation

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

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

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

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

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



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



I-1-5. Les diluants et leur rôle

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

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

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

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

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

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

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

I-1-6. Phénomène de synergie et antagonisme

I-1-6-1. Définition

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

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

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

avec:

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

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

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

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

lorsque:

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

I-1-6-2. Equilibre synergique

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

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



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

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



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

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



K_S : constante de synergie.

I-1-6-3. Système synergique

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

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

I-2. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

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

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

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

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

I-2-1-1. Composés azotés

Dans cette catégorie sont regroupées toutes les espèces contenant au moins un atome d'azote au niveau du site réactionnel de l'extractant. Lorsque l'extraction de l'ion métallique est réalisée par formation de liaison N-métal, l'extractant agit généralement en tant que solvant.

Cela est dû au pKa relativement élevé des systèmes azotés. Cependant, d'autres atomes donneurs présents dans la molécule, tels que l'oxygène ou le soufre, sont susceptibles d'induire également une liaison avec le métal à extraire. Dans ce groupe, on trouve essentiellement les hydroxyoximes, les acides hydroxamiques, les oximes, les quinolinols, les pyrazols et les bases de Schiff.

- **Extraction par des hydroxyoximes**

Les hydroxyoximes ont la particularité de regrouper en leur sein une partie oximique et une partie alcoolique, leur conférant à la fois la possibilité d'agir en tant qu'agent chélatant (liaison O-métal) et solvant (liaison O-métal et N-métal). De par leur structure, les hydroxyoximes sont susceptibles de former des agrégations dans des solvants généralement peu polaires. Elles peuvent exister sous la forme de deux isomères syn et anti:



Figure I-3: Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime.

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

LIX 63

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

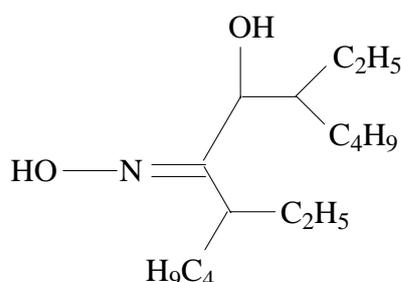


Figure I-4: Formule semi-développée de la LIX 63.

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

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

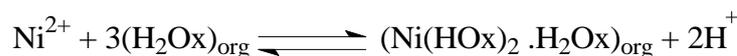
1) Solution faiblement acide ($\text{pH} > 1$)

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



La stœchiométrie des complexes extraits est respectivement, pour le cobalt, le nickel et le cuivre : $\text{Co}(\text{AUx})_2$, $\text{Ni}(\text{HOx})_2 \cdot \text{H}_2\text{Ox}$, $\text{Cu}(\text{HOx})_2$.

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

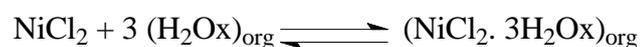
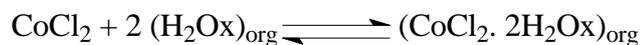


dans ce cas, la concentration des ions chlorure n'influe pas sur l'extraction.

2) Solution acide ($\text{pH} < 1$)

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

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



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

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

LIX 84-I

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

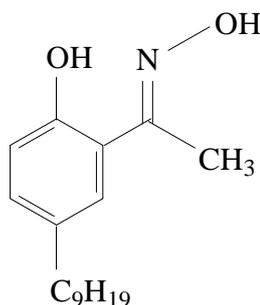


Figure I-5: Formule semi-développée de la LIX 84-I.

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

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

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



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

LIX 860

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

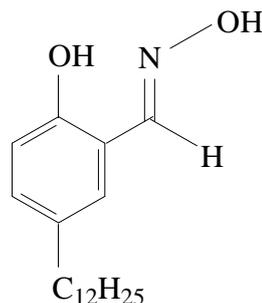


Figure I-6: La formule semi-développée de la LIX 860 ou HDSO.

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



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

P50

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

Après la dissociation de l'extractant: $(\text{HL})_{\text{org}} \leftrightarrow \text{L}^- + \text{H}^+$, le mécanisme cinétique fait intervenir une réaction interfaciale: $\text{Ni}^{2+} + \text{L}_i^- \leftrightarrow \text{NiL}_i^+$. Puis le nickel(II) est extrait en phase organique sous la forme NiL_2 . Le facteur principal gouvernant le taux d'extraction est l'adsorption à l'interface de la forme neutre de l'extractant.

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

LIX 1104

La LIX 1104 est un extractant, qui n'est pas tout à fait une hydroxyoxime, mais qui, de par sa structure, s'en rapproche. En effet, elle fait partie de la famille des acides hydroxamiques, dont seule la formule générale présentée dans la figure I-7:

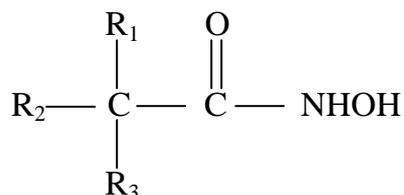
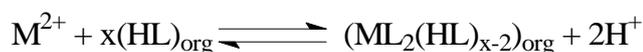


Figure I-7: Formule semi-développée de la LIX 1104.

Des auteurs ont étudié l'extraction des métaux ($0,02 \text{ mol.l}^{-1}$) Ni(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), Co(II), Cd(II) et Mn(II) en présence de sulfate de sodium ($1,0 \text{ mol.l}^{-1}$) par la LIX 1104 ($0,25 \text{ mol.l}^{-1}$) dans le toluène.

Leur étude a mis en évidence que seuls le fer(III) et le cuivre(II) sont extraits à de faibles pH ($\text{pH}_{1/2}(\text{Fe(III)}) < 0$) et $\text{pH}_{1/2}(\text{Cu(II)}) = 2,3$). Tous les autres métaux sont extraits pour des $\text{pH}_{1/2}$ supérieurs ou égaux à 5. Ainsi, pour le nickel, $\text{pH}_{1/2} = 5,5$. Seule la séparation du cuivre et du fer(III) des autres métaux est alors possible avec cet extractant.

L'extraction des ions métalliques peut être décrite par la réaction générale suivante:



avec: HL = LIX 1104.

Ces auteurs ont déterminé, pour chacun des métaux, le type de complexe extrait. Ils ont trouvé des complexes de stœchiométrie 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 ont aussi déterminé 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.

- **Extraction par des oximes**

Les oximes (aldoximes et cétoximes), composés de type $R(H)C=NOH$, peuvent exister sous deux formes : les isomère syn et anti (figure I-8).



Figure I-8: Isomères Syn et Anti de l'oxime.

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

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

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



où: HOx représente l'oxime.

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

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

L'augmentation de l'acidité implique une augmentation de la concentration des ions halogénés et favorise ainsi l'extraction. Toutefois pour de très fortes concentrations d'acide, le pourcentage d'extraction chute fortement et cela, quel que soit le métal. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'apparition de complexes non extractibles du type: CuCl^{3-} et CuCl_4^{2-} .

Pour leur part, Bezrukova et coll. [15,13], ont montré qu'en milieu chlorhydrique les complexes NiCl_2 , CuCl_2 et CoCl_2 étaient extraits par l'heptanal oxime, la nonal oxime, la 2-methyldecal oxime et la decyl oxime dans le toluène, suivant la réaction:



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

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

- **Extraction par des quinolinols**

Les quinolinols sont des composés azotés dont la formule générale est illustrée dans la figure I-9:

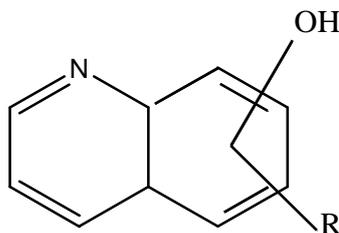


Figure I-9: Formule générale des quinolinols.

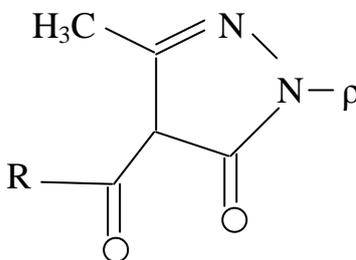
Yucki et coll. [16] ont quant à eux étudié l'extraction du nickel(II) avec la 2-methyl-8-quinolinol (Hmq) dans le chloroforme à l'aide de méthodes radiochimiques. L'extraction du nickel(II) (2×10^{-5} - $4 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹) par cet extractant (7.5×10^{-3} à 4.8×10^{-1} mol.l⁻¹) en milieu sulfate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

Tondre et coll. [17] ont montré que l'extraction du nickel(II) par la 8-hydroxyquinoline (ou Kelex 100) est réalisée, suivant la composition de la phase aqueuse, dans une échelle de pH comprise entre 7.2 et 10. Le complexe extrait est du type NiK_2 (K étant le Kelex 100).

- **Extraction par des pyrazolones**

Bien que l'extraction par les pyrazolones ne soit pas très courante en extraction liquide-liquide, certains auteurs se sont intéressés à la synthèse de ce type de composé.

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



avec: ρ groupement acyle.

Figure I-10: Formule développée générale des pyrazolones.

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-stearoyl-pyrazol-5-one ou la 4-2-ethylhexanoyl-pyrazol-5-one.

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

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

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

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

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

Tableau I-1: pH de demi-extraction de différents ions métalliques ($0,02 \text{ mol.l}^{-1}$) par la HNPz ($0,02 \text{ mol.l}^{-1}$).

	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 est extrait. Cependant, un mélange de chloroforme (80 %) et d'alcool benzylique (20%) permet d'extraire 100 % du nickel. La présence d'alcool benzylique crée donc un effet de synergisme permettant d'améliorer le taux d'extraction. Les auteurs ont trouvé que ce synergisme est dû à la formation de complexes chélates entre l'alcool benzylique et le complexe du nickel dihydraté $\text{Ni}(\text{NPz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le complexe $\text{Ni}(\text{NPz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ n'est pas extrait, car les deux molécules d'eau semblent créer une barrière à l'extraction du complexe en phase organique.

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

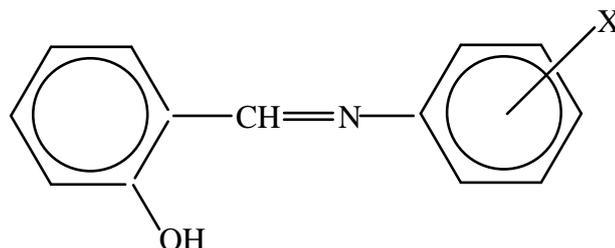


avec: BA: Alcool benzylique.

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

- **Extraction par des bases de Schiff**

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



avec: X le substituant

Figure I-11: Structure des anilinesalicylidènes.

Barkat et Kameche [21] ont étudié l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) (10^{-4}M) par les bases de Schiff (0.005, 0.01 et 0.02M) à partir de salicylaldéhyde et l'aniline et ces dérivés dans le chloroforme en milieu sulfate de sodium (0.33M), leur objectif est d'étudier l'effet de la position de substituant: o-OCH₃, m-OCH₃, p-OCH₃ et o-CH₃ présent dans le cycle d'aniline sur l'extraction du cuivre(II). La meilleure extraction est observée avec HSA (l'anilinesalicylidène) non substitué. Le complexe est de type CuL₂HL.

Une étude similaire est effectuée par Boukraa et Benabdallah [20], qui décrit l'effet de substituant sur l'extraction. Ils ont trouvé qu'avec l'anilinesalicylidène, le cuivre(II) ($1.575 \times 10^{-3}\text{M}$) est extrait comme un complexe chélate mixte, CuL₂HL. En présence de substituants, le

cuiivre est extrait comme chélate simple, CuL_2 . Après la détermination des constantes d'extraction, l'efficacité de l'extraction suit l'ordre suivant:



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

Extractant	SAN	$p\text{-CH}_3\text{SAN}$	$p\text{-OCH}_3\text{SAN}$	$p\text{-BrSAN}$	$p\text{-NO}_2\text{SAN}$
$\log K_{\text{ex}}$	-4.77	6.60	6.66	6.70	6.76

L'effet de température sur l'extraction par solvant a été étudié par Boukraa et al. [22] avec le cuivre(II) (1.575×10^{-3} M), cobalt(II) (1.88×10^{-3} M) et le nickel(II) (6.81×10^{-3} M) par l'anilinesalicylidène (SAN) (0.2 M) dans le chloroforme en milieu sulfate de sodium, Na_2SO_4 (0.33 M) de force ionique constante ($I = 1$). Ils ont constaté que l'extraction de chaque métal augmente avec l'augmentation de la température.

Boukraa et al. [23] ont étudié l'extraction du cuivre(II) (1.575×10^{-3} M), cobalt(II) (1.88×10^{-3} M) et nickel(II) (6.81×10^{-3} M) par l'anilinesalicylidène en milieu sulfate de sodium, Na_2SO_4 (0.33 M). Le but de leur travail est de déterminer les coefficients stœchiométriques des complexes extraits et leurs constantes d'extraction. Les espèces extraites sont: CuL_2HL , CoL_2HL et NiL_2 .

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

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

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

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

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

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

I-2-1-2. Composés oxygénés

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

- **Extraction par des acides carboxyliques**

Les acides carboxyliques ($\text{R}_1(\text{R}_2)\text{COOH}$) peuvent extraire les ions métalliques par échange cationique grâce à leur fonction acide, mais aussi par solvation en impliquant le doublet libre de la fonction $\text{C}=\text{O}$.

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

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



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

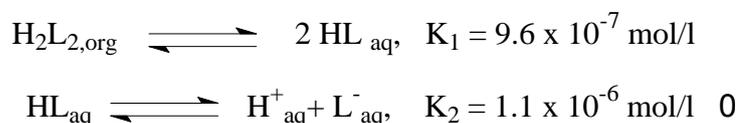
Jaycock et coll. [26] ont étudié l'extraction par solvant du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II), par des acides carboxyliques à longue chaîne, en utilisant des mesures de distribution d'équilibre et la spectroscopie, pour élucider la nature des espèces extraites. Dans les solvants non polaires, tels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

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



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

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



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

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

Diaz et al. [28] ont étudié l'extraction du cuivre(II) (10^{-3} - 5×10^{-3} M) à partir de solutions aqueuses, contenant du nitrate de sodium ou de sulfate de sodium, par des acides carboxyliques (0.2-0.8 M) à 25°C, en utilisant le toluène, le benzène et le tétrachlorure de carbone comme des diluants. Les acides carboxyliques utilisés sont: l'acide n-myristique, n-laurique et n-caprique. Ils ont trouvé que la composition des espèces extraites correspond à $(\text{CuL}_2.\text{HL})_2$, étant indépendamment de la nature à la fois de la phase organique et la phase aqueuse. Ils ont aussi montré que l'ajout de sulfate de sodium, au lieu de nitrate de sodium, diminue l'efficacité de l'extraction à cause de la formation d'une paire d'ions CuSO_4 dans la phase aqueuse. L'effet de diluant a été lié à l'activité de l'acide carboxylique dimérisé dans le diluant.

L'extraction du cuivre(II) par les acides carboxyliques aliphatiques dans le benzène à partir de solution de 0,1 M (Na, H) ClO_4 a été étudiée à 25°C par Kojima et coll. [29]. Les acides carboxyliques aliphatiques utilisés sont: l'acide n-butyrique, n-valérique, n-caproïque, n-heptanoïque, n-caprylique, le n-pélagonique, et n-caprique. Ils ont montré que les espèces extraites étant des complexes dimériques, $(\text{CuL}_2.\text{HL})_2$, l'équilibre d'extraction est écrit comme suit:

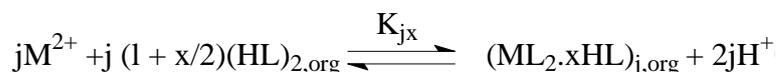


Ils ont confirmé que le coefficient de distribution de l'acide carboxylique augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de cet acide. Par contre, la constante d'extraction K_{ex} , reste constante quel que soit le nombre d'atomes de carbone de l'acide carboxylique.

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

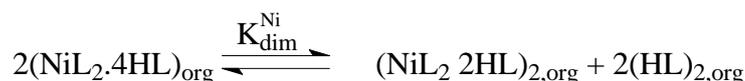


Tanaka et coll. [31] ont montré que les espèces extraites monomériques et dimériques du Ni: $(\text{NiL}_2\cdot 4\text{HL})$ et $(\text{NiL}_2\cdot 2\text{HL})_2$ été responsables de l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique dissous dans le benzène (HL: acide caprique).



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

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



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

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

$\log K_{\text{ex}} = -7.53$ et $\log K_{\text{ex,syn}} = -4.63$, respectivement.

L'extraction du cuivre(II) ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) par l'acide benzoïque (0.1-0.7 M) utilisant plusieurs solvants à 25°C et à partir de solution de 0.1 M (NaClO_4), a été étudiée par Yamada et coll. [33]. Le cuivre(II) a été trouvé comme cuivre(II) benzoate monomérique et dimérique quel que soit le solvant utilisé. La facilité de l'extraction a été selon l'ordre: chloroforme > octanol-1 > 2-octanone > benzène.

La distribution du Cu, Ni, Co et Mn ($[\text{M}^{2+}] = 0.005\text{-}0.01 \text{ M}$) entre la solution aqueuse de nitrate de sodium, NaNO_3 (0.1 M) et l'acide versatique 911 (0.1-2.0 M) dilué avec du benzène a été étudiée par Shibata et Nishimura [34]. Ils ont montré que seulement les espèces extraites du cuivre ont une structure dimérique de la composition $(\text{CuL}_2\text{HL})_2$, tandis que les deux formes monomérique et dimérique ont été trouvées dans l'extraction du Ni, Co, Mn. La composition des espèces extraites a été trouvée: $\text{NiL}_2\text{.4HL}$ et $(\text{NiL}_2\text{.2HL})_2$, $\text{CoL}_2\text{.4HL}$ et $(\text{CoL}_2\text{.2HL})_2$, et $\text{MnL}_2\text{.4HL}$ et $(\text{MnL}_2\text{.2HL})_2$, respectivement.

- **Extraction par des cétones**

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

LIX 54

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

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



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

HOSTAREX DK-16

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

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

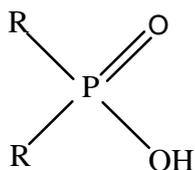
I-2-1-3. Composés organophosphorés

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

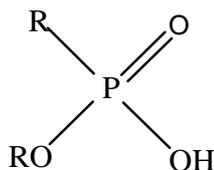
- **Extraction par des acides organophosphorés oxygénés**

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

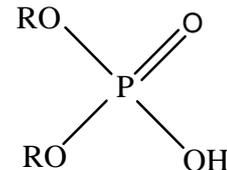
Ils sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvatation. En effet, l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre une liaison solvatante. Compte tenu de son pK_a relativement faible, le groupement hydroxyle peut, quant à lui, perdre un proton et réaliser ainsi une liaison covalente. Les composés organophosphorés les plus utilisés sont présentés dans la figure I-12:



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

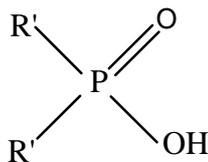


Acide di-(2-éthylhexyl)
phosphinique RD577 ou PC-88A



Acide di-(2-éthylhexyl)
phosphinique DP-8R ou
D₂EHPA

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



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

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

Figure I-12: Acides organophosphorés oxygénés.

Il est important de noter que les acides organophosphorés sont, dans la plupart des cas, des espèces susceptibles de former des dimères notés H_2A_2 .

Concernant l'acidité de l'acide organophosphoré, le mécanisme d'extraction des métaux divalents (cuivre(II), zinc(II), cobalt(II) et nickel(II)) est un mécanisme d'échange de cation. Donc plus l'extractant est acide, mieux il extrait l'ion métallique. Ainsi, puisque l'acidité et la solubilité en phase aqueuse de ces trois acides évoluent dans le sens:

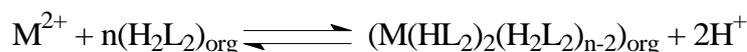
$\text{PIA 8} < \text{PC 88A} < \text{D}_2\text{EHPA}$, le D_2EHPA sera l'extractant le plus efficace.

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

Cependant, à $\text{pH} = 7$, en milieu sulfate 1 mol.l^{-1} , l'extraction du nickel(II) à $0,03 \text{ mol.l}^{-1}$ par le D_2EHPA à $0,6 \text{ mol.l}^{-1}$ dans le Solvesso 150 est incomplète [37]. Seul le fer(III) est extrait à 100 % dès pH 1. Pour tous les métaux étudiés (Fe(III), Zn(II), Mn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Mg(II) et Ni(II)) la valeur du $\text{pH}_{1/2}$ se déplace vers les pH basiques lorsqu'on passe du D_2EHPA au PC-88A et au PIA-8.

Giganov et coll. [38] ont étudié dans le kérosène trois autres organophosphorés, dont l'acide dioctylphénylphosphonique (DOPPH) $(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-}\phi)_2\text{PO}(\text{OH})$ de $\text{pK}_a = 1,39$ et l'acide dialkylphosphonique (DAPH) $\text{R}_2\text{PO}(\text{OH})$ avec $\text{R}_2 = \text{C}_5$ ou C_8 , acide plus faible que le D_2EHPA . L'ordre d'acidité croissante est: $\text{DAPH} < \text{D}_2\text{EHPA} < \text{DOPPH}$, dans ce cas, l'extractant le plus efficace est le DOPPH, puis le D_2EHPA et le DAPH. Pour ces trois extractants pris séparément à $0,35 \text{ mol.l}^{-1}$ et pour un pH supérieur à 4, le nickel est le métal le moins bien extrait: $\text{Ni(II)} < \text{Co(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Zn(II)}$.

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



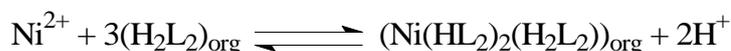
Le complexe du cobalt extrait est sous forme tétraédrique et a pour stœchiométrie: $Co(HL_2)(H_2L_2)$. Pour de faibles concentrations, les auteurs proposent, pour le complexe du nickel en solution, la stœchiométrie suivante : $Ni(H_2L_2)(H_2O)_2$. Dans tous les cas, le cobalt est mieux extrait que le nickel.

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

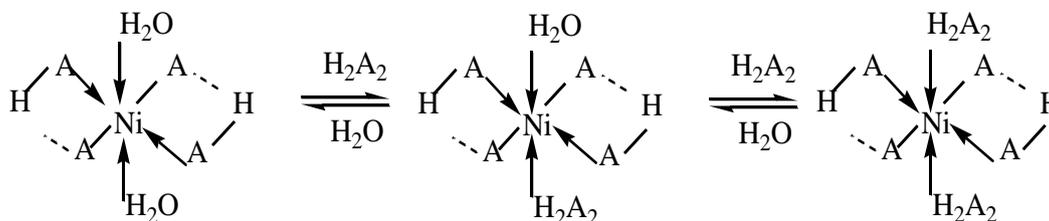


Toutefois, Preston [39] a montré que suivant la concentration de l'extractant (ici PC-88A), trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II):

- Entre $0,25 \text{ mol.l}^{-1}$ et $0,30 \text{ mol.l}^{-1}$, $n = 2$;
- entre $0,38 \text{ mol.l}^{-1}$ et $1,00 \text{ mol.l}^{-1}$, $n = 3$; (décrit par l'équation ci-dessous);
- enfin entre $1,00 \text{ mol.l}^{-1}$ et $2,00 \text{ mol.l}^{-1}$, $n = 4$.



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



L'équation générale est donc:



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



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

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

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

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

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

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

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

Ghebghoub et Barkat [40] ont étudié l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) ($1.57 \times 10^{-3}\text{M}$) en milieu sulfate de sodium (0.33M) par l'acide phosphorique di(2-éthyl hexyle) (D2EHPA, HL) (0.01, 0.02 et 0.04 M) à 25°C. Des solvants polaires et non polaires ont été utilisés comme diluants. Leur but est de déterminer les coefficients stœchiométriques des complexes extraits et leurs constantes d'extraction et l'effet de diluants pour ce système d'extraction. Les résultats obtenus sont affichés dans le tableau I-4.

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

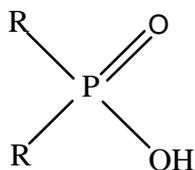
	Solvant polaire		Solvant non polaire		
	octanol-1	MIBC	toluène	CCl ₄	cyclohexane
log K_{ex}	3.69±0.02	4.57±0.01	4.95±0.01	4.60±0.02	4.21±0.01
Complexe extrait	CuL ₂		CuL ₂ .2HL		

L'extraction est mieux selon l'ordre suivant: octanol-1 > cyclohexane > MIBC > CCl₄ > toluène.
CCl₄: tétrachlorure de carbone; MIBC: méthyl isobutyl cétone.

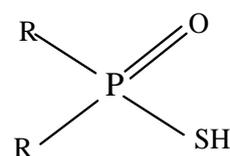
- **Extraction par des acides organophosphorés soufrés**

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

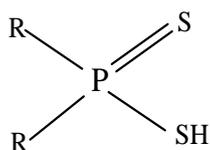
Les composés les plus courants sont les Cyanex 302 et 301, représentés sur la figure I-13. Pour comparaison, on a également représenté, sur cette même figure, le Cyanex 272.



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



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



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

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

Figure I-13: Formules développées du Cyanex 272, du Cyanex 301 et du Cyanex 302.

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

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

D'une manière similaire, Sole et coll. [42] ont comparé l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre(II), du zinc(II) et du fer(III) ($10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) en milieu sulfate, avec ces mêmes extractants. Ils ont étudié l'effet de la force ionique par ajout de sulfate de sodium dans la phase aqueuse. Pour le Cyanex 272, une augmentation de $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ de Na_2SO_4 déplace le $\text{pH}_{1/2}$ d'extraction d'une unité de pH vers les pH basiques. Cette observation peut être expliquée par l'équilibre suivant en phase aqueuse: $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$, Cette réaction consomme les protons libres de la phase aqueuse et augmente par là même, son pH.

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

I-2-2. Les grandes classes d'agents extractants

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

- **Extractants acides:** comme les acides carboxyliques (acides naphthéniques, acides versatiques), acides alkyl phosphoriques (acides monoalkylphosphoriques, acides di-alkylphosphoriques), acides alkyl phosphoniques (2-éthylhexylphosphoniques, 2-éthylhexyl ester), acides alkyl phosphiniques (acides di-alkyl phosphiniques), acides aryl sulfoniques (acide dinonylnaphthalène sulfonique).

- **Extractants chélatants:** comme les dérivés d'hydroxyoxime (α -alkarylhydroximes (LIX63), β -alkylarylhydroxyoximes (LIX860)), dérivés d'hydroxyoxime-8 (Kelex 100, LIX26), dérivés de β -dicétone (LIX54, Hostarex DK16), alkaryl-sulfonamides (LIX34), dérivés de Bis-dithiophosphoramide (DS 5968, DS 6001), acides Hydroxamique (LIX 1104).

- **Extractants basiques:** comme les amines primaires (Primene JMT, Primene 81R), amines secondaires (Adogen 283), amines tertiaires (Alamines, Adogenes), amines quaternaires (Aliquat 336, Adogen 464), amine quaternaire + amide nonyl phénol mono-Nsubstitué (LIX 7820), trialkylguanidine (LIX 79).

- **Extractants solvatants:** comme les trialkylphosphates, di-n-butylbutylphosphonates ,oxydes de tri- alkylphosphines.

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

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

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

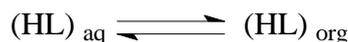
Ainsi, afin de satisfaire le nombre de coordination des ions métalliques dans le carboxylate, il est nécessaire soit d'ajouter des ligands neutres tels que les acides carboxyliques ou pour former des espèces polymérisées. La polymérisation de carboxylates métalliques se caractérise soit par la libération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

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

Dans l'extraction des métaux par l'acide décanoïque, il a été trouvé que moins le solvant est polaire, plus l'espèce extraite est polymérisée.

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

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



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

La constante de distribution est définit comme suit:

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

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

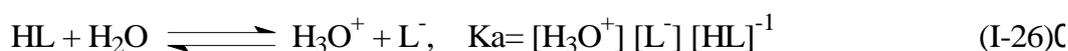


avec $(\text{HL})_{2,\text{org}}$ qui désigne l'acide sous la forme dimérique dans la phase organique.

La constante de dimérisation est définie comme suit:

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

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



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

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

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

où: Chlrfm: *Chloroforme*; 1,2-DCE: *1,2 Dichloroéthane*; NB: *Nitrobenzène*; IPE: *Isopropyl éther*.

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

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

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

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

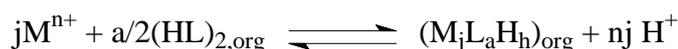
Les constantes de dimérisation d'acides carboxyliques sont déterminées par la méthode de partition sont généralement inférieures aux valeurs obtenues par spectroscopie IR, cryoscopie, ou les mesures diélectriques [45].

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

- **Traitement d'équilibre**

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

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



avec:

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

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

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

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

avec:

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

α_M : le coefficient de réaction secondaire.

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

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

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

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

et

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

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

Par conséquent, le traçage selon l'équation (I-32) donne une courbe, comme le montre la figure I-15, le traçage donne une ligne droite avec une pente de n pour des valeurs relativement élevées de D ($D > 10$).

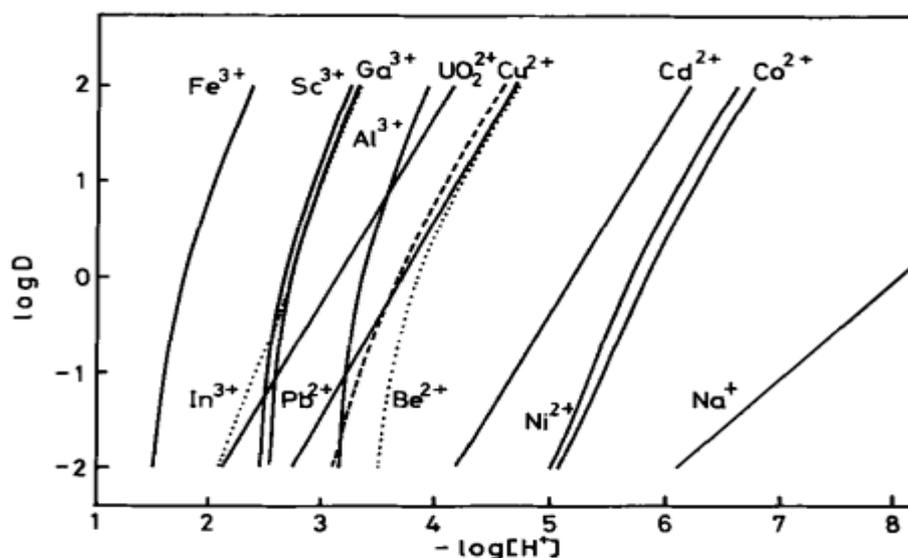


Figure I-14: Le traçage $\log D$ en fonction $-\log [H^+]$ pour l'extraction d'ions métalliques par l'acide décanoïque dans le benzène. Les lignes continues sont calculées par l'équation (I-31) avec les résultats tirés de références 56, 52, 47, 57, 65, 49, 79, à la concentration totale du métal $C_M = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, et la concentration de l'acide décanoïque $C_{HL} = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ [44].

Selon l'équation (I-32), d'autre part, le traçage de $\log C_{M,org}$ en fonction de $(\log [M^{n+}] - n \log [H^+])$ à une concentration constante d'acide carboxylique devrait donner une ligne droite avec une pente de j , qui présente le degré de polymérisation. Si deux ou plusieurs espèces avec différents degrés de polymérisation sont responsables de l'extraction, comme dans le cas de l'indium, du cobalt et du nickel [46, 47, 31], ce traçage donne lieu à une courbe (figure I-15). Par l'analyse de cette courbe, on voit la variation du degré de polymérisation de l'espèce extraite [47, 46]. On peut noter que dans la plupart des cas, l'acide carboxylique libre est libéré dans la polymérisation de carboxylate métallique.

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

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

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

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

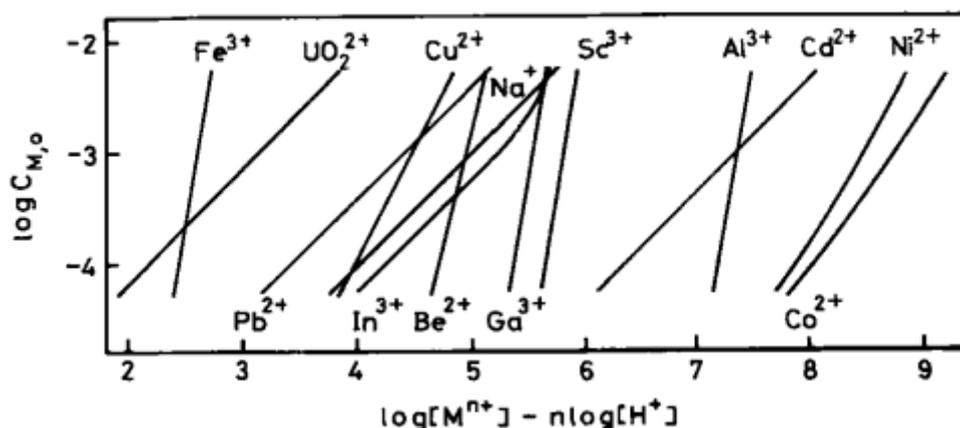


Figure I-15: Le traçage $\log C_{M,org}$ en fonction de $(\log [(M^{n+})] - n \log [(H^+)])$ pour l'extraction d'ions métalliques par l'acide décanoïque dans le benzène. Les lignes continues sont calculées par l'équation (I-32) avec les résultats tirés de mêmes références et de mêmes conditions que dans la figure (I-14) [44].

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

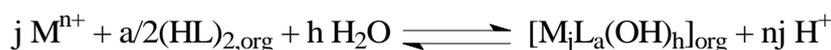
Lorsque le nombre de coordination de l'ion métallique de l'espèce extraite n'est pas satisfait de l'acide carboxylate et carboxylique, la détermination de l'eau doit être faite sur les espèces extraites. Si une espèce extraite hydratée est impliquée dans l'extraction, l'équilibre suivant est applicable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



avec:

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

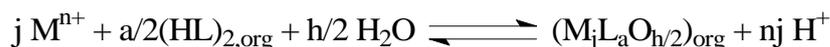
Lorsque la charge de l'ion métallique est complètement neutralisée avec le carboxylate, h est nulle ou positive et $a \geq nj$. Toutefois, dans certains cas on retrouve h négatif. Dans ce cas, la détermination de l'eau est indispensable pour trouver la composition correcte des espèces extraites. Si on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



avec:

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

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



avec:

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

- **Extraction des ions métalliques**

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

Métaux alcalins

Les sels de métaux alcalins sont généralement utilisés pour garder la force ionique constante dans la phase aqueuse. Par conséquent, même dans l'extraction d'un ion métallique autre que d'ions de métaux alcalins avec des acides carboxyliques, on devrait aussi considérer l'extraction des ions de métaux alcalins soit comme un carboxylate simple ou un métal carboxylate mixte.

Dans l'extraction des ions métalliques alcalins par les acides carboxyliques aliphatiques C₇-C₉, Mikhailichenko et Rozen trouvent l'ordre suivant des extractibilité:

$$K^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+ \quad [50, 51].$$

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

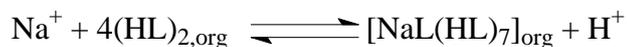
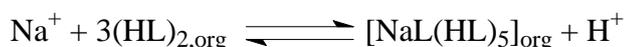
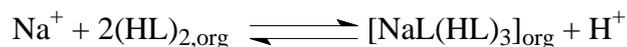


Tableau I-6: Extraction des ions métalliques par les acides carboxyliques.

Phase Organique	Espèces extraites, log K_{ex}	Références
Acide décanoïque/ benzène	<i>Métaux alcalins</i> NaL(HL) ₃ , -8.28; NaL(HL) ₅ , -7.22; NaL(HL) ₇ , -7.64	[52]
Acide décanoïque/ benzène	<i>Métaux alcalino-terreux</i> Be ₄ L ₆ O, -22.6	[56]
Mélange de C ₇ -C ₉ /octane	MgL ₂ (HL) ₄ , -12.16	[53]
Mélange de C ₇ -C ₉ /octane	CaL ₂ (HL) ₄ , -11.13	[53]
Acide naphténiq ue/kérosène	SrL ₂ , -11.28	[55]
Acide naphténiq ue/kérosène	BaL ₂ , -9.77	[55]
Acide butanoïque/isobutanol	<i>Sc, Y, et Lanthanides</i> ScL ₃ , -8.53	[66]
Acide décanoïque/ benzène	Sc ₆ L ₁₈ , -32.8	[65]
Acide hexanoïque/heptane	LnL ₃ (HA) ₃	[64]
Acide décanoïque/ benzène	<i>Pb</i> PbL ₂ (HL) ₂ , -7.12; PbL ₂ (HL) ₄ , -6.80	[48]
Acide décanoïque/ benzène	<i>Actinides</i> ThL ₄ (HL) ₄ UO ₂ L ₂ (HL) ₂ AmL ₃ (HL) ₅	[70]
Acide naphténiq ue/décane	<i>Mn, V, Fe</i> MnL ₂ (HL) ₂ , -10.94	[73]
Acide décanoïque/ benzène	(VO) ₂ L ₄ , -13.7	[71]
Acide décanoïque/ benzène	Fe ₃ L ₉ , -9.9	[47]

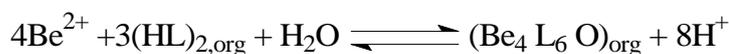
	Co et Ni				
Acide décanoïque/ benzène	CoL ₂ (HL) ₄ , -11.2; (CoL ₂ .2HL) ₂ , -19.7				[47]
Acide décanoïque/ benzène	NiL ₂ (HL) ₄ , -11.34; (NiL ₂ .2HL) ₂ , -19.15				[31]
	Cu				
	CuL₂	CuL₂HL	(CuL₂)₂	(CuL₂.HL)₂	
Acide décanoïque/octanol-1	-8.41	-8.65	-13.36	-13.77	[83]
Acide décanoïque/cyclohexanol	-8.34		-14.45	-14.19	[81]
Acide décanoïque/2-octanone	-9.74	-9.33	-13.88	-14.22	[82]
Acide octanoïque/ heptane			(CuL ₂ .HL) ₂ , -12.57		[26]
Acide décanoïque/ CCl ₄			(CuL ₂ .HL) ₂ , -10.97		[30]
Acide décanoïque/ benzène			(CuL ₂ .HL) ₂		[78]
	Zn, Cd, et Hg				
Acide hexanoïque/CCl ₄	ZnL ₂ ; ZnL ₂ (HL) ₄				[84]
Acide naphténiq/éther pétrole	CdL ₂ (HL) ₂ , -9.29				[85]
	(HgL ₂ .2HL) ₂				

Métaux alcalino-terreux

Selon Mikhailichenko et ses collègues [53], la constante d'extraction diminue avec l'augmentation de l'hydratation des espèces extraites: Ba²⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺. Ils [54] ont également trouvé l'espèce extraite SrL₂(HL)₄(H₂O)₄ dans l'octane. L'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée ne provoque qu'une légère augmentation de la constante d'extraction.

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

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

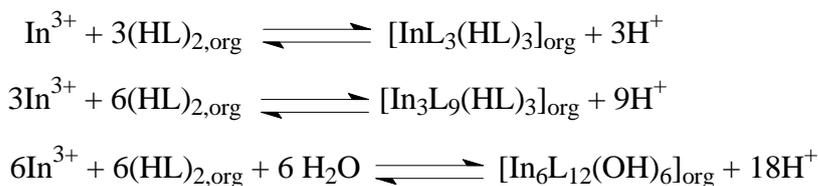


Le béryllium est unique parmi les ions métalliques étudiés jusqu'à présent dans lequel il est extrait comme un carboxylate tétramérique.

Aluminium, gallium, indium et thallium

Ces ions métalliques sont connus pour former jusqu'à décanoate hexamérique dans les solvants non polaires comme le toluène et le benzène [46, 57, 58, 49].

Dans l'extraction d'indium, les trois espèces, monomère, trimère et hexamère, tous ayant une composition définie, sont en équilibre les uns avec les autres dans la phase organique [46]:



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

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

Germanium, étain et plomb

Andrianov et poladyan [61] extraient le germanium par l'acide octanoïque en présence du fer.

Mikami et Takei [62] extraient le tripropylétain(IV) par l'acide acétique, monochloroacétique, dichloroacétique et l'acide formique dans le tétrachlorure de carbone.

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

Scandium, yttrium et lanthanide

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

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

Le décanoate hexamérique de scandium extrait dans le benzène est différent du décanoate hexamérique d'Al(III), Ga(III) et d'In(III), dans cela le premier est ni hydratée, ni hydrolysé [65]. Galkina et Strel'tsova [66] ont essayé de séparer Sc à partir de terres rares et autres métaux, dans le système d'acide butanoïque/iso-butanol. Ils ont proposé le Sc(III) butanoate monomérique ScL_3 , comme des espèces extraites. Dans ce système d'extraction, la polymérisation de butanoate du scandium dans la phase organique semble être empêchée par la solvataion de l'iso-butanol.

Actinides

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

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

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

Métaux de transition

Nakasuka et al. [71] ont trouvé l'espèce dimérique $(\text{VO})_2\text{L}_4$ dans l'extraction du vanadium(IV) par l'acide décanoïque dans le benzène.

Dans l'extraction du Mn(II) à partir de chlorure d'ammonium par l'acide décanoïque dans le benzène, Bartecki et al. [72] ont rapporté que l'espèce dominante dans la phase

organique a été un complexe dimérique, $(\text{MnL}_2 \cdot 2\text{HL})_2$, en plus d'une petite quantité de trimères et tétramères. Les espèces monomériques extraites $\text{MnL}_2(\text{HL})_2$ trouvées dans le décane [73], semble peu probable.

a. Fer.

Le décanoate du fer(III) trimérique Fe_3L_9 a été trouvé dans l'extraction du fer par l'acide décanoïque dans le benzène [47]. Dans l'extraction du fer(III) par l'acide octanoïque dans le décane, khol'kin et al. [74] ont décrit un trimère hydraté, $\text{Fe}_3\text{L}_9(\text{H}_2\text{O})_3$, comme des espèces extraites. Le carboxylate du fer(III) monomérique et dimérique ne sont pas réalisables dans les solvants non polaires.

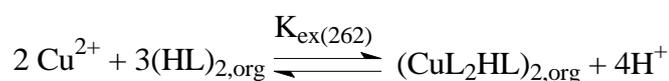
b. Cobalt et nickel.

Ces deux ions métalliques se comportent très semblable dans l'extraction par les acides carboxyliques. Le monomère $\text{ML}_2(\text{HL})_4$ et le dimère $(\text{ML}_2 \cdot 2\text{HL})_2$ sont en équilibre dans les solvants non polaires, tandis que dans les solvants polaires comme l'octanol, le monomère ML_2 domine (voir tableau I-6). Les espèces monomériques extraites $\text{CoL}_2(\text{HL})_2$ et $\text{CoL}(\text{OH})(\text{HL})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ semble peu probable [75].

c. Cuivre.

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

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



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

La constante d'extraction est formulée comme suit:

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

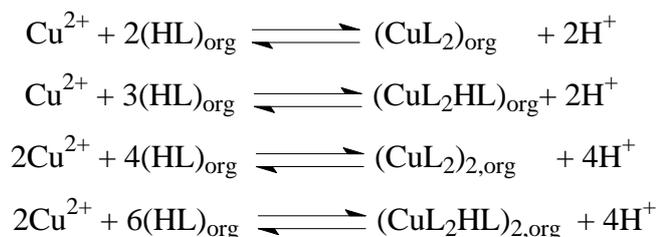
$$\beta_{26} = [(\text{CuL}_2.\text{HL})_2][\text{H}^+]^4[\text{Cu}^{2+}]^{-2}[(\text{HL})_2]^{-3} \quad (\text{I-38})$$

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

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

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

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



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

Bold et Balusescu [80] ont trouvé le cuivre(II) α -bromostéarate monomérique $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$ dans l'extraction du Cu(II) par l'acide α -bromostéarique dans le benzène.

Des auteurs ont décrit la sélectivité de l'extraction du cuivre(II) par l'acide phénylacétique et ses dérivés.

d. *Zinc, cadmium et mercure.*

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

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

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

- **Coextraction**

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

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

- **Extraction synergique de carboxylates métalliques**

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

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

pour le cuivre:



pour le zinc:



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

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

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

Plaksin et al. [89] ont trouvé que les valeurs de $\text{pH}_{1/2}$ pour l'extraction des lanthanides par les acides carboxyliques aliphatiques ($\text{C}_7\text{-C}_9$) ont diminué dans l'ordre: heptanol > décane > acétate de isoamyl > m-xylène > dichlorodéthane > tétrahydrofur > kérosène.

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

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

Solvant	Benzène et chloroforme	4-méthyl-2-pentanone	Nitrobenzène	Chloroforme	4-méthyl-2-pentanone	Tous les solvants étudiés
Espèces extraites	$\text{Tl}(\text{HL})_3$	$\text{Tl}(\text{HL})_2$	$\text{Tl}(\text{HL})_4$	$\text{TmL}_3(\text{HL})_5$	$\text{TmL}_3(\text{HL})$	$\text{ZnL}_2(\text{HL})$

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

décane > benzène > α -chloronaphtalène > chloroforme > nitrobenzène > 3-méthyl-1-butanol.

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

Brzozka et Rozycki [91] ont indiqué que le $pH_{1/2}$ pour le cyclohexane- carboxylate du cuivre(II) et la concentration des espèces du cuivre(II) monomériques dans la phase organique augmente dans l'ordre: le tétrachlorure de carbone < benzène < 3-méthyl-1-butanol. Yamada et al. [58] ont trouvé que plus les solvants sont moins polaires, plus les espèces extraites de décanoates du gallium(III) sont polymérisées.

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



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

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

Dans l'extraction des ions métalliques par des acides carboxyliques, il est habituel de trouver des espèces polymérisées avec des carboxylates, hydroxo, et / ou groupes oxo agissant comme pontage de ligand. Dans ce contexte, l'un est fortement recommandé d'utiliser, au lieu du traçage logD conventionnels, le traçage logarithmique de la concentration totale du métal dans la phase organique en fonction de $(\log[M^{n+}] - n \log [H^+])$, afin de trouver la composition correcte des espèces extraites.

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

CHAPITRE II

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

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide caprique et pour mieux connaître le mécanisme réactionnel de l'extraction ceci nécessite de déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction globale de l'extraction du cuivre(II).

L'étude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique a été réalisée en faisant varier le pH et la concentration de l'extractant de faible à forte concentrations (de 0.005M jusqu'à 2M) dans la phase organique pour étudier la variation de la stœchiométrie du complexe extrait (phénomène de dimérisation) lors de l'augmentation croissante de la concentration de l'extractant.

Ces études à pour but d'optimiser les paramètres d'extraction ainsi que la recherche des stœchiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction.

II-1. PARTIE EXPERIMENTALE

II-1-1. Produits et solutions

- L'acide caprique (l'acide décanoïque) ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$) est commercialisé par Biochem, de pureté 98%, utilisé sans purification.
- Le chloroforme est pré-équilibré avec une solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4) fournit par Biochem, utilisé comme milieu ionique.
- Sulfate de cuivre (CuSO_4) fournit aussi par Biochem, utilisé comme le métal extrait à partir de la phase aqueuse.

II-1-2. Techniques et appareillages

- Les valeurs de pH sont mesurées à l'aide d'un pH-mètre de type PHS-3E avec une électrode de verre combinée.
- Le dosage du cuivre dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).
- L'agitation du système est assurée par un agitateur magnétique de type NO 690/1.
- La centrifugation de la phase aqueuse est assurée par une centrifugeuse de type 2698 NAHITA, elle est utilisée à partir de la concentration 0.8M d'acide caprique.

II-1-3. Procédure analytique de l'extraction (Mode opératoire)

Dans un bêcher mis dans un bain d'eau (bain marie) à 25°C, 25 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration 1.57×10^{-3} M (100 ppm) et le sulfate de sodium ($[Na_2SO_4]=0.33M$) de force ionique constante ($I=1$) sont agités avec 25 ml de solvant organique contenant de l'acide caprique à différentes concentrations de 0.005M jusqu'à 2M. L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse est ajustée par l'ajout de quelques gouttes de soude (0.1 M) de même force ionique dans le système.

Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, le pH a été mesuré avec un pH-mètre de type NAHITA 903, qui a été normalisé en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7. Le dosage du cuivre dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible (PYE UNICAM SP6-350, PHILIPS). La concentration du cuivre dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations du cuivre dans la phase aqueuse, avant et après l'extraction.

Notons que le cuivre absorbe dans le visible à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 810$ nm.

II-2. RESULTATS ET DISCUSSION

L'extraction d'une espèce métallique M^{2+} en milieu sulfate par l'acide caprique dans les solvants moins polaires (toluène, benzène, chloroforme et alcanes) est décrite par l'équilibre suivant:



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

$$K_{ex1} = \frac{[(ML_n p(HL))_{jorg}] [H^+]^n}{[M^{+2}]^j [(HL)_{2org}]^{j(n+p)/2}} \quad (\text{II-1})$$

avec:

j : le degré de polymérisation du complexe extrait dans la phase organique.

p : le nombre total de molécules d'acide caprique impliquées dans le complexe extrait.

n : le nombre de protons d'acide caprique échangés avec le cation métallique.

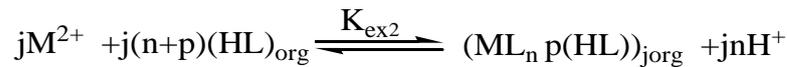
M^{2+} : l'ion métallique divalent existant dans la phase aqueuse.

$(HL)_{2,org}$: l'acide caprique dimérique existant dans la phase organique.

$(ML_n(HL)_p)_{j,org}$: le complexe métallique extrait dans la phase organique.

$K_{ex(jp)}$: la constante d'extraction de l'espèce métallique.

L'acide caprique existe sous forme monomérique dans les solvants polaires (décanol, alcool, cétone et octanol-1), l'équilibre d'extraction pour le métal divalent est donné par:



où:

$$K_{ex2} = \frac{[(ML_n p(HL))_{j,org}][H^+]^{jn}}{[M^{+2}]^j [(HL)_{org}]^{j(n+p)}} \quad (II-2)$$

Les complexes polymériques existant dans la phase organique n'ont pas pris en considération car plusieurs auteurs rapportent que la formation de ce type de complexes lorsque le rapport $\frac{C_{HL}}{C_M}$ est faible [92, 93].

II-2-1. Etude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à faible concentration

L'équilibre d'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à faible concentration (0.005-0.08 M) dans le chloroforme est le suivant:



où le degré de polymérisation du complexe extrait est $j = 1$ dans ce cas (voir figure II-4).

La constante d'extraction est écrite comme suit:

$$K_{ex1} = \frac{[CuL_n p(HL)_{org}][H^+]^n}{[Cu^{+2}][(HL)_{2org}]^{(n+p)/2}} \quad (II-3)$$

Le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[CuL_n p(HL)_{org}]}{[Cu^{+2}]} \quad (II-4)$$

d'où l'on tire:

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

L'acide caprique existe dans le chloroforme sous forme dimérique, sa concentration est donc:

$$[(HL)_2]_{org} = 0.5 (C_{HL} - [(HL)_{org}] - [HL] - [L^-]) \approx 0.5 C_{HL} \quad (II-6)$$

C_{HL} : la concentration initiale de l'acide caprique.

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 et en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant $[(HL)_2]$. Les pentes des droites obtenues, nous permettrons de déduire la composition et la stœchiométrie de l'espèce extraite et de déterminer les constantes d'extraction $\log K_{ex}$.

II-2-1-1. Effet du pH

L'étude de la variation de $\log D$ en fonction du pH à $[(HL)_2]_{org}$ constant a été effectuée dans le chloroforme (figure II-1).

Nous avons représenté dans la figure II-1, les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ du cuivre(II) en milieu sulfate de force ionique constante ($I=1$) à 25°C, pour diverses concentrations d'acide caprique (0.005, 0.01, 0.02, 0.04, 0.08 M).

On constate que lorsque la concentration de l'acide caprique 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.

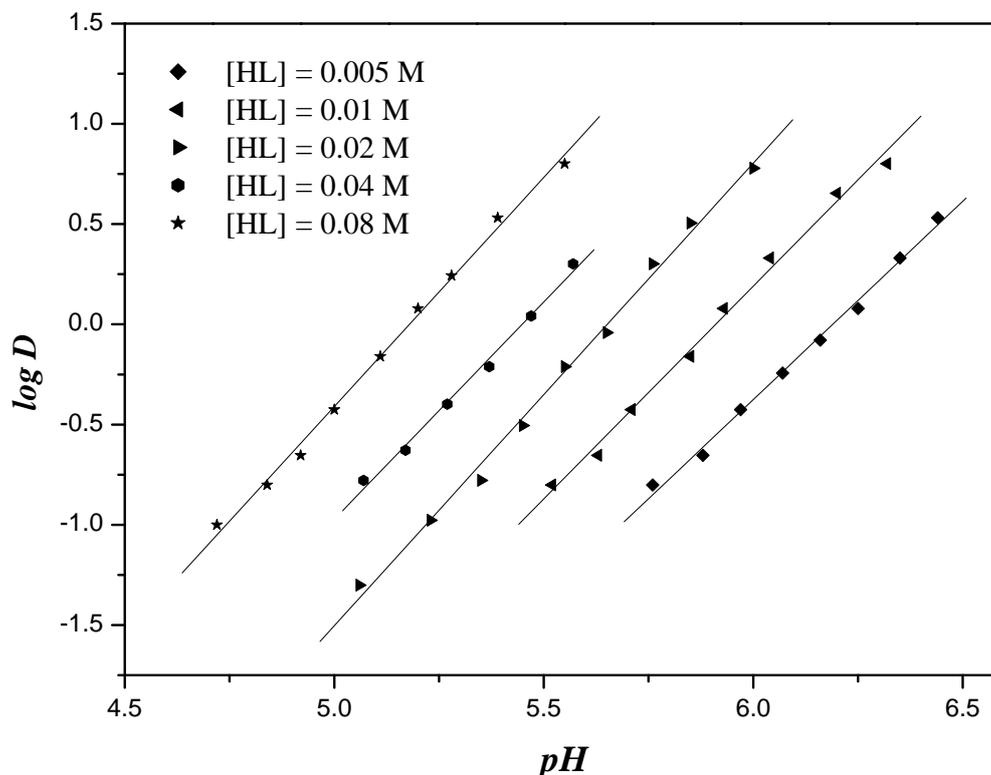


Figure II-1: Influence du pH sur le coefficient de distribution à $[(HL)_2]_{org}$ constant.

II-2-1-2. Effet de la concentration de l'acide caprique

Afin de déterminer le nombre de molécules d'acide caprique qui participent à l'extraction du cuivre(II), nous avons fait une étude de $\log D$ en fonction de $\log [(HL)_2]_{org}$ à pH constant (figure II-2).

La figure II-2, représente la variation de $\log D$ en fonction de $\log [(HL)_2]_{org}$ à pH 6, 5.8, 5.6 et 5.4 pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme.

On constate que lorsque le pH augmente, l'extraction du cuivre(II) augmente. Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 ($p = 2$), ceci confirme que deux molécules d'acide caprique participent à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique, qui a pour stœchiométrie $CuL_2 \cdot 2HL$.

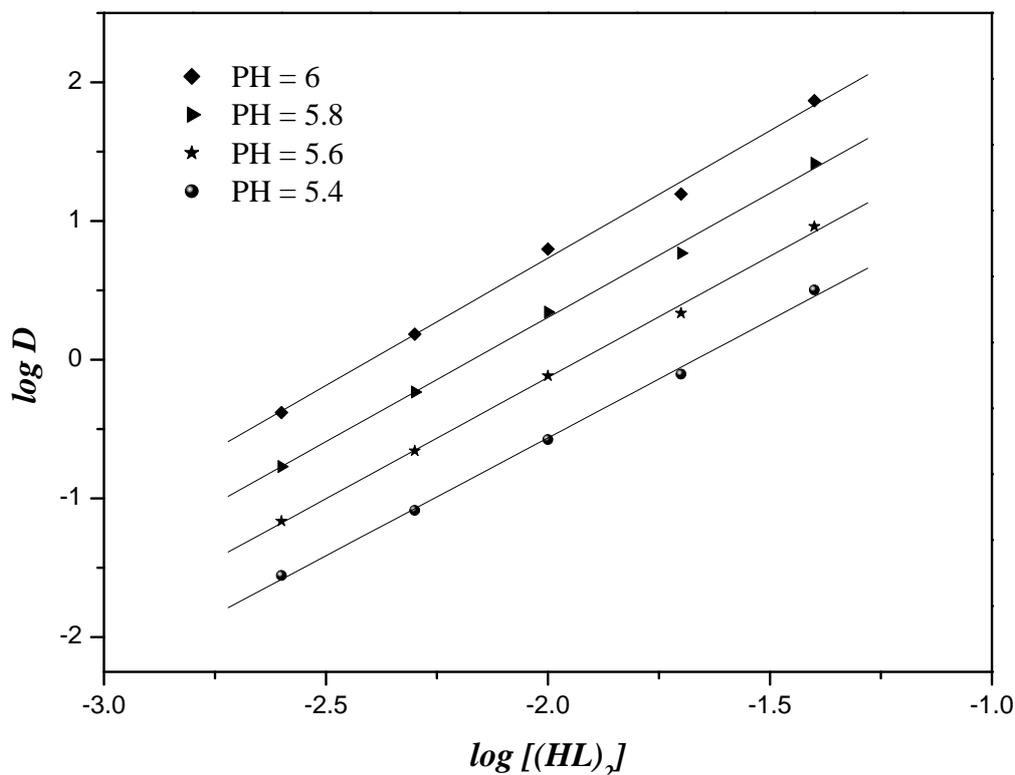


Figure II-2: Influence de la concentration de l'acide caprique sur le coefficient de distribution D à pH constant.

Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide caprique dans le chloroforme [32] et en milieu perchlorate dans le benzène [94].

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



de constante d'équilibre d'extraction $\log K_{ex1}$ calculée à partir de la relation suivante:

$$\log K_{\text{ex(jp)}} = \log D - 2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} - 2 \text{pH} \quad (\text{II-7})$$

$$\log K_{\text{ex(12)}} = -7.31.$$

Pour bien confirmer la forme monomérique de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique maintenue à faible concentration de l'acide caprique, on trace $\log C_{\text{Cu,org}}$ en fonction de $(\log [\text{Cu}^{2+}] + 2 \text{pH})$ à $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$ constant, la pente trouvée représente le degré de polymérisation j du complexe extrait, $(\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL})_j$, qui égale évidemment à l'unité.

D'après la figure II-3, on constate des lignes droites continues de pente proche de 1 ($j=1$), ceci indique que le caprate du cuivre(II) existe sous la forme monomérique $(\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL})_1$ qui est responsable de l'extraction du cuivre(II).

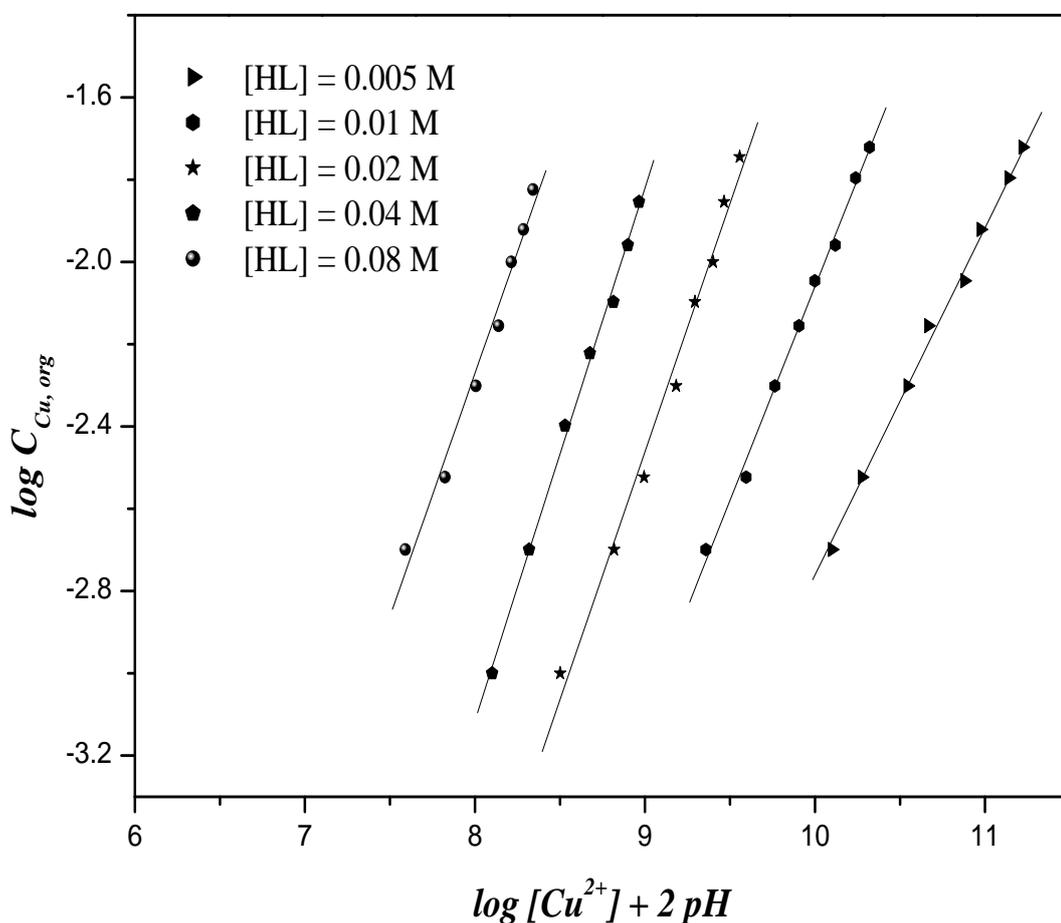


Figure II-3: Détermination du degré de polymérisation de caprate du cuivre(II) à faible concentration d'acide caprique (0.005-0.08M).

L'écriture d'un tel équilibre jointe aux résultats acquis lors de l'étude de l'influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) indique qu'il s'agit en réalité de l'extraction d'une espèce organométallique du type $ML_2 \cdot 2HL$, où l'ion du cuivre(II) central est entouré par quatre molécules d'extractant, dont deux participent à la coordination de l'ion par leurs groupements OH et deux par le doublet libre de l'oxygène.

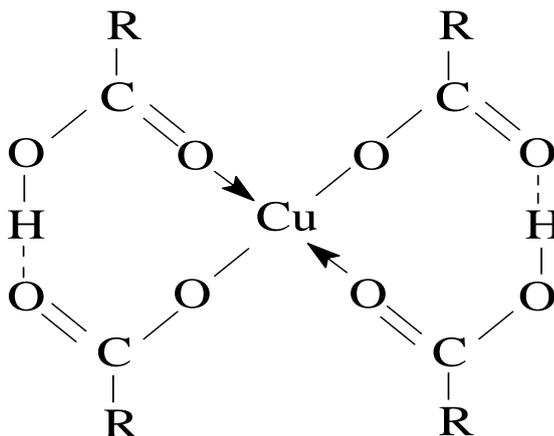


Figure II-4: Structure de caprate du cuivre(II) monomérique extrait dans la phase organique. Avec $R = C_9H_{19}$.

II-2-2. Etude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à forte concentration

Quand le décanoate du cuivre(II) j -mérisé $(CuL_2 \cdot pHL)_{j,org}$ (HL: l'acide caprique) est responsable de l'extraction, l'équilibre d'extraction peut être écrit comme suit:



avec la constante d'extraction définie comme suit:

$$K_{ex(jp)} = \frac{[(CuL_2 \cdot pHL)_{j,org}] [H^+]^{2j}}{[Cu^{2+}]^j [(HL)_2]_{org}^{j(2+p)/2}} \quad (II-8)$$

Quand seulement $(\text{CuL}_2.\text{pHL})_j$ est extrait dans le chloroforme, le coefficient de distribution du cuivre(II) dans les deux phases aqueuse et organique est écrit comme suit:

$$D = \frac{C_{\text{Cu,org}}}{C_{\text{Cu,aq}}} = \frac{j [(\text{CuL}_2.\text{pHL})_j]_{\text{org}}}{C_{\text{Cu,aq}}} \quad (\text{II-9})$$

où: $C_{\text{Cu,aq}} = \beta_{\text{Cu}} [\text{Cu}^{2+}]$.

avec:

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

β_{Cu} : le coefficient de formation du complexe métallique dans la phase aqueuse, qui est considéré pour être égal à l'unité ($\beta_{\text{Cu}} = 1$).

La concentration totale du cuivre(II) dans le chloroforme est écrite comme suit:

$$C_{\text{Cu,org}} = j [(\text{CuL}_2.\text{pHL})_j]_{\text{org}} \quad (\text{II-10})$$

on remplace la valeur de $[(\text{CuL}_2.\text{pHL})_j]_{\text{org}}$ tirée de l'équation (II-8), dans l'équation (II-10), on obtient alors:

$$C_{\text{Cu,org}} = \frac{j K_{\text{ex}(jp)} [\text{Cu}^{2+}]^j [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(2+p)/2}}{[\text{H}^+]^{2j}} \quad (\text{II-11})$$

$$C_{\text{Cu,org}} = \frac{j K_{\text{ex}(jp)} C_{\text{Cu,aq}}^j [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(2+p)/2}}{[\text{H}^+]^{2j} \beta_{\text{Cu}}^j} \quad (\text{II-12})$$

qui est réécrit sous la forme logarithmique:

$$\log C_{\text{Cu,org}} = j (\log C_{\text{Cu,aq}} - 2 \log [\text{H}^+] - \log \beta_{\text{Cu}}) + j(2+p)/2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + \log K_{\text{ex}(jp)} + \log j. \quad (\text{II-13})$$

quand: $\beta_{\text{Cu}} = 1$, l'équation (II-13) devient alors:

$$\log C_{\text{Cu,org}} = j (\log [\text{Cu}^{2+}] + 2 \text{pH}) + j(2+p)/2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + \log K_{\text{ex}(jp)} + \log j. \quad (\text{II-14})$$

Le coefficient de distribution de l'équation (II-9) devient alors:

$$D = \frac{C_{\text{Cu,org}}}{C_{\text{Cu,aq}}} = \frac{j K_{\text{ex}(jp)} C_{\text{Cu,aq}}^j [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(2+p)/2}}{C_{\text{Cu,aq}} [\text{H}^+]^{2j} \beta_{\text{Cu}}^j} \quad (\text{II-15})$$

$$D = \frac{j K_{\text{ex}(jp)} C_{\text{Cu,aq}}^{(j-1)} [(\text{HL})_2]_{\text{org}}^{j(2+p)/2}}{C_{\text{Cu,aq}} [\text{H}^+]^{2j} \beta_{\text{Cu}}^j} \quad (\text{II-16})$$

en prenant le logarithme de l'équation (II-16), on obtient:

$$\log D = (j-1) \log C_{\text{Cu,aq}} + j(2+p)/2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} - 2j \log [\text{H}^+] + \log K_{\text{ex}(jp)} + \log j - j \log \beta_{\text{Cu}}. \quad (\text{II-17})$$

lorsque: $\beta_{\text{Cu}} = 1$, l'équation (II-17) devient alors:

$$\log D = (j-1) \log [\text{Cu}^{2+}] + j(2+p)/2 \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + 2j \text{pH} + \log K_{\text{ex}(jp)} + \log j \quad (\text{II-18})$$

Selon l'équation (II-14), le degré de polymérisation de caprate du cuivre(II) peut être obtenu à partir de la pente du traçage de $\log C_{\text{Cu,org}}$ en fonction de $(\log [\text{Cu}^{2+}] + 2 \text{pH})$ à $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$ constant. Le traçage montre dans la figure II-5, des lignes droites continues avec une pente proche de 2 ($j = 2$), ceci indique que seulement le caprate du cuivre(II) dimérique est responsable de l'extraction sous nos conditions expérimentales.

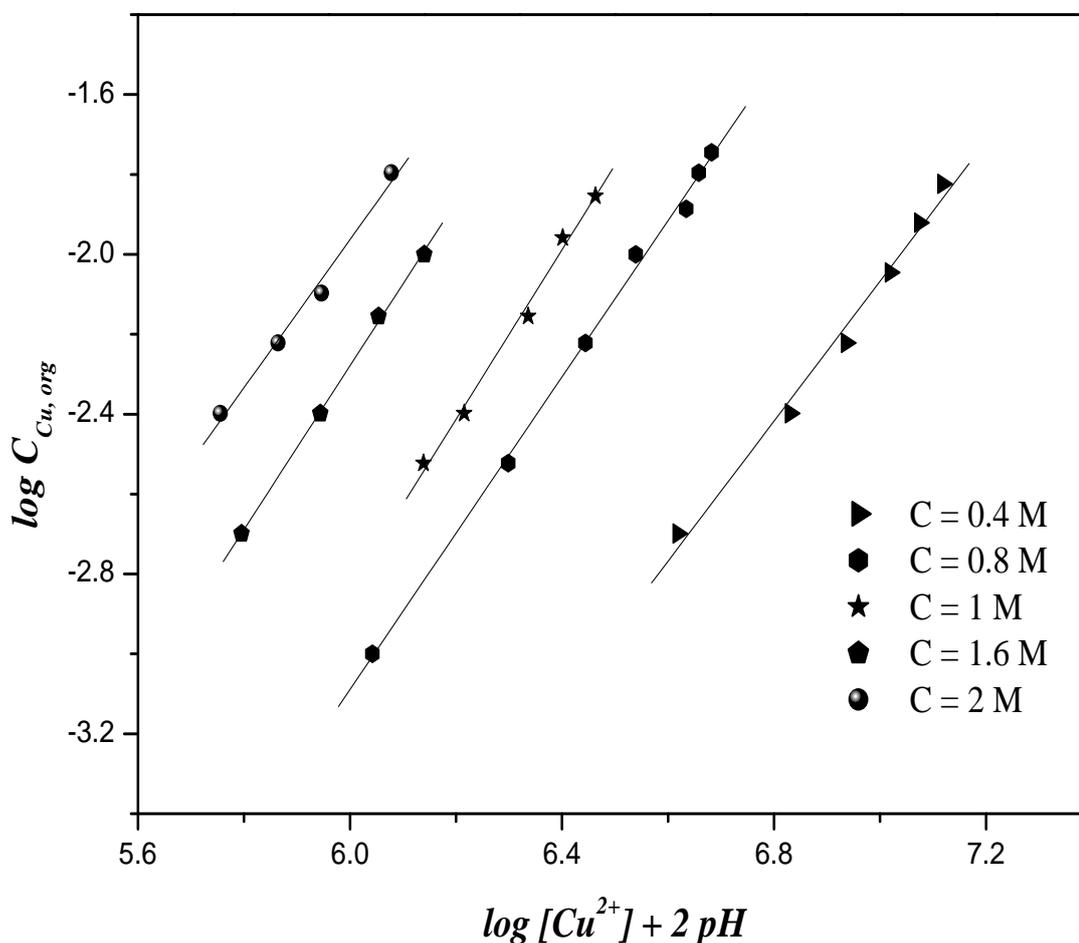


Figure II-5: Détermination du degré de polymérisation de caprate du cuivre(II).

$[C_{HL}] = 0.4, 0.8, 1, 1.6$ et $2M$.

Le nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du cuivre(II) dimérique est donné par la pente du traçage de $\log C_{Cu, org} - j (\log [Cu^{2+}] + 2 pH)$ en fonction de $\log [(HL)_2]_{org}$. Comme indiqué dans la figure II-6, le traçage donne une ligne droite continue avec une pente voisine de 3, qui est $2(2+p)/2 = 3$, c'est-à-dire $p = 1$. Alors la stœchiométrie de l'espèce extraite responsable de l'extraction du cuivre(II) dans la phase organique est de la forme: $(CuL_2.HL)_2$.

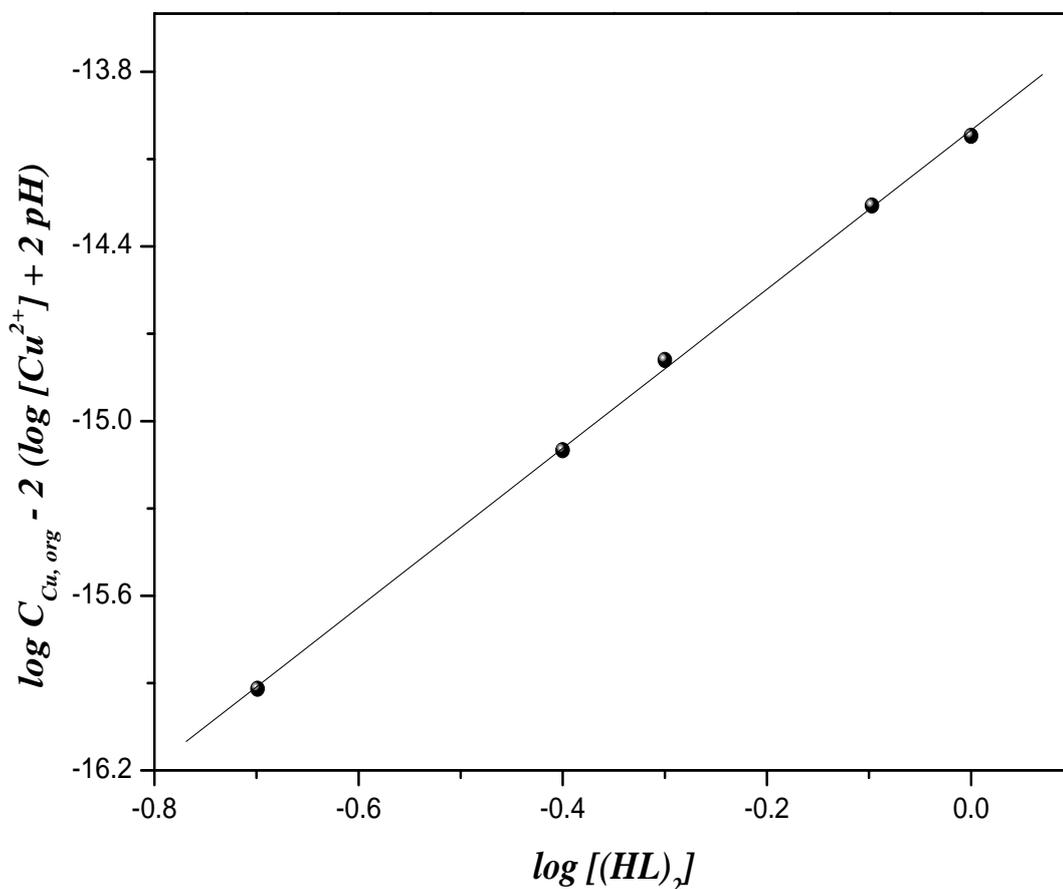
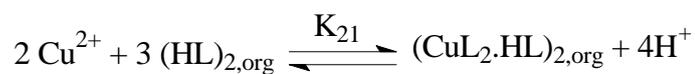


Figure II-6: Détermination du nombre de molécules d'acide caprique impliquées dans le caprate du cuivre (II) dimérique.

Dans le système d'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme, la constante d'extraction de caprate du cuivre(II), $K_{\text{ex}(21)}$, peut être calculée à partir de l'intersection de la courbe présentée dans la figure II-6 à $\log [(HL)_2]_{\text{org}} = 0$.

L'équilibre d'extraction peut être exprimé comme suit:



avec: $\log K_{\text{ex}(21)} = -14$.

Le complexe dimérique extrait $(\text{CuL}_2\cdot\text{HL})_2$ est représenté par la figure II-7, dont on schématise les quatre liaisons du groupe carboxyle d'acide caprique entre les deux ions du cuivre(II) et aussi la liaison qui présente l'interaction entre les deux métaux du cuivre(II).

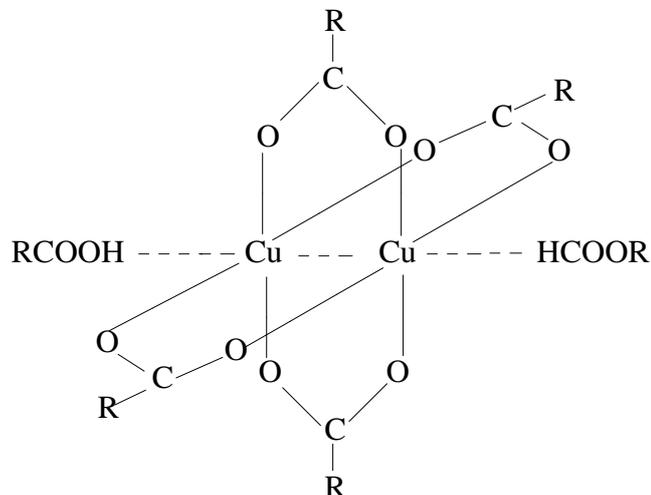


Figure II-7: Structure de carboxylate du cuivre(II) dimérique extrait dans la phase organique.

Il est possible d'envisager une autre structure dimérique, qui est illustrée dans la figure II-8:

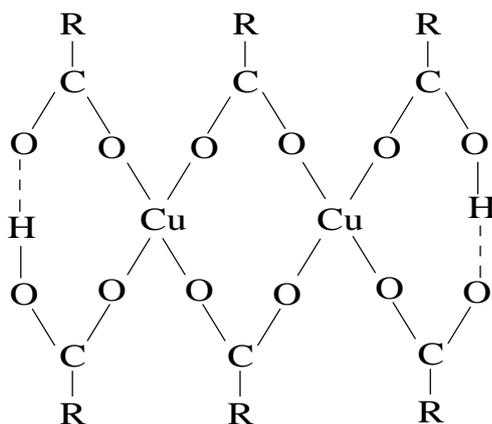


Figure II-8: Structure proposée de carboxylate du cuivre(II) dimérique extrait dans la phase organique.

où: RCOOH indique l'acide caprique, notant que : $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$

Kojima et coll. [29] ont considéré qu'au cours de la formation de complexe du cuivre(II) dimérique présenté dans la figure II-7, passe par les changements suivants:

- 1) la formation de la liaison cuivre-cuivre;
- 2) la formation des deux liaisons de cuivre-acides carboxylique;
- 3) la destruction des deux liaisons hydrogène $-H \cdots O-$

Quand la concentration de l'acide caprique est de 0.2M dans la phase organique le complexe extrait est un mélange de monomère et de dimère.

Lorsqu'on trace $\log C_{Cu,org}$ en fonction de $(\log [Cu^{2+}] + 2 pH)$ à $[(HL)_2]_{org}$ constant, la courbe représentée dans la figure II-9, est comprise de deux droites dont les pentes sont de 1 et 2, c'est-à-dire le degré de polymérisation $j = 1$ et $j = 2$, et tend à se rapprocher à deux avec l'augmentation de la concentration d'acide caprique dans la phase organique (0.4-2M).

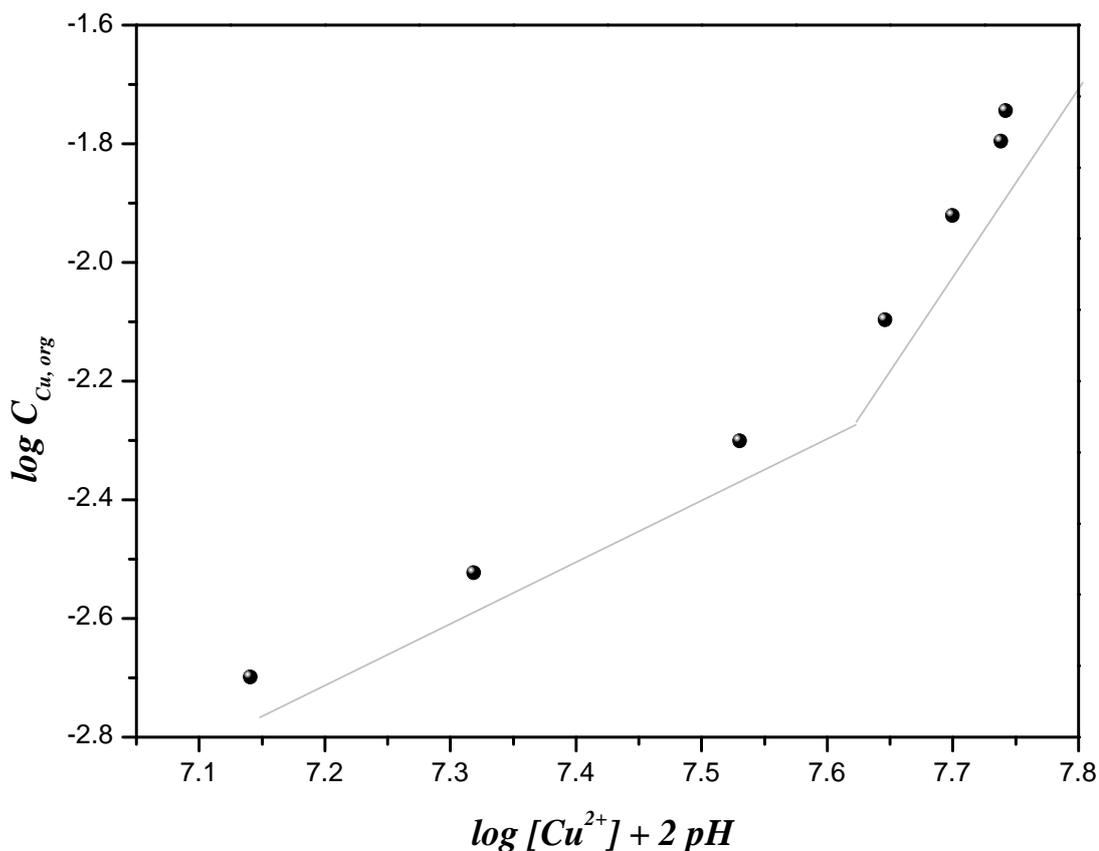
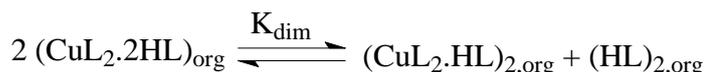


Figure II-9: Détermination du degré de polymérisation de caprate du cuivre(II) à $[C_{HL}] = 0.2M$.

La concentration totale du cuivre(II) dans la phase organique pour les espèces monomériques et dimériques est exprimée comme suit:

$$C_{\text{Cu,org}} = [\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}]_{\text{org}} + 2 [(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2]_{\text{org}} \quad (\text{II-19})$$

L'équilibre monomère-dimère du complexe extrait dans le chloroforme est formulé comme suit:



dont le schéma de cet équilibre est représenté dans la figure II-10:

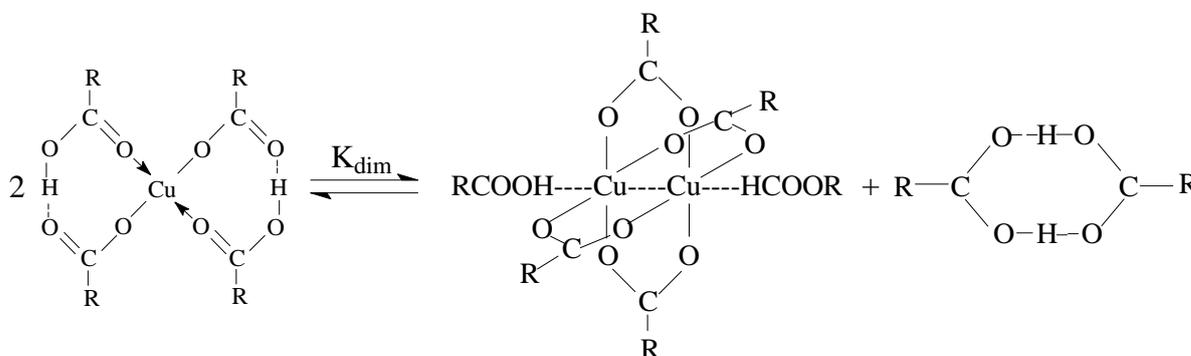


Figure II-10: Schéma de l'équilibre monomère-dimère du complexe extrait.

Fujii et coll. [94] ont trouvé que le proton d'hydroxyle de HL est impliqué dans une liaison hydrogène intramoléculaire forte avec l'atome d'oxygène du groupe carboxylate dans le complexe de l'acétate du cuivre(II).

Ils ont trouvé que $\log K_{\text{dim}} = 6.37$, cette valeur élevée reflète que l'équilibre se déplace vers la droite c'est-à-dire vers le sens de la formation du complexe dimérique extrait. Le système utilisé est l'acide caprique dans le benzène de concentration 0.25-2M, en milieu perchlorate où le cuivre est de concentration 10^{-4}M .

Selon la bibliographie, il a été montré que:

La constante de dimérisation est identique quelque soit le type d'acide carboxylique dissous dans le même solvant où par exemple: $K_{dim}(\text{acide acétique}) \approx K_{dim}(\text{acide caprique})$ [94].

Une autre étude similaire a confirmé que quelque soit le nombre d'atome de carbone de l'acide carboxylique utilisé, K_{dim} , reste constante. Ils ont utilisé plusieurs acides carboxyliques dans le benzène en milieu perchlorate comme: l'acide butyrique, valérique, caproïque, heptanoïque, caprylique, pélargonique et caprique [29].

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

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

Phase aqueuse	Phase organique		Espèce extraite	log K_{ex}	Référence
	Solvant	Extractant			
[Na ₂ SO ₄] = 0.33 M [Cu ²⁺] = 1.57×10 ⁻³ M	Chloroforme	Acide caprique 0.005-0.08 M	CuL ₂ .2HL	-7.31	Ce travail
		Acide caprique 0.4-2 M	(CuL ₂ .HL) ₂	-14	
[Na ₂ SO ₄] = 0.33 M [Cu ²⁺] = 1.57×10 ⁻³ M	Chloroforme	Acide caprique 0.005-0.04 M	CuL ₂ .2HL	-7.53	[32]
[NaClO ₄] = 0.1 M [Cu ²⁺] = 10 ⁻⁴ M	Benzène	Acide caprique 0.25-2 M	CuL ₂ .2HL	-8.91	[94]
			(CuL ₂ .HL) ₂	-11.45	
[NaClO ₄] = 0.1 M [Cu ²⁺] = 5×10 ⁻³ M	n-Hexane	Acide caprique 0.5-2 M	(CuL ₂ .HL) ₂	-11.88	[79]
[NaClO ₄] = 0.1 M [Cu ²⁺] < 10 ⁻² M	Benzène	Acide caprique 1M	(CuL ₂ .HL) ₂	-11.5	[29]
[NH ₄ Cl] = 0.1 M [Cu ²⁺] = 10 ⁻³ M	Tétrachlorure de carbone	Acide caprique 0.4-1.21 M	(CuL ₂ .HL) ₂	-10.97	[30]

Enfin, nous présentons dans la figure II-11 et II-12, les courbes d'extractions du pourcentage d'extraction $E\%$ en fonction du pH et les courbes $\log D = f(pH)$ lors de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique en milieu sulfate dans la large gamme de concentration utilisée dans notre travail. On remarque sur ces deux figures que l'extraction du cuivre(II) se produit vers les valeurs du pH inférieur avec l'augmentation de la concentration de l'extractant.

La figure II-13, représente quant à elle les variations de la concentration du cuivre(II) dans la phase organique en fonction de $(\log [Cu^{2+}] + 2 pH)$, afin de bien montrer la variation du degré de polymérisation du complexe extrait du cuivre(II) par l'acide caprique à différentes concentrations de ce dernier.

On remarque sur la figure II-13, la limite des domaines de formation des deux formes monomère et dimère des complexes extraits du cuivre(II), où la formation des complexes dimériques commence à partir de la concentration de l'extractant de 0.2M.

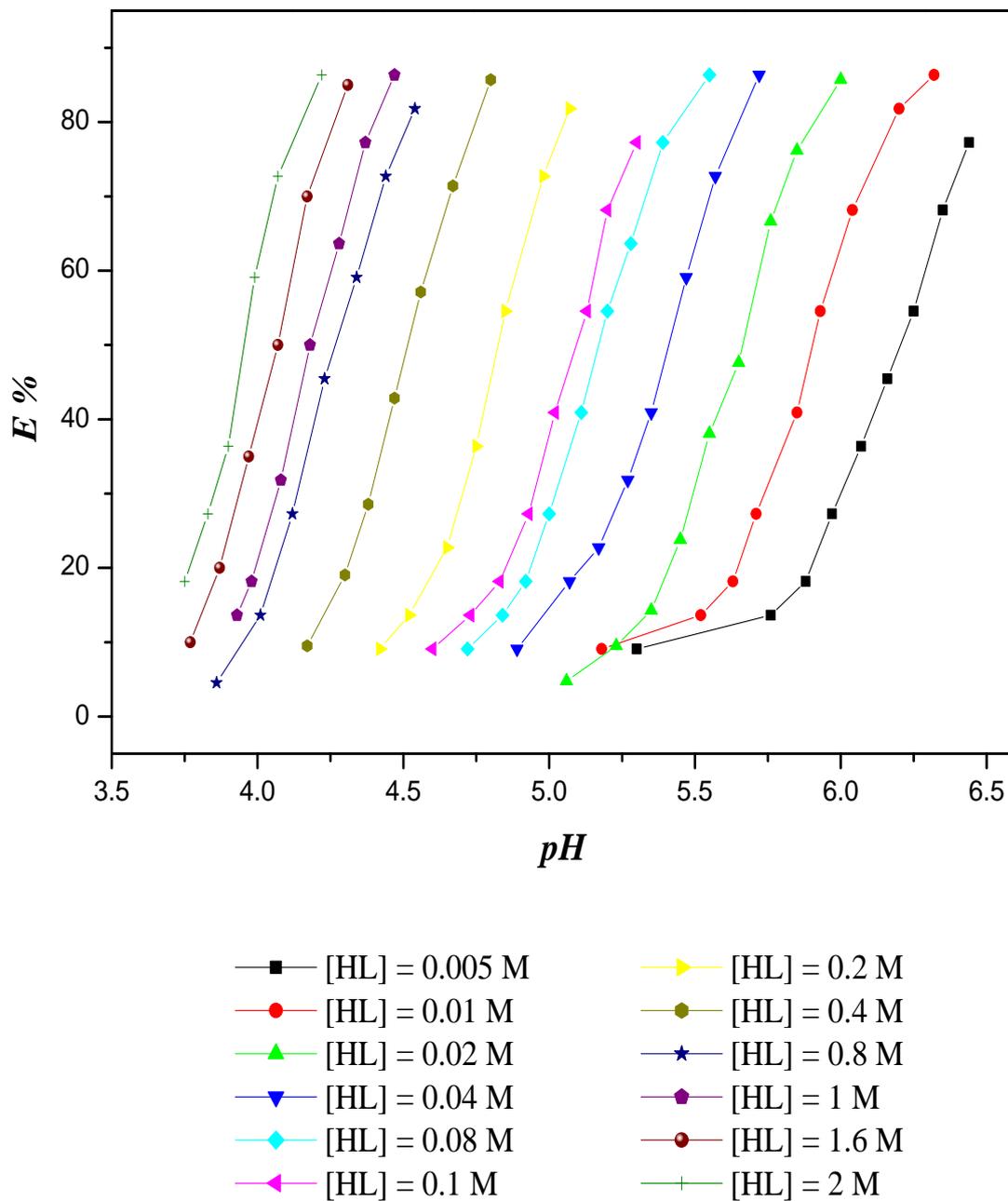


Figure II-11: Extraction du Cu(II) par l'acide caprique.

$[Cu^{2+}] = 1.57 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[NaSO_4] = 0.33 \text{ M}$.

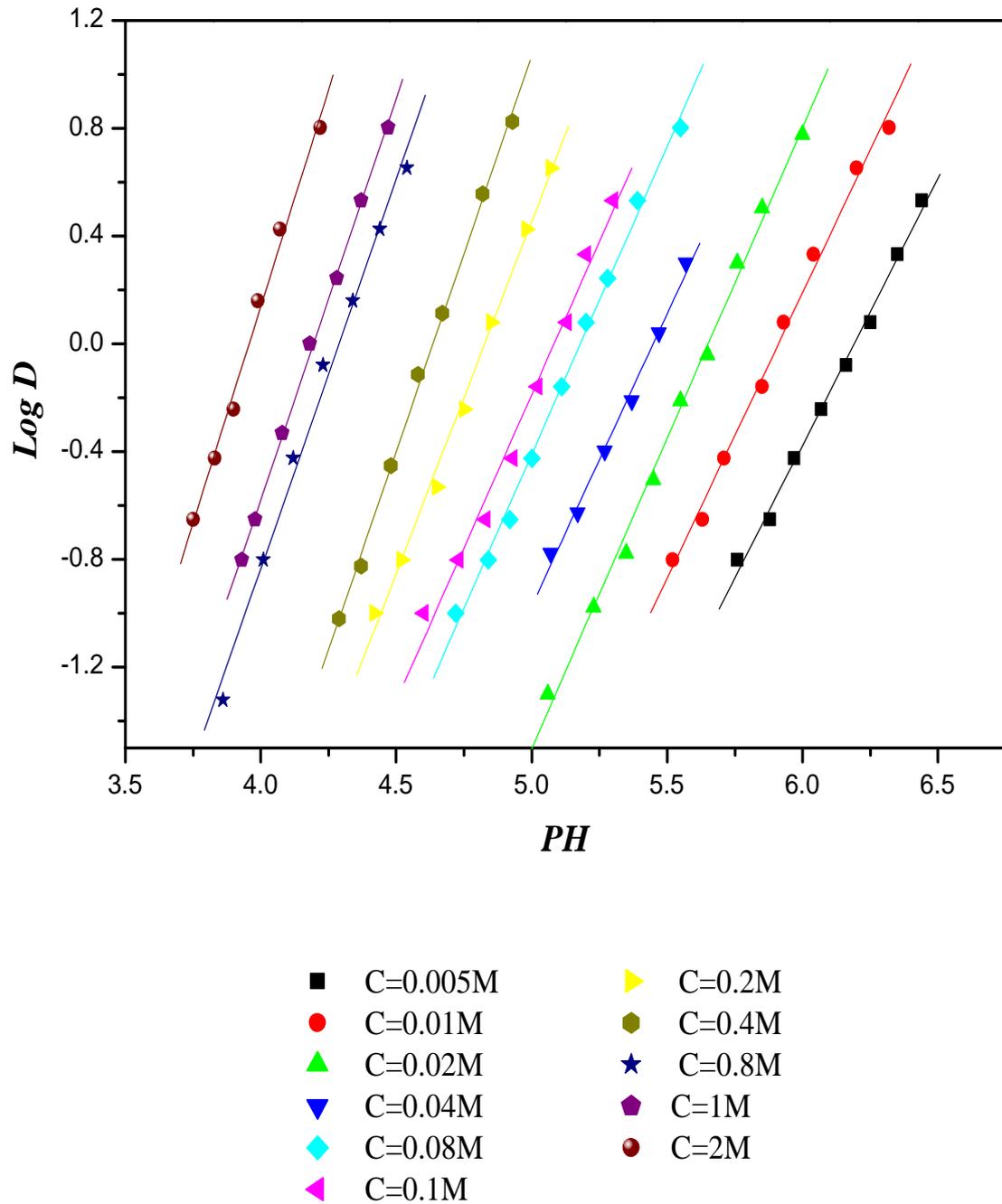
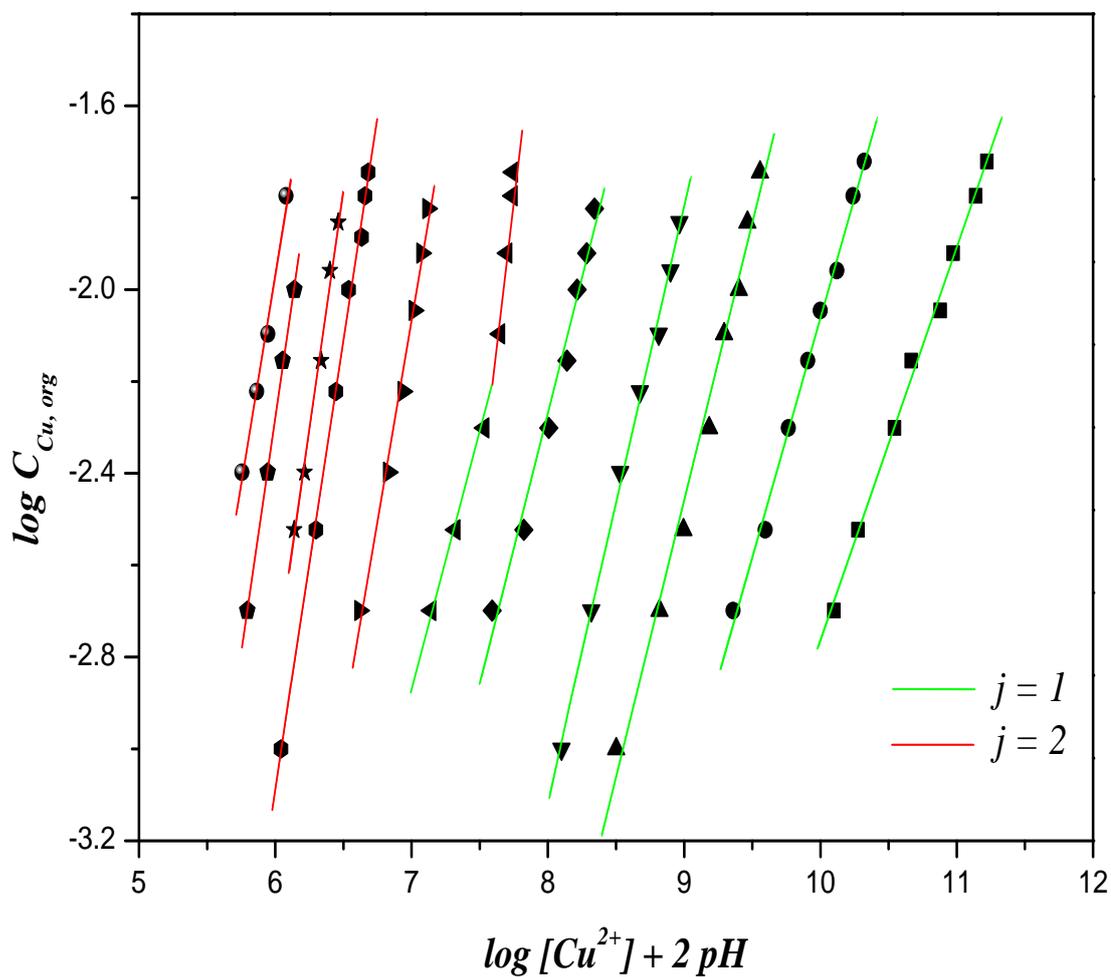


Figure II-12: Influence du pH sur le coefficient de distribution.

$[Cu^{2+}] = 1.57 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[NaSO_4] = 0.33 \text{ M}$.



- | | | | |
|---|----------------|---|--------------|
| ■ | [HL] = 0.005 M | ▶ | [HL] = 0.4 M |
| ● | [HL] = 0.01 M | ◼ | [HL] = 0.8 M |
| ▲ | [HL] = 0.02 M | ★ | [HL] = 1 M |
| ▼ | [HL] = 0.04 M | ◾ | [HL] = 1.6 M |
| ◆ | [HL] = 0.08 M | ● | [HL] = 2 M |
| ◀ | [HL] = 0.2 M | | |

Figure II-13: Le degré de polymérisation du complexe extrait.

$[Cu^{2+}] = 1.57 \times 10^{-3}$ M, $[NaSO_4] = 0.33$ M.

CHAPITRE III

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE DES COMPLEXES EXTRAITS DU CUIVRE(II)

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la stœchiométrie des complexes extraits existant dans la phase organique, dépend de la concentration de l'extractant dans la gamme (0.005-2M).

La stœchiométrie des complexes formés est déterminée par la méthode des pentes. Il s'agit des complexes de types: $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$ et $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$.

Afin de confirmer les résultats issus de ce dernier chapitre, nous allons utiliser la spectroscopie UV-Visible pour mieux cerner le mode de coordination du cuivre(II) avec l'acide caprique dans la gamme des faibles et fortes concentrations de ce dernier.

III-1. PARTIE EXPERIMENTALE

III-1-1. Produits et solutions

Nous avons utilisé les produits et solutions que ceux du chapitre II.

III-1-2. Techniques et appareillages

Même appareillages utilisés dans le chapitre II, en plus, un spectrophotomètre UV-Visible de marque Shimadzu mini 1240, a été utilisé pour l'enregistrement des spectres des phases organiques contenant les complexes du cuivre(II).

III-1-3. Mode opératoire

Dans un bécher, 25 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre(II) de concentration initiale de 1.57×10^{-3} M, en milieu sulfate de force ionique égale à l'unité, sont agités pendant 2 heures avec 25 ml de solvant organique contenant l'acide caprique à différentes concentrations 0.01, 0.4 et 1M.

Au cours de ce processus on met de temps en temps quelques gouttes de soude (0.2-0.5M) de même force ionique dans le système, pour assurer la variation du pH du mélange et favoriser l'extraction du cuivre(II).

Après que les deux phases sont séparées complètement à l'aide d'une ampoule à décanter, on récupère la phase organique dans un tube à essais et laisser au repos pendant au moins 1 heure, puis soumis aux mesures spectrales UV- Visible.

Le spectrophotomètre UV-Visible est utilisé pour obtenir les spectres d'absorptions des espèces extraites à différentes concentrations de l'extractant: 0.01, 0.4 et 1M.

L'échantillon liquide est donc versé dans une cuve en quartz qui est introduit et placé dans la chambre de mesure du spectrophotomètre après l'étalonnage de l'appareil UV-Visible avec le même solvant utilisé dans la phase organique.

III-2. RESULTATS ET DISCUSSION

III-2-1. Principe de la spectroscopie d'absorption UV-Visible

Une expérience d'absorption consiste à faire passer un faisceau de lumière à travers un échantillon et à mesurer la quantité de lumière transmise. La transmittance T caractérise le ratio de l'intensité de la lumière transmise I sur l'intensité de la lumière incidente I_0 :

$$T = I / I_0 \quad (\text{III-1})$$

Pour des intensités incidentes I_0 faibles, telles que celles qui sont employées dans la pratique, il est généralement admis que la transmittance est indépendante de I_0 , ce qui revient à dire que l'intensité de la lumière transmise est directement proportionnelle à celle de la lumière incidente. Une mesure plus pratique pour quantifier l'absorption de la lumière est l'absorbance A , reliée à la transmittance par la relation suivante:

$$A = -\log_{10} T \quad (\text{III-2})$$

La loi de Beer-Lambert dicte que l'absorbance est proportionnelle à la concentration $[C]$ de l'échantillon absorbant ainsi qu'à la longueur l du parcours optique:

$$A = \varepsilon [C] l \quad (\text{III-3})$$

La constante de proportionnalité ε constitue le meilleur paramètre pour caractériser sans ambiguïté l'intensité d'une transition d'absorption. On lui donne indifféremment le nom de coefficient d'extinction molaire ou d'absorptivité molaire, et ses unités sont le plus couramment $M^{-1}cm^{-1}$.

III-2-2. Etude structurale et spectroscopie électronique

Certains complexes métalliques du cuivre(II) absorbent dans le domaine UV-Visible, c'est le cas du complexe acide caprique-cuivre(II), de couleur bleu, qui présente une bande caractéristique très intense à environ 680 nm.

Les spectres d'absorption UV-Visible des trois échantillons du complexe extrait dans la phase organique à différentes concentrations de l'extractant à 0.01, 0.4 et 1M sont illustrés dans les figures III-1, III-2 et III-3:

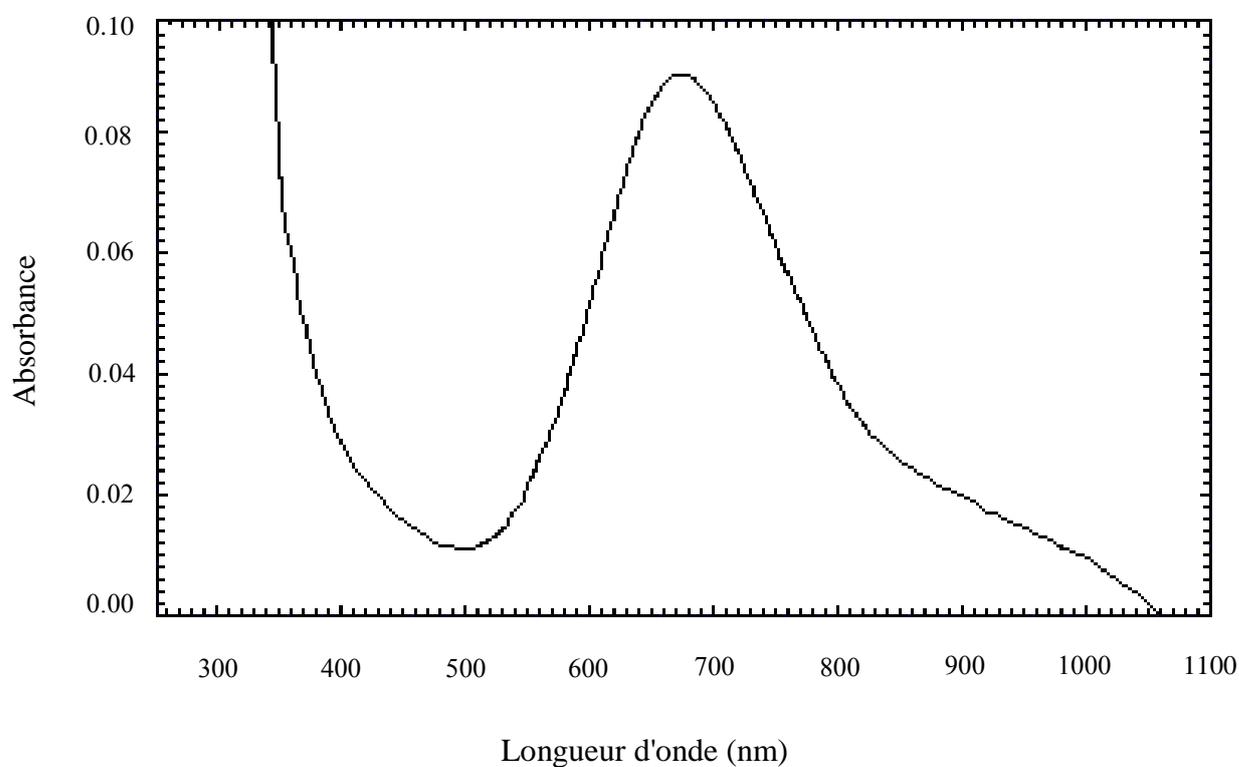


Figure III-1: Spectre d'absorption UV-Visible du complexe extrait à 0.01M d'acide caprique.

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.57 \times 10^{-3} \text{M}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{M}.$$

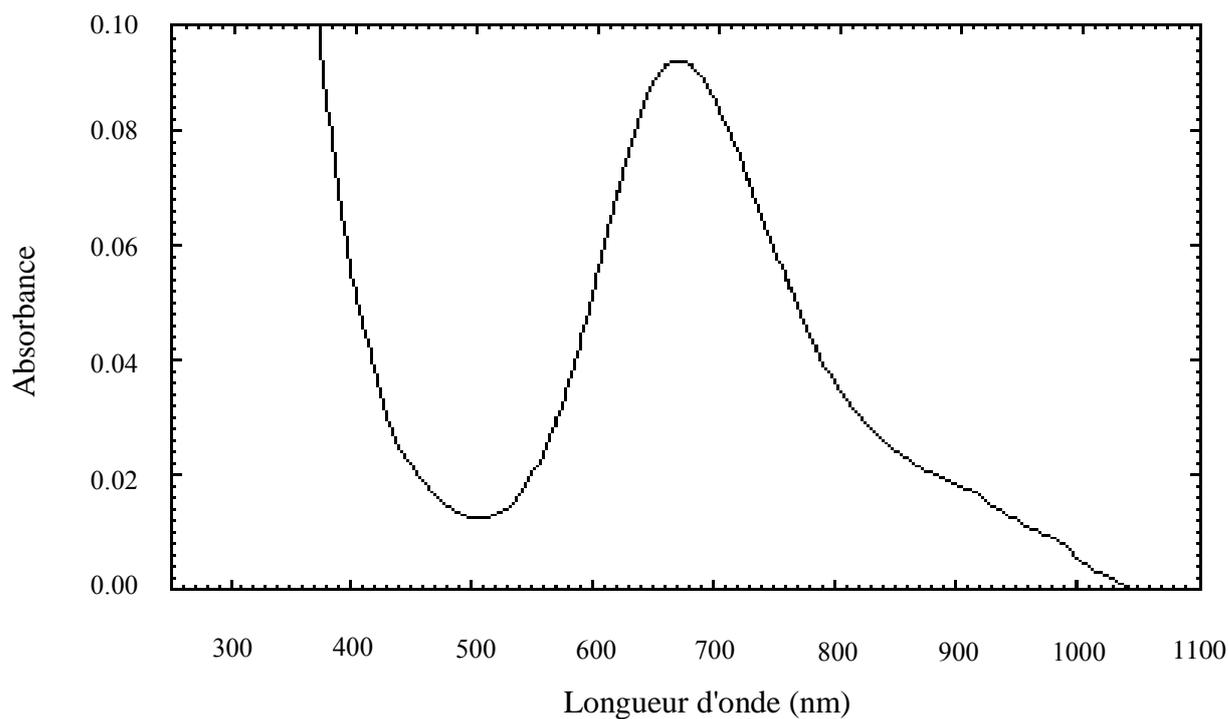


Figure III-2: Spectre d'absorption UV-Visible du complexe extrait à 0.4M d'acide caprique.

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.57 \times 10^{-3} \text{M}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{M}.$$

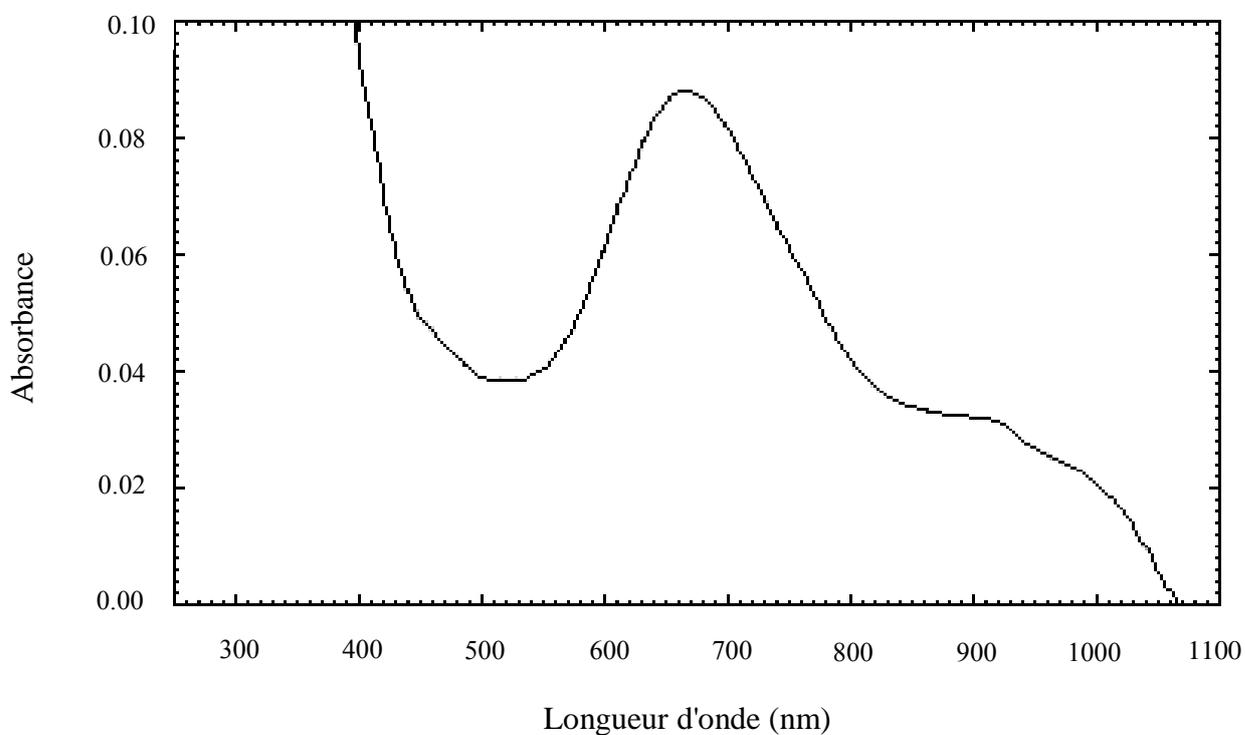


Figure III-3: Spectre d'absorption UV-Visible du complexe extrait à 1M d'acide caprique.

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.57 \times 10^{-3} \text{M}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{M}.$$

Les spectres d'absorption UV-Visible de la phase organique contenant les espèces extraites du cuivre(II) ont montré la présence d'une bande à environ 680 nm, cette bande est attribuée à l'existence d'interaction entre le cuivre(II) et le ligand.

La bande principale à 680 nm, prouve sans aucun doute, que la phase organique contient des espèces octaédriques.

Ces résultats spectroscopiques sont en accord avec plusieurs études et investigations qui ont été faites par plusieurs auteurs, dont on cite:

Yamada et coll. [95] ont trouvé dans la région visible du spectre de lipoate du cuivre(II) dans le benzène ressemble celui de caprate du cuivre(II) qui indique l'existence d'une interaction métal-ligand à 680 nm. Dans la région UV, les spectres de lipoate et de caprate du cuivre(II) dans le benzène diffèrent l'un de l'autre, à cause de la différence des spectres entre l'acide lipoïque et caprique.

Jaycock et coll. [26] ont aussi trouvé cette bande caractéristique, où les spectres visible des carboxylates du cuivre(II) dans l'heptane présentent une bande à environ 680 nm. Cette dernière apparaît à être dû à l'interaction métal-ligand.

Avec Bartecki et coll. [30]. Ils ont utilisé plusieurs solvants avec l'acide caprique. Le complexe présente une bande caractéristique qui apparaît à 675 nm avec le chloroforme, et 680 nm avec le benzène, le tétrachlorure de carbone, le trichloroéthylène et le cyclohexane.

Il est évident que les caprates du cuivre(II) monomériques sont dimérisés avec l'augmentation de la concentration du cuivre(II) et l'augmentation de la concentration d'acide caprique dans le chloroforme, où l'espèce extraite principale est $(\text{CuL}_2\text{HL})_2$. Celle-ci est en accord avec Yamada et coll. [83] qui ont montré la transformation des complexes monomériques vers les complexes dimériques par l'augmentation de la concentration du cuivre(II) et de l'acide caprique dans l'octanol-1.

Afin de confirmer l'hypothèse de transformation des complexes extraits du cuivre(II) dans notre travail de la forme monomérique vers la forme dimérique, nous avons réalisé ce spectre électronique dans le domaine de l'UV-Visible, comme le montre la figure III-4.

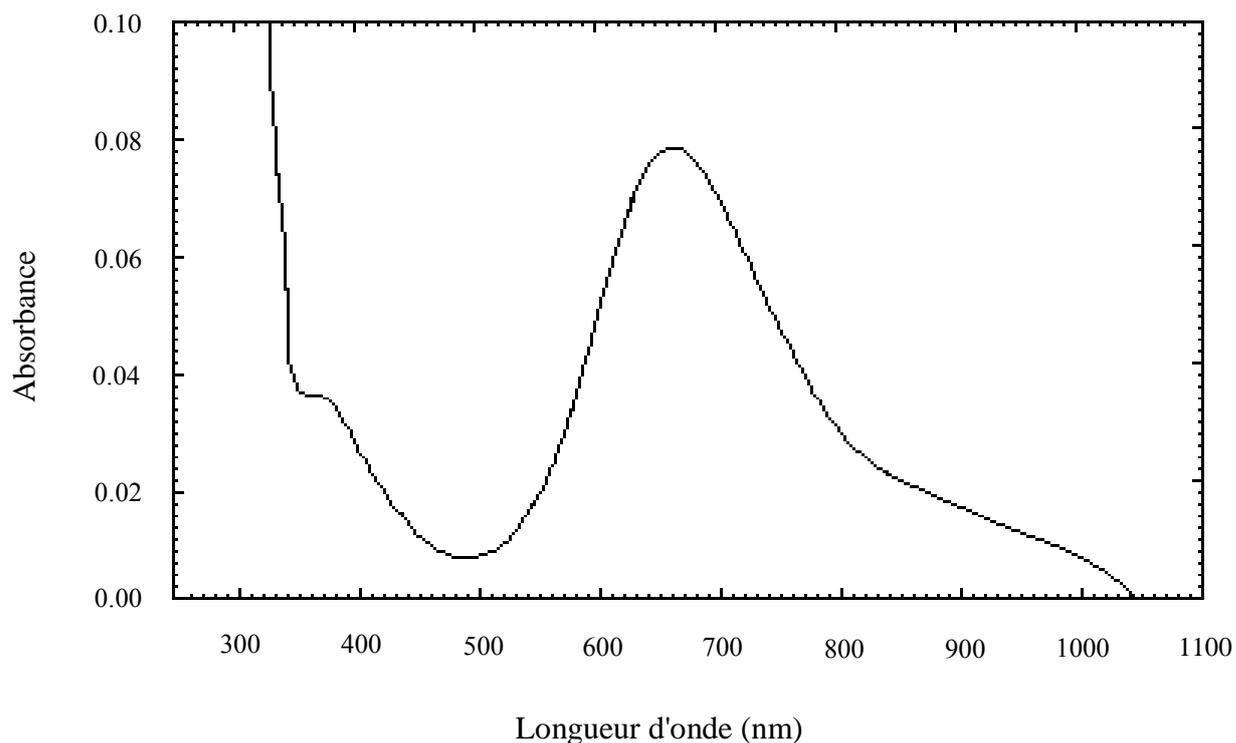


Figure III-4: Spectre d'absorption UV-Visible du complexe extrait à 1M d'acide caprique.

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.57 \times 10^{-1} \text{M}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{M}.$$

Le spectre représenté dans la figure (III-4) montre deux bandes à environ 680nm et 375 nm, la dernière bande apparaissant comme un épaulement sur l'UV, elle est basse par rapport à l'autre. Ces deux bandes sont en accord avec ceux trouvés par Jaycock et coll. [26], qui attribuent la bande à 680 nm à être dû à l'interaction métal-ligand, mais la nature de la bande 375 nm n'a pas été complètement justifiée. Dans certaines études, elle est considérée comme la bande caractéristique de la liaison cuivre-cuivre de la forme dimérique du complexe extrait du cuivre(II). Ceci indique que le complexe de caprate du cuivre(II) dans le chloroforme est principalement dimérique.

Une bande semblable a été rapportée dans tous les carboxylates du cuivre(II) qui ont des moments magnétiques subnormaux et qui sont considérés comme dimère dans les solvants organiques apolaires [26].

Yamada et coll. [83] ont trouvé que l'absorption à 368 nm augmente linéairement avec la concentration de caprate du cuivre(II) dimérique dans l'octanol-1. Cette bande peut correspondre à la bande 375 nm dans les solvants non polaires qui est dû à l'interaction cuivre-cuivre. Le déplacement hypochrome peut être considéré comme le résultat de l'effet de solvant.

Les spectres d'absorption UV-Visible des deux échantillons du complexe extrait dans la phase organique à 1M d'acide caprique, à deux concentrations différentes du cuivre(II), sont représentés dans la figure III-5:

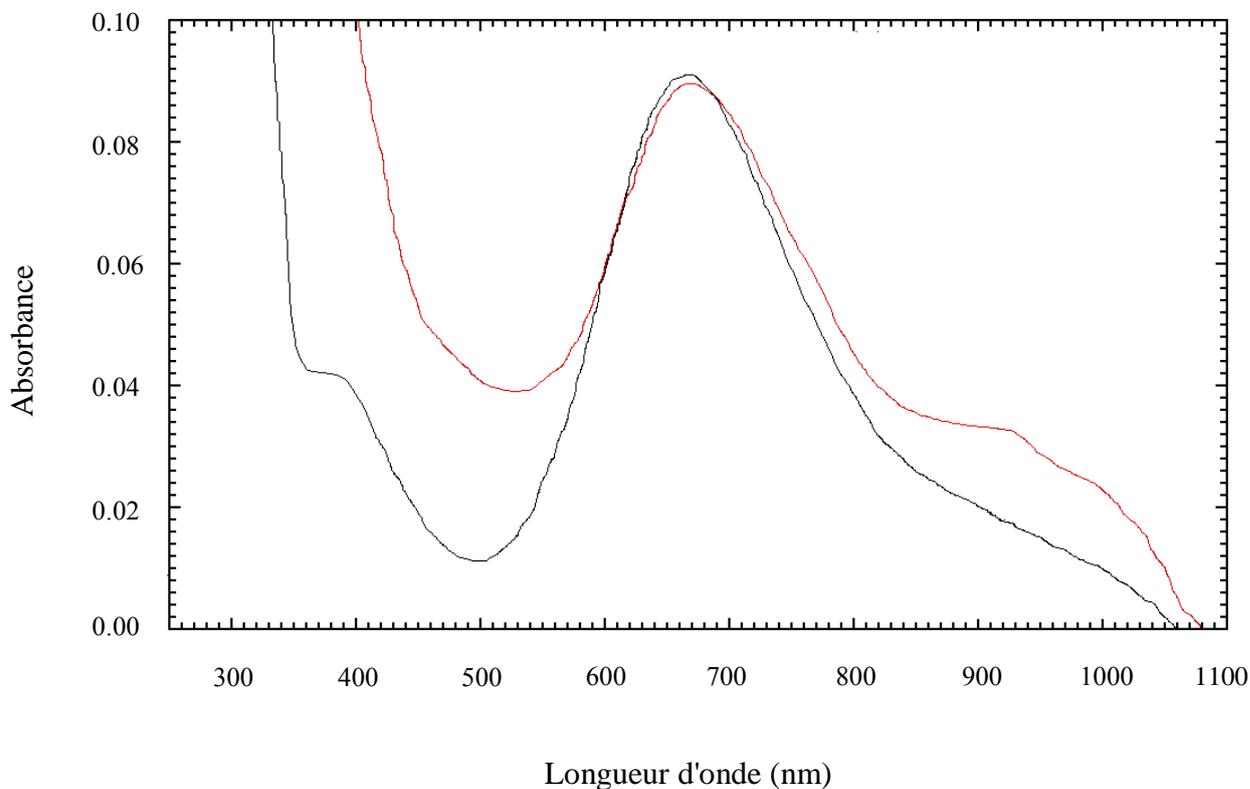


Figure III-5: Comparaison des deux spectres d'absorption UV-Visible des complexes extraits à 1M d'acide caprique. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33\text{M}$.

— [Cu²⁺] = 1.57×10^{-3} M.

— [Cu²⁺] = 1.57×10^{-1} M.

Dans les conditions de travail, lorsque la concentration de l'extractant a été prise à 1M et le cuivre(II) à une concentration de $1.57 \times 10^{-3}\text{M}$. Un mode de liaison octaédrique du complexe du cuivre(II) dans le chloroforme a été prouvé par la bande 680 nm (voir figure III-5). D'autre part on a pas pu détecter la bande d'absorption à 375 nm qui est un signe de l'interaction cuivre-cuivre dans le complexe extrait. Ceci est dû à la faible concentration des espèces extraites existant dans la phase organique. Lorsqu'on augmente la concentration du cuivre(II) à $1.57 \times 10^{-1}\text{M}$, presque 100 fois de la concentration utilisée précédemment, dans ce cas cette bande caractéristique apparait clairement dans le domaine UV.

Rappelons que la bibliographie rapporte dans des conditions proches de notre travail, que seules les espèces dimériques sont présentes dans la phase organique.

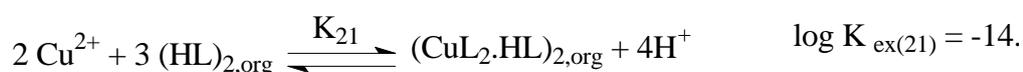
Enfin, lorsque la concentration en extractant est de 0.01M, les spectres UV-Visible de la phase organique n'a pas montré l'existence de l'épaule à 375 nm caractéristique de l'interaction cuivre-cuivre. En tenant compte de l'étude réalisé dans le chapitre précédent, où on considérons la présence uniquement de la forme monomérique des espèces extraites, et par manque de références bibliographiques dans les faible concentrations en extractant. On peut dire que l'hypothèse de dimérisation des complexes dans les conditions de très faibles concentrations en cuivre et en acide caprique est écartée.

***Conclusion générale
et perspectives***

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique en milieu sulfate dans le chloroforme à 25°C.

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$ et $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$.

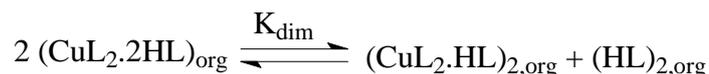
Les équilibres d'extraction peuvent être décrits comme suit:



La stœchiométrie du complexe extrait dépend de la concentration de cet extractant dans la phase organique.

- Aux plus faibles concentrations en acide caprique (0.005-0.08M), le complexe monomérique extrait est $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$.

- Pour une concentration de 0.2M en acide caprique, les complexes extraits sont $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$ et $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$, c'est-à-dire un mélange de monomère et de dimère de caprate du cuivre(II). L'équilibre de dimérisation est le suivant:



- Pour des concentrations élevées en acide caprique (0.4-2M), le complexe dimérique extrait est $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$, où les caprates du cuivre(II) monomériques sont dimérisés avec l'augmentation de la concentration d'acide caprique.

L'étude par la spectroscopie UV-Visible a montré que les complexes organométalliques extraits monomériques et dimériques existent sous une seule forme octaédrique, qui a été prouvée par la bande 680 nm et qui explique aussi l'interaction entre le ligand et le cuivre.

Les résultats obtenus permettent par ailleurs de dégager des nouvelles perspectives visant l'étude de l'extraction des métaux divalent, trivalent et tétravalent de transition dans différents solvants organiques, et l'étude des complexes extraits par des techniques spectroscopiques comme l'UV-Visible, l'infrarouge, la résonance magnétique nucléaire, la spectroscopie de masse, pourrait faire l'objet d'un travail ultérieurs plus approfondi.

Références bibliographiques

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

- [27] K. Inoue, H. Amano, Y. Yayama, I. Nakamori, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 13, 281(1980).
- [28] R. M. Diaz, A. M. Fernandez, J. Xiberta, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 36, 273 (1986).
- [29] I. Kojima, M. Uchida, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1333 (1970).
- [30] A. Bartecki, W. Apostoluk, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 109 (1978).
- [31] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Sasane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2591 (1970).
- [32] F. Adjel, D. Barkat, *J. Coord. Chem.*, 64, 574 (2011).
- [33] H. Yamada, K. Yajima, H. Wada, *Analytical Sciences*, 11, 715 (1995).
- [34] J. Shibata, S. Nishimura, *Analytical Sciences*, 20, 111 (1979).
- [35] F.J. Alguacil, A. Cobo, *Hydrometallurgy*, 48, 291 (1998).
- [36] S. Przeszlakowski, H. Wydra, *Hydrometallurgy*, 8, 49 (1982).
- [37] Y. Binghua, Y. Nagaosa, M. Satake, A. Nomura, K. Horita, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 14, 849 (1996).
- [38] G. P. Giganov, V. F. Travkin, A. A. Pushkov, V. V. Yakshin, V. V. Kravchenko, S. B. Kotukhov, V. P. Lanin, M. V. Loseva, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.*, 3, 228 (1988).
- [39] J. S. Preston, *Hydrometallurgy*, 9, 115 (1982).
- [40] F. Ghebghoub, D. Barkat, *J. Coord. Chem.*, 62, 1449 (2009).
- [41] B. K. Tait, *Hydrometallurgy*, 32, 365 (1993).
- [42] K. C. Sole, B. J. Hiskkey, *Hydrometallurgy*, 30, 345 (1992).
- [43] W. A. Rickelton, R. J. Boyle, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 8, 783 (1990).
- [44] H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 29,143 (1985).
- [45] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond." Freeman, San Francisco (1960).
- [46] M. Tanaka, N. Nakasuka, H. Yamada, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2759 (1970).
- [47] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Goto, in "Solvent Extraction Ion Chemistry" (D.Dyrssen et al., eds.), p. 154, North-Holland publ., Amsterdam (1967).
- [48] N. Nakasuka, M. Nakai, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3667 (1970).
- [49] H. Yamada, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 3307 (1973).
- [50] A. I. Mikhailichenko, A. M. Rozen, *Zh. Neorg. Khim.*, 12, 1628 (1967).
- [51] A. M. Rozen, A. I. Mikhailichenko, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, 168, 828 (1966).
- [52] N. Nakasuka, Y. Mitsuoka, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 431 (1974).
- [53] A. I. Mikhailichenko, M. A. Klimenko, V. B. Bulgakova, *Zh. Neorg. Khim.*, 17, 765 (1972).

- [54] A. I. Mikhailichenko, M. A. Klimenko, T. V. Fedulova, *Zh. Neorg. Khim.*, 19, 3344 (1974).
- [55] R. A. Alekperov, S. S. Geibatova, N. N. Makov, *Zh. Neorg. Khim.*, 14, 542 (1969).
- [56] N. Kodama, H. Yamada, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 2063 (1976).
- [57] M. Tanaka, N. Nakasuka, H. Yamada, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2791 (1970).
- [58] H. Yamada, S. Imai, E. Takeuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 1401 (1983).
- [59] G. K. Schweitzer, M. M. Anderson, *Anal. Chim. Acta.*, 41, 23 (1968).
- [60] G. K. Schweitzer, R. H. Stevens, *Anal. Chim. Acta.*, 45, 192 (1969).
- [61] A. M. Andrianov, V.E. Poladyan, *Zh. Anal. Khim.*, 31, 2391 (1976).
- [62] T. Mikami, S. Takai, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 4283 (1971).
- [63] J. H. Miller, J. E. Powell, H. R. Burkholder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1575 (1978).
- [64] N. A. Danilov, G. V. Korpusov, Y. S. Kr'lov, K. V. Puzitskii, Y. T. Eidus, *Zh. Neorg. Khim.*, 19, 194 (1974).
- [65] H. Yamada, K. Tanaka, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 2016 (1975).
- [66] L. L. Galkina, S.A. Strel'tsova, *Zh. Anal. Khim.*, 25, 889 (1970).
- [67] R. Pietsch, H. Sinic, *Anal. Chim. Acta.*, 49, 51 (1970).
- [68] R. Pietsch, *Anal. Chim. Acta.*, 53, 287 (1971).
- [69] R. Pietsch, H. Sinic, *Mikrochim. Acta.*, 1968, 1287 (1968).
- [70] G. Khoehly, C. Madik, R. Berger, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.*, 1971, 768 (1971).
- [71] N. Nakasuka, A. Onishi, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1598 (1978).
- [72] A. Bartecki, W. Apostoluk, J. Mager, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1461 (1979).
- [73] A. I. Gorbanev, Z. N. Tsvetkova, N. L. Sobol', R. V. Kalm'kova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.*, 1975, 47 (1975).
- [74] A. I. Khol'kin, L. M. Gindin, K. S. Luboshnikova, P. Mühl, K. Gloe, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 1976, 82 (1976).
- [75] S. Kopach, Y. Shantulya, Y. kalem'kevich, T. Pardelya, *Zh. Neorg. Khim.*, 26, 1625 (1981).
- [76] W. J. Haffenden, G. J. Lawson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1133 (1967).
- [77] K. Inoue, H. Amano, I. Nakamori, *Hydrometallurgy*, 8, 309 (1982).
- [78] M. Tanaka, T. Niinomi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 431 (1965).
- [79] H. Yamada, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1501 (1976).
- [80] A. Bold, L. Bilugescu, *Rev. Roum. Chim.*, 23, 1631 (1978).
- [81] H. Yamada, R. Kitazaki, I. Kakimi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 3302 (1983).
- [82] H. Yamada, K. Takahashi, Y. Fujii, M. Mizuta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2847 (1984).

-
- [83] H. Yamada, S. Suzuki, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1873 (1981).
- [84] H. Moriya, T. Sekine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 1178 (1973).
- [85] J. M. Singh, S. K. Gogia, S. N. Tandon, *Indian J. Chem. Sect.*, 21, 333 (1982).
- [86] R. A. Alekperov, N.N. Makov, *Zh. Anal. Khim.*, 23, 460 (1968).
- [87] K. Hirose, N. Matsumoto, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 2261 (1977).
- [88] K. Hirose, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1153 (1978).
- [89] I. N. Plaksin, V. S. Strizhko, Y. S. Fedotov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.*, 171, 1348 (1966).
- [90] L. M. Gindin, L. Y. Savkina, A. I. Khol'kin, Z. A. Grankina, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 1971, 73 (1971).
- [91] Z. Brzozka, C. Rozycki, *Chem. Anal.*, 28, 757 (1983).
- [92] I. Kojima, J. Fukuta, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1815 (1969).
- [93] T. Sato, T. Nakamura, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3721 (1972).
- [94] Y. Fujii, N. Nakasuka, M. Tanaka, H. Yamada, M. Misuta, *Inorg. Chem.*, 28, 3600 (1989).
- [95] H. Yamada, T. Okuda, Y. Fujii, M. Misuta, M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 3855 (1986).

**Titre: Extraction et étude de la structure des complexes du cuivre(II)
avec l'acide caprique**

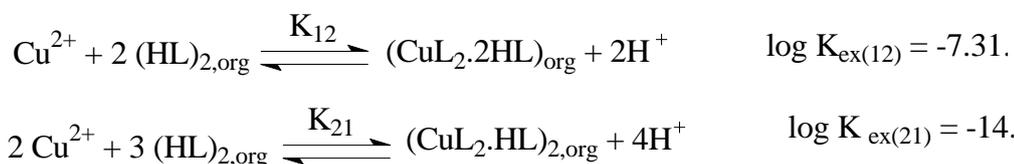
Résumé:

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide caprique (acide décanoïque) à différentes concentrations de 0.005 à 2M dans le chloroforme à 25°C.

La stœchiométrie et la structure des complexes extraits ont été déterminées par la méthode des pentes et par la spectroscopie UV-Visible. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type:

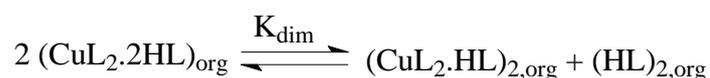
- $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$: de structure monomérique et de géométrie octaédrique.
- $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$: de structure dimérique et de géométrie octaédrique.

Les équilibres d'extraction pour les deux types de complexes sont les suivants:



- A faibles concentrations en acide caprique (0.005-0.08M), le complexe monomérique extrait est $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$.

- Lorsque la concentration de l'acide caprique est de 0.2M, les deux formes monomériques et dimériques du complexe sont en équilibre dans la phase organique selon l'équilibre suivant:



- A fortes concentrations en acide caprique (0.4-2M), le complexe dimérique extrait est $(\text{CuL}_2 \cdot \text{HL})_2$.

Mots clés: Stœchiométrie, complexe, Cu(II), acide caprique.