

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

EXTRACTION SYNERGIQUE DU NICKEL(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN PRESENCE DE 1-OCTANOL

Présenté par :

GHIABA Mostafa

Devant le jury composé de :

Président : M^{me}. Aidi .A

Examinatrice : M^{me}. Almi .S

Encadreuse : M^{me}. Adjal Fatima Univ. Biskra

Remerciements

Je tiens à présenter mes remerciements au plan, à mon Dieu qui m'accompagne et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

J'aimerais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à mon encadreuse, M^{me}. Adjal Fatima, pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail.

J'adresse mes remerciements à M^{me}. S. Almi qui a accepté de juger ce travail ainsi qu'à M^{me}. A. Aïdi de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Le mémoire se termine, et quelques phrases de remerciements me semblent bien pauvres pour exprimer toute ma gratitude à mes collègues BOUAICHA Mouhamed, Heddar sami et Mhenni fatima : merci pour tout ce que vous m'avez appris, mais surtout pour ses qualités humaines et votre soutien sans faille.

J'exprime mon remerciement vif aux enseignements du département de chimie industrielle.

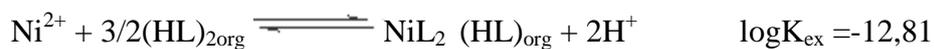
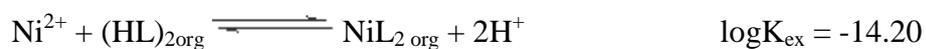
Que toutes les personnes et tous mes amis surtout Jihad, Ghania, Hilmi, Bachir, Khaled, qui m'ont soutenu moralement soient assurés de l'expression de ma reconnaissance.

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

RESUME

Ce travail porte sur l'extraction synergique du nickel(II), en milieu sulfate par l'acide caprique en présence de 1-Octanol dans le chloroforme.

On absence du 1-octanol, les complexes de nickel(II) extraits dans la phase organique ont pour stœchiométries NiL_2 et NiL_2HL conformément aux équilibres d'extraction suivants :



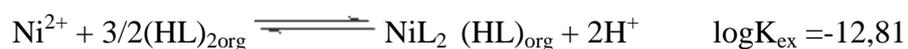
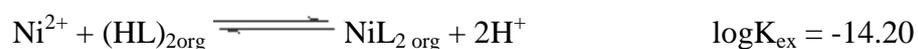
Pour une concentration de 6M de l'agent synergique 1-octanol une synergie positive est observée. Tandis que, la diminution de la concentration de 1-octanol dans la phase organique résulte une diminution de l'extraction.

Mots clés : Extraction liquide-liquide, synergisme, Acide caprique, 1-octanol, Nickel(II).

ABSTRACT

In the present work, the synergistic extraction of nickel (II) from sulfate media with capric acid in the presence of synergistic agents 1-octanol into chloroform at 25 °C, has been carried out.

In the absence of synergistic agent, the extracted species for nickel (II), in the organic phase have been found to be NiL_2 and NiL_2HL , and their extraction equilibrium can be formulated as:



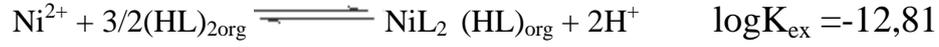
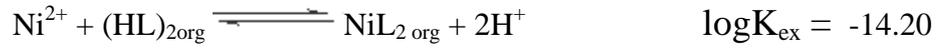
The presence of the synergistic agent 1-octanol in the organic phase at higher concentration of 6M showed a synergistic effect. Whereas decreasing the concentration of de 1-octanol in the organic phase results a decrease of the extraction.

Keywords: Liquid-liquid extraction, synergism, capric acid, 1-octanol, Nickel (II).

ملخص

يتركز هذا العمل على دراسة الاستخلاص التداؤبي لمعدن النيكل بطريقة سائل- سائل من وسط كبريتي بواسطة حمض الديكانويك في وجود 1-اكتانول، وذلك في درجة حرارة ثابتة 25 م°.

في غياب عنصر التآزر، وجد ان المركبات المستخلصة في الطبقة العضوية هي NiL_2 و NiL_2HL ، و التفاعلات الحادثة في عملية الاستخلاص تكتب على الشكل التالي:



في حالة وجود عنصر التآزر الاوكتانول في الوسط وبأعلى تركيز 6M وجد ان هناك اثر تداؤبي ايجابي. في حين نقص تراكيز الاكتانول أدى الى انخفاض في عملية الاستخلاص.

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل – سائل، التآزر، حمض الديكانويك 1-اكتانول ، النيكل.

SOMMAIRE

Résumé.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Introduction générale..... 1

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉ SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

DES MÉTAUX

I.1	Généralité sur l'extraction liquide-liquide des métaux.....	2
I.2	Principe de l'extraction liquide-liquide	2
I.3	Paramètres de l'extraction.....	3
	I.3.1 Expression du partage.....	3
	I.3.2 Efficacité de l'extraction.....	5
	I.3.3 Facteur de séparation.....	5
I.4	Les types d'extraction liquide-liquide.....	5
	I.4.1 Extraction par échange des cations.....	6
	I.4.2 Extraction par chélation.....	6
	I.4.3 Extraction par échange d'anion.....	7
	I.4.4 Extraction par solvatation.....	7
I.5	Les diluants et leur rôle.....	8
I.6	Phénomène de synergie et antagonisme.....	10
	I.6.1 Définition.....	10
	I.6.2 Systèmes synergique.....	10
I.7	Problèmes avec l'extraction liquide-liquide.....	12
I.8	Paramètres influençant l'extraction.....	12
I.9	Application industrielles.....	12

CHAPITRE II : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE AVEC LES ACIDES CARBOXYLIQUE

II.1	Introduction.....	13
II.2	Partition d'un acide carboxylique entre les phases aqueuses et organiques...	14

II.3	Extraction d'ion métallique avec acides carboxyliques.....	17
II.3.1	Traitement d'équilibre.....	17
II.3.2	Extraction d'ion métal.....	22
II.3.2.1	Métaux alcalin.....	22
II.3.2.2	Métaux d'alcalin terreau.....	28
II.3.2.3	Aluminium, gallium indium et thallium.....	28
II.3.2.4	Germanium, étain et plomb.....	29
II.3.2.5	Scandium, yttrium et lanthanides.....	29
II.3.2.6	Actinides.....	30
II.3.2.7	Métaux de transition.....	30
a.	Fer.....	31
b.	Cobalt et nickel.....	31
c.	Cuivre.....	31
d.	Zinc, cadmium et mercure.....	33
 CHAPITRE III : EXTRACTION SYNERGIQUE DU NICKEL(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN PRESENCE DE 1-OCTANOL		
III.1.	PARTIE EXPERIMENTALE.....	34
III.1.1.	Les produits chimiques.....	34
III.1.2.	Technique et appareillages.....	34
III. 1. 3.	Mode opératoire.....	34
III. 2.	DISCUSSION DES RESULTATS.....	36
III. 2. 1.	Traitement général d'équilibre d'extraction de métaux divalents par l'acide caprique.....	36
III. 2. 2.	Extraction du nickel(II) par l'acide caprique seul.....	37
III. 2. 2. 1.	Effet du Ph.....	37
III. 2. 2. 2.	Détermination de degré de polymérisation du complexe.....	38
III. 2. 2. 3.	Effet de la concentration de l'extractant.....	39
III. 2. 3.	Extraction synergique de Nickel(II) par l'acide caprique en présence de 1-OCTANOL.....	45
	Conclusion générale.....	48
	Référence bibliographie.....	49

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE II

Figure (II.1) : Les courbe de logD en fonction $-\log [H^+]$ pour l'extraction d'ion le décanoïque dans benzène.....	19
Figure (II.2): Courbes de $\log C_{M,O}$ en fonction de $(\log[M^+]-n \log[H^+])$ pour l'extraction d'ion métal avec l'acide décanoïque dans le benzène.....	20

CHAPITRE III

Figure (III.1): Montage de la procédure de l'extraction.....	35
Figure (III.2): Effet de pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique seul en milieu sulfate (0.33M) dans le chloroforme.....	38
Figure (III.3): détermination de degré de polymérisation du complexe extrait de nickel dans le chloroforme en milieu sulfate.....	39
Figure (III.4): Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du nickel en milieu sulfate 0.33M dans le chloroforme.....	40
Figure (III.5): Effet de la concentration d'acide caprique sur la constante d'équilibre d'extraction du nickel en milieu sulfate ($[Na_2SO_4] = 0.33M$) dans le chloroforme.....	41
Figure (III.6): Spectre électronique visible de la phase organique lors de l'extraction du Ni(II) par l'acide caprique seule (0.02M) en milieu sulfate ($[Na_2SO_4]=0.33M$).....	43
Figure (III.7): Structure du complexe NiL_2	44
Figure (III.8): Structure possible du complexe NiL_2HL	44
Figure (III.9) : Influence du pH sur l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate de sodium : $[Na_2SO_4] = 1,0 M$, $[HL] = 0,02 M$, $[NiSO_4.6H_2O] = 400 ppm$	46
Figure (III.10) : Effet de la concentration de 1-octanol sur l'extraction de nickel(II)	

par le mélange acide caprique 0.02M- 1-octanol en milieu sulfate.....	47
Figure (III.11): Spectre électronique de la phase organique lors de l'extraction du nickel (II) par l'acide caprique en présence de 1-Octanol.....	47

LISTE DES TABLEAUX

LES TABLEAUX DU CHAPITRE I

Tableau (I.1) : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide.....	9
---	---

LES TABLEAUX DU CHAPITRE II

Tableau (II.1) : Constantes de partage et dimérisation d'acides carboxyliques à 26°C [27-31].....	16
Tableau (II.2) : Extraction d'ion de métal avec des acides carboxylates.....	22

LES TABLEAUX DU CHAPITRE III

Tableau (III.1) : Valeurs des constantes d'extraction ($\text{Log } K_{\text{ex}}$) des complexes nickel formés avec l'acide caprique.....	42
---	----

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'extraction liquide-liquide est une Operation qui permet la séparation et la purification d'une ou plusieurs espèces chimiques. Elle est basée dans un premier temps sur le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase organique non miscible.

Un développement très important dans l'extraction liquide-liquide s'est opéré dans l'industrie nucléaire. Ce procédé est utilisé pour le retraitement des combustibles nucléaires pour la séparation et la récupération de l'uranium et du plutonium des produits de fission.

L'extraction liquide-liquide s'est élargie par la suite à la séparation et la récupération d'éléments métalliques non radioactifs.

De plus, en chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant du point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualité (industries alimentaires et pharmaceutiques, récupération des polluants dans des effluents d'usine).

L'effet de synergie dans les extractions liquide-liquide possède une grande importance et a été largement évoqué dans la littérature.

Le travail réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale se divise en trois chapitres dont le premier concerne des généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

Le deuxième chapitre on a présenté des rappels bibliographiques concernant les différents extractants acides carboxyliques utilisés, en particulier l'acide caprique.

Le troisième chapitre est enfin consacré à l'étude de l'extraction du nickel (II) par l'acide caprique en absence et en présence de 1-octanol.

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

CHAPITRE I

Généralité sur l'extraction liquide-liquide des métaux

I.1 Généralité sur l'extraction liquide-liquide des métaux

Permet les méthodes par extraction les plus utilisées en analyse immédiate est le procédé d'extraction liquide-liquide ou l'extraction par solvant. Il permet de réaliser le transfert d'un (ou plusieurs) soluté métallique initialement contenu dans une phase liquide, vers une phase non miscible au premier milieu.

- Une phase aqueuse de cations métalliques, qui selon sa nature et sa composition, peuvent exister sous forme d'ion libres ou des complexes chargés ou neutres.
- Une phase organique appelée solvant, constituée d'un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant organique.

L'extractant est une molécule organique possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique (les espèces métalliques) des complexes lipophiles organo-soluble.

Pour réaliser cette extraction liquide, trois opérations, doivent être effectuées :

- Le mélange intime des deux phases par brassage (agitation).
- La séparation des deux phases par décantation.
- Le passage du substrat de la phase aqueuse vers la phase organique est appelé extraction. L'opération inverse s'appelle dés extraction.

Des différences très faibles dans les propriétés de deux substrats peuvent se traduire par un écart important sur leurs extractions respectives quand les réactifs et les conditions opératoires sont bien choisis [1].

I.2 Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide, encore appelée extraction par solvant, consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles, l'une étant en général une solution aqueuse et l'autre une solution organique contenant un, plusieurs ou pas d'extractant (E) et un diluant. Chaque soluté (M) à extraire se partage entre les deux phases [3]. L'extractant réagit avec le soluté par l'intermédiaire des groupements fonctionnels adéquats [4].

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

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

écrire :

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

μ : Potentiel chimique

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

$$u_{org} = u^{\circ}_{org} + RT \ln a_{org} \quad (I.2)$$

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

a : activité chimique.

T : température en C

R : constant des gaz parfait.

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

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

K : constante de partition.

I.3 Paramètre de l'extraction

I.3.1 Expression du partage

Généralement, une solution peut contenir plusieurs soluté .la présence de chacun d'entrée peut influencer sur 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 une simple différence de solubilité entre deux solvants (l'eau et un solvant organique par exemple) selon :



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par constante de distribution de l'espèce M entre deux phases :

$$K = \frac{a_{Morg}}{a_M} \quad (I.5)$$

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

$$a_{saq} = \frac{c_{saq} \cdot \gamma_{saq}}{c_0} \quad (I.6)$$

Avec :

γ_{saq} : Coefficient d'activité de M.

c_{saq} : concentration molaire de l'espèce M.

c_0 : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.l⁻¹

L'expression (4) devient alors :

$$K = \frac{c_{sorg} \cdot \gamma_{sorg}}{c_{saq} \cdot \gamma_{saq}} \quad (I.7)$$

Le coefficient de distribution D également appelé coefficient de partage est défini par la relation suivant :

$$D = \frac{c_{sorg}}{c_{saq}} \quad (I.8)$$

Si D est mesuré dans les conditions d'équilibre, K peut alors s'écrire :

$$K = D \frac{\gamma_{sorg}}{\gamma_{saq}} \quad (I.9)$$

Dans le cas des solutions diluées, le facteur d'activité tend vers 1 d'où :

$$1 \approx \frac{\gamma_{sorg}}{\gamma_{saq}} \quad (I.10)$$

Alors l'activité est égale à la concentration d'où :

$$K = D \quad (I.11)$$

Cette relation qui relie une constante thermodynamique K à un coefficient analytique D n'est valable que si le système ne contient qu'un seul soluté.

I.3.2 Efficacité de l'extraction

L'expression de la fraction molaire f de soluté extrait dans la phase organique est exprimée par :

$$f = \frac{c_{sorg}v_{org}}{c_{sorg}v_{org} + c_{saq}v_{aq}} \quad (\text{I.12})$$

Où v_{aq} et v_{org} sont respectivement les volumes de la phase aqueuse et la phase organique.

Le pourcentage d'extraction $E\% = f \times 100$ est également un paramètre souvent utilisé.

L'introduction du coefficient de distribution dans cette expression permet d'écrire :

$$E\% = \frac{D}{D + \frac{v_{aq}}{v_{org}}} \times 100 \quad (\text{I.13})$$

Dans le cas où $v_{aq} = v_{org}$ la relation devient :

$$E\% = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (\text{I.14})$$

I.3.3 Facteur de séparation (α)

Lors de l'extraction de deux solutés S_1 et S_2 , le facteur de séparation $\alpha_{1/2}$ est défini par :

$$\alpha_{1/2} = \frac{D_1}{D_2} \quad (\text{I.15})$$

Ce facteur traduit le comportement du système à séparer les deux solutés. La sélectivité est importante lorsque le facteur de séparation est très différent de 1.

I.4 Les types d'extraction liquide-liquide

Dans un processus d'extraction le transfert d'un soluté ionique d'une phase à l'autre est effectué par l'intermédiaire d'une réaction chimique entre le soluté et l'extractant. Selon la nature chimique des extractions et de la réaction chimique, il existe quatre types d'extraction :

- L'extraction par échange de cation,
- L'extraction par chélation,
- L'extraction par échange d'anions,
- L'extraction par solvatation,

I.4.1 Extraction par échange des cations

Cette extraction est réalisée au moyen d'extractants qui sont des acides organiques lipophiles caractérisée par un groupement échange de proton (-COOH, -SO₃H, =NH₃.-SH ; PO₃H₂, -NH₂,). L'extraction d'un cation métallique M par un extractant acide HL est décrite par l'équilibre suivant



Avec :

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{org} \cdot [H^+]_{aq}^m}{[M^{m+}]_{aq} \cdot [H]_{org}^m} \quad (I.16)$$

D ou :

$$\log D = \log k_{ex} + m \log [ML_m]_{org} + m pH \quad (I.17)$$

Ces extractions sont sensibles au pH ; un pH élevé favorise l'extraction.

I.4.2 Extraction par chélation

Dans un système d'extraction par chélation, l'extractant agit souvent à la fois comme un échangeur de cation. Il possède un groupement fonctionnel acide faible (-OH ou iSH) et un groupement donneur (atomes d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique. Dans ce cas, l'équilibre d'extraction est décrit comme celui d'une extraction par échange de cations.

I.4.3 Extraction par échange d'anion

Dans certains milieux aqueux, les ions métalliques peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques.



L'extraction d'anions métallique est associée à des cations organiques [ammonium (R_4N^+), arsonium (R_4As^+), phosphonium (R_4P^+) ...] accompagnés par un anion minéral X. L'équilibre d'extraction correspond dans un échange d'anion qui doit satisfaire à l'électroneutralité des phases :



Avec :

$$k_{ex} = \frac{[B^+_{(n-m)}]_{org} [MA_n^{(n-m)}]_{aq} [X^-]_{aq}^{(n-m)}}{[MA_n^{(n-m)}]_{aq} [B^+X^-]_{org}^{(n-m)}} \quad (I.18)$$

D ou :

$$\log D = k_{ex} + (n - m) \log[B^+X^-]_{org} + (n - m) \log[X^-] \quad (I.19)$$

D'après cette relation, l'augmentation de la concentration du cation organique (B^+ , X^-) et la réduction de la concentration de l'anion X^- en phase aqueuse améliore l'extraction.

I.4.4 Extraction par solvation

L'extractant possède des groupements donneurs (O, N, S, P) sans proton labile. Par l'intermédiaire de ces groupements. L'extractant peut partiellement ou totalement remplacer les molécules d'hydratation du cation et solvater ou complexe.

L'extraction par solvation d'un cation métallique M^{m+} d'un milieu aqueuse contenant l'anion minéral A^- par un extractant L, est décrite par l'équilibre suivant :



Avec :

$$k_{ex} = \frac{[ML_nA_m]_{org}}{[M^{m+}]_{aq} [A^-]_{aq}^m [L]_{org}^n} \quad (I.20)$$

D'où :

$$\log D = \log k_{ex} + m \log[A^-]_{aq} + n \log[L]_{org} \quad (I.21)$$

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

L'extraction sera d'autant plus forte que la concentration en extractant L sera élevée. De même, le fait de charger la phase aqueuse en ion A^- sous forme d'acide ou de sel non extractible, favorise l'extraction. Les extractants les plus usuels sont (TOPO) et le (TBP).

I.5 Les diluants et leur rôle

L'extractant est dissous dans un hydrocarbure de haute inertie chimique, peu inflammable et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de l'extractant à la valeur plus favorable au bon rendement et la sélectivité des exactions.

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

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

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

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

a. Une interaction avec la molécule extractante, ce qui affecte l'activité de l'extractant et change la performance de l'extraction de l'extractant.

b. Une interaction avec le complexe organométallique extrait, ce qui peut changer la composition du complexe par la coordination et/ou substitution du diluant.

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

Tableau (I.1) : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide

	Masse volumique (g.cm ⁻¹)	Constante diélectrique ϵ	Solubilité dans l'eau (g.l ⁻¹ d'eau)
Hydrocarbure:			
n-hexane	0.66	1.9	0.15
n-heptane	0.68	1.9	0.05
Cyclohexane	0.78	2.0	0.1
Benzène	0.89	2.3	1.8
Toluène	0.86	2.4	0.5
Mésitylène	0.86	2.0	0.1
Hydrocarbures substitués			
Dichlorométhane	1.33	9.1	20
Chloroforme	1.50	4.8	10
Tétrachlorure de carbone	1.60	2.2	0.8
Dichlorométhane 1,2	1.26	10.4	9
Nétraméthane	1.14	36	10
Nitrobenzène	/	34.78	/
m-di chlorobenzène	1.28	5.0	0.1
Alcools:			
Hexanol-1	0.82	13.3	7
Octanol-1	0.82	10.34	/
Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
2-Ethyl-1-hexanol	/	4.4	/
Ether:			
Diéthylique	0.72	4.2	7.5
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.5
di(2-chloroethyl)éther	/	21.2	/
Cétones:			
Diéthylecétone	0.8	17	16
Méthylisobutycéto	0.8	13.11	16
Cyclohexanone	0.95	6.02	86

Esters:			
Acétate d'éthyle	0.9	6.02	86
Butyl acétate	/	5.01	/
Tributyl phosphate (TBP)	0.97	8.91	6

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

I.6 Phénomène de synergie et antagonisme

I.6.1 Définition

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide est donnée par M. Taube [4]. La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange de deux extractions. L'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme.

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

$$S = \log \frac{D_{1+2}}{D_1 + D_2}$$

$S > 0$ Synergie positive

$S < 0$ Synergie négative

$S=0$ pas d'effet

D_1 : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 1.

D_2 : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 2.

D_{1+2} : coefficient de distribution obtenue avec le mélange 1+2.

I.6.2 Systèmes synergiques

T.V.Herly [5] établit la classification suivante pour tous les systèmes de synergie par association de deux extractions :

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

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

En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N.Iving [6], permettant de prévoir la synergie :

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

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



(Équilibre d'extraction de M par HL seul)



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

De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique suivant :



I.7 Problèmes avec les extractions liquide-liquide

- Dissolution d'une phase dans l'autre
- Saturation d'un soluté dans une phase
- Réaction d'un soluté avec une phase

Donc ;

- On doit utiliser de faibles concentrations
- On doit maintenir des conditions idéales de pH, etc.

I.8 Paramètres influençant l'extraction

Considérant l'extraction comme une réaction chimique, les paramètres usuels doivent être pris en compte :

- Température du milieu,
- Concentration des différents composants mis en jeu dans la réaction.

Plus spécifiquement, de nombreux autres paramètres influent sur l'extraction :

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

I.9 Application industrielles

L'essor industriel des procédés d'extraction liquide-liquide en chimie minérale a son origine dans les besoins de l'industrie nucléaire en sels de pureté exceptionnelle.

Généralise de cette technique l'hydrométallurgie, favorise par la mise au point d'un complexant spécifique des métaux (chélate).

Actuellement fonctionnent 200 unités industrielles hydrométallurgies, assurant la récupération, la séparation et la purification de très nombreux métaux.

En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaires et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine).

I.10 Conclusion

En conclusion, l'extraction par solvant présente de nombreux avantages qui rendent son utilisation très générale.

C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à de très nombreuses substances.

En outre, ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement de quantités importantes de substances que pour celui de traces infimes.

La séparation désirée peut, de plus, être rendue plus sélective en ajustant un certain nombre de paramètres chimiques tels que le solvant d'extraction, le pH ou en favorisant la formation de chélates, de paires d'ions, etc.

CHAPITRE II
Rappels bibliographiques sur
l'extraction liquide-liquide
avec les acides carboxyliques

II.1 Introduction

Les acides Carboxyliques sont commodément utilisés dans l'extraction de quelques ions métalliques. La dissolution des savons de métal dans le trichloro Benzène a été d'abord remarquée par Biffen et Snell [7]. Le premier exemple d'extraction liquide-liquide impliquant un carboxylate de métal est celui de l'extraction de scandium avec l'acide benzoïque avant la détermination colorimétrique [8].

Au début des années 1950, les chercheurs ont proposé plusieurs procédures impliquant des acides carboxyliques dans la séparation des métaux comme le cuivre et béryllium [9,10]. Après ces applications analytiques du système d'extraction carboxylate, Hok-Bernstrom ont publié une série de papiers [11-12] traitant l'analyse quantitative de l'équilibre d'extraction impliquant les carboxylates de métal. Depuis lors l'extraction de carboxylates de métal a été largement étudiée et le sujet a été passé en revue de temps en temps par les auteurs suivants : Fletcher et Flett [13], Flett et Jaycock [14], Ashbrook [15], Meunier [16], Riz [17] et Brzozka et Rozycki [18]. Notons que c'est Martinov [19]. Qui élaboré une compilation des données de l'extraction des métaux avec acides organiques incluant acides carboxyliques.

Le système d'extraction carboxylate a été reconnu comme plus avantageux que le système d'extraction chélate, parce qu'on peut traiter avec des solutions plus concentrées de métal dans le 1^{ère} système que dans 2^{ème}.

Avec des agents non-chélate comme les carboxylates, on ne s'attend pas à ce que la saturation de coordination arrive en même temps que la neutralisation de charge. Ainsi, pour satisfaire le nombre de coordination d'un ion métallique dans un carboxylate, il est nécessaire d'ajouter des ligands neutres comme des acides carboxyliques, ou bien de former l'espèce polymérisée. Dans laquelle des ions métalliques partagent des apex ou des bords entre eux. La polymérisation de carboxylates de métal est caractérisée soit par la libération d'acide carboxylique libre, soit par la formation de ponts d'oxo ou hydroxo.

Quoique l'extraction de métaux avec des acides carboxyliques soit parfois très compliquée. Nous avons, en effet, extrait l'espèce de composition définie en étudiant le système en fonction de la concentration d'acide carboxylique libre.

La formation d'une espèce dimère extraite a été d'abord rapportée pour l'extraction de cuivre (II) avec l'acide propanoïque [21,22]. Plus tard, c'est le nickel et le cobalt qui ont été extraits comme dimères [23].

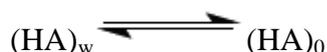
Notons aussi qu'un mélange de dimère du carboxylate de cuivre (II) impliquant l'acétate et décanoate a été rapporté. Plus récemment, l'attention a été attirée par l'extraction d'hétéro-polynucléaire carboxylates de métal [24].

Dans ces systèmes compliqués d'extraction contenant l'espèce polymère et/ou hydroxo, on attendrait le solvant est employé comme un diluant pour manifester un effet considérable sur l'équilibre d'extraction. Dans l'extraction de gallium (III) avec l'acide décanoïque il a été trouvé que moins le solvant est polaire, plus l'espèce extraite n'est polymérisé. Plus récemment, l'effet de solvant sur l'extraction et dimérisation de décanoate de cuivre (II) a été interprété selon la théorie de solution régulière.

II.2 Partition d'un acide carboxylique entre les phases aqueuse et organique

Dans l'extraction dissolvante d'ions métalliques avec des l'acides carboxyliques, il est indispensable d'avoir des informations sur la partition, de l'acide carboxylique entre les phases aqueuses et organiques. On connaît que l'acide carboxylique se dimérisé dans des solvants non solvate.

La partition d'un acide carboxylique HA dans un solvant organique est écrite comme suit :



ou les indices se réfèrent à la phase aqueuse (w) et la phase organique (o). La constante de partition est définie comme

$$K_{D,H} = [HA]_o [HA]_w^{-1} \quad (II.1)$$

La dimérisation de HA dans la phase organique est donnée par :



Avec $(HA)_{2,o}$ dénotatio de l'acide dimérique dans la phase organique et la constante de dimérisation est défini comme :

$$K_2 = [(HA)_{2,o}] [HA]_o^{-2} \quad (II.2)$$

Dans l'extraction dissolvante d'ions métalliques avec des acides carboxyliques, cet équilibre doit être considéré avec la dissociation de HA dans la phase aqueuse :



$$K_a = [H_3O^+] [A^-] [HA]^{-1} \quad (II.3)$$

Dans le **tableau(II.1)** : On donne les constantes des dimérisation de quelques acides carboxyliques.

Les valeurs de K_D sont élevées pour des solvants polaires, comme méthyl-4pentanone-2 et octanole, que pour les solvants non polaires, comme le benzène et hexane. Par contre, les valeurs de K_2 sont plus hautes dans des solvants non polaires que dans les solvants polaires.

Ces faits résultent de vaste solvation d'acides carboxyliques dans des solvants polaires ou coordonnants. Ainsi pour un acide carboxylique [24, 25,26].

$$\text{Log } K_2 = -2\text{Log } K_D + \text{constant} \quad (\text{II.4})$$

Tableau (II.1) : Constantes de partage et dimérisation d'acides carboxylique à 26°C[27-31]

Solvants						
Acide	Toluène	Benzène	Chloroforme	1,2-DCE	NB	IPE
Propanoïque:						
Log K _D	-1.47	1.36	-0.96	-0.99	-	-0.09
Log K ₂	2.39	2.21	1.94	1.53	0.86 0.97	-0.30
Butanoïque :						
Log K _D	0.86	-0.79	-0.27	-0.39 1.45	-	0.48
Log K ₂	1.98	2.38	1.69		0.34 0.95	-0.37
Pentanoïque :						
Log K _D	-0.20	-0.16	0.19	0.23	0.23	1.5
Log K ₂	2.30	2.36	1.82	1.35	1.01	-0.20
Hexanoïque :						
Log K _D	0.6	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			
Decanoïque :						
Log K _D		2.41				
Log K ₂		2.80				
Benzanoïque:						
Log K _D	0.06	0.14		0.59		
Log K ₂	2.48	2.46		1.56		

Plus la solvation d'acide monomérique est vaste, le plus la dimérisation est vaste. La vaste solvation favorise la division d'un acide et une division plus haute des résultats constants.

Les valeurs de $\log K_D$ augmentation du nombre carbonique dans des acides carboxyliques. L'incrément de $\log K_D$ pour un groupe de méthylène supplémentaire est principalement dû à la contribution de volume du groupe de méthylène à la division. Ainsi il varie peu du solvant au solvant, c'est-à-dire $\Delta \log K_D / CH_2 = 0.56-0.64$ [32,33].

Les différentes valeurs $\Delta \log K_D / CH_2$ pour des différents solvants sont attribuables aux différentes interactions solvant-soluté [34].

Dans la distribution d'un acide entre les phases aqueuses et organiques, l'hydratation de l'acide est inévitable. En plus du monohydrate de monomère et dimer, le dimer di hydrate [35] et trihydrate [36] ont été trouvé dans quelques solvants organiques. Hogfeldt [37,38] a aussi proposé le trihydrate d'acide dimérique trichloracétique et le monohydrate d'acide tetramérique acétique dans quelques solvants.

Les constantes de dimérisation d'acides carboxyliques déterminés par la méthode de division sont d'habitude plus basses que les valeurs obtenues par la spectroscopie IR, cryoscopie, ou mesures diélectriques [39].

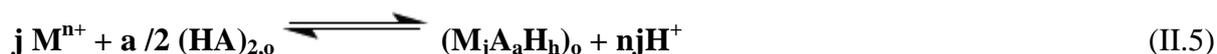
II.3 Extraction d'ions métalliques avec acides carboxylique

II.3.1 Traitement d'équilibre

Comme il a été exposé l'espèce polymère est souvent impliquée dans l'extraction du carboxylates de métal donc, l'équilibre d'extraction est parfois plus compliqué que dans le système d'extraction chélate.

Comme il est évident du traitement suivant, c'est avantageux et souvent indispensable d'étudier la concentration totale de métal dans la phase organique [Eq. (I.8)] au lieu de la proportion de distribution conventionnellement utilisé [Eq. (I.7)].

Quand un j-merization du carboxylate de métal de la composition ($n_i = a-h$) est responsable de l'extraction d'un ion métallique M^{n+} avec un acide carboxylique HA, l'équilibre d'extraction s'écrit comme suit :



Avec

$$k_{ex(joh)} = \frac{[M_j A_a H_h]_0 [H^+]^{nj}}{[M^{n+}]^j [(HA)_2]^{a/2}} \quad (II.6)$$

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

$$D = \frac{C_{M,o}}{C_{M,w}} = \sum_j \sum_a j \cdot \frac{[M_j A_a H_h]_o}{[M^{n+}]_w} \cdot \alpha_M$$

$$= \sum_j \sum_a (j K_{ex(jah)} [M^{n+}]^{(j-1)} \alpha_M^{-1} [(HA)_2]_o^{a/2} [H^+]^{-nj}) \quad (II.7)$$

Ou $C_{M,o}$, $C_{M,w}$ et sont les concentrations totales du métal entre les phases organiques et aqueuses, et α_M le coefficient de réaction de côté tenant compte du complexation du métal dans la phase aqueuse[30], la concentration totale du métal dans la phase organique est écrite comme suit :

$$C_{M,o} = \sum_j \sum_a j [M_j A_a H_h] = \sum_j \sum_a \left(j K_{ex(jah)} [M^{n+}]^j [(HA)_2]_o^{a/2} [H^+]^{-nj} \right) \quad (II.8)$$

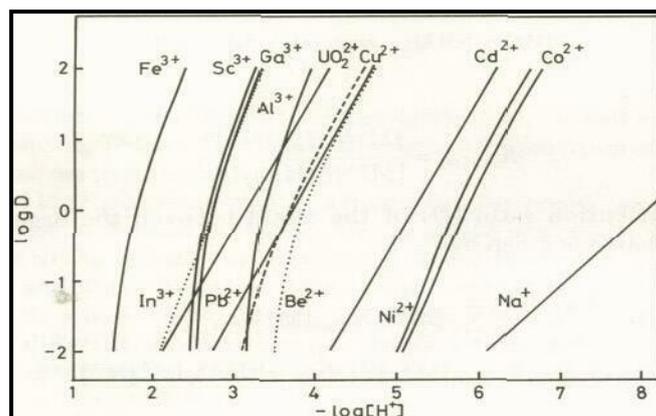
Quand $M_j A_a H_h$ est responsable de l'extraction, on peut tirer respectivement des équations (II.7) et (II.8) les équations (II.9) et (II.10) sont tiré d'équations (II.7) et (II.8), respectivement :

$$\log D = (j-1) \log [M^{n+}] + \frac{a}{2} \log [(HA)_2]_o - nj \log [H^+] - \log \alpha_M + \log j + \log K_{ex(jah)}$$

Et (II.9)

$$\log C_{M,o} = j \left(\log [M^{n+}] - n \log [H^+] \right) + \frac{a}{2} \log [(HA)_2]_o + \log j + \log K_{ex(jah)} \quad (II.10)$$

Selon l'équation (II.9), le complot conventionnel de $\log D$ contre $-\log [H^+]$ a un constant $[(HA)_2]_o$, doit rapporter une ligne droite avec une pente de n seulement quand j et α_M sont égaux à l'unité. Pour l'espèce polymère extraite, la proportion de distribution, D, dépend non seulement de $[H^+]$ et $[(HA)_2]_o$, mais aussi de la concentration d'ion métal. Donc, le complot selon l'équation (II.9) donne une courbe Figure (II.1).



Figure(II.1) : Les courbe de $\log D$ en fonction $-\log [H^+]$ pour l'extraction d'ion métal avec l'acide décanoïque dans le benzène. Les lignes des solides sont calculées par l'équation (II.9) avec les résultats pris de références [40, 41, 42,43], a la concentration totale de métal $C_M=5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ et la concentration totale d'acide décanoïque $C_{HA}=1.0 \text{ mol dm}^{-3}$.

Comme il est indiqué dans Figure (II.1), la courbe tombe sur la ligne droite avec une pente de n pour des valeurs de D relativement hautes ($D > 10$).

D'autre part selon l'équation (II.10), le diagramme de $\log C_{M,O}$ en fonction de $(\log[M^{n+}] - n \log [H^+])$ dans une constante concentration d'acide carboxylique doit rapporter une ligne droite avec une pente de j (le degré de polymérisation). Si deux ou plusieurs espèces avec des différents degrés de polymérisation sont responsable de l'extraction, comme dans le cas d'indium, le cobalt et le nickel ce diagramme donne une courbe Figure (II.2).

L'analyse de cette courbe nous a permet de voir la variation dans le degré de polymérisation de l'espèce extraite.

Il peut être noté que dans la plupart des cas, l'acide carboxylique est libéré dans la polymérisation du carboxylate de métal.

Ainsi la concentration la plus élevée est celle de l'acide carboxylique et la concentration la plus basse est celle de métal dans la phase organique, le plus bas sur le degré de polymérisation de carboxylate extrait.

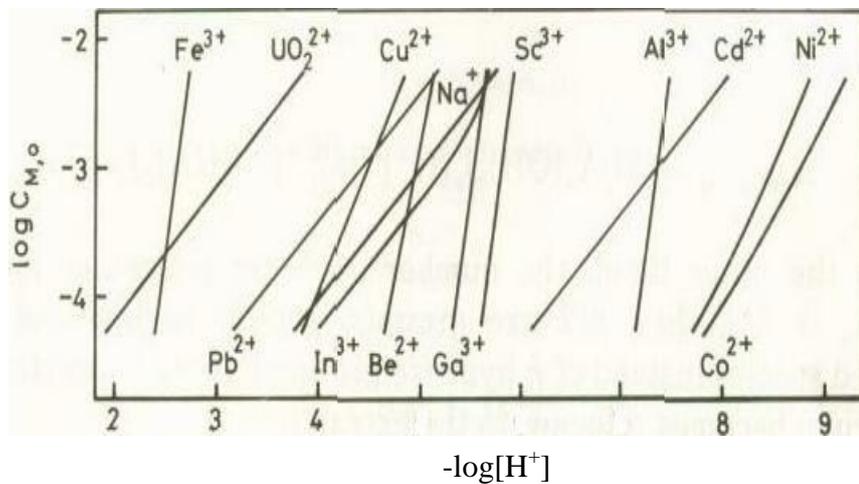
Le diagramme, selon l'équation (II.10) a une utilisation générale dans des études non seulement sur le système d'extraction carboxylate mais aussi sur le système d'extraction chélate. Par exemple, le vandium(V) 8-quiolionolate a été trouvé pour être extrait comme un

oxo-, se rapprochant de la forme dimétrique dont la structure était établie par la cristallographie de R-X.

L'équation (II.10) donne directement la relation suivant :

$$\log C_{M,0} - j(\log[M^{n+}] - n \log[H^+]) = \frac{a}{2} \log[(HA)_2]_0 + \log j + \log K_{ex(jah)} \quad (II.11)$$

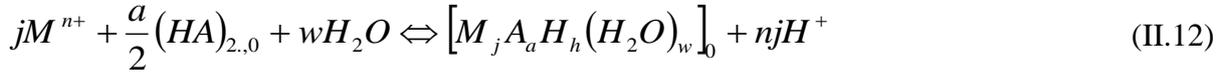
Le côté gauche d'équation (II.11) peut être tracé contre le $\log [(HA)_2]_0$ sous conditions où seulement un l-mérisation de carboxylate est responsable de l'extraction.



Figure(II.2) : Courbes de $\log C_{M,0}$ en fonction de $(\log[M^+] - n \log[H^+])$ pour l'extraction d'ion métal avec l'acide décanoïque dans le benzène. Les lignes des solides sont calculées par Eq(II.10) avec les résultats pris dans les mêmes références que dans Figure (II.1) et dans les mêmes conditions.

La courbe est une ligne droite avec une pente de $(a/2)$, permettant ainsi la détermination de nombre de résidus carboxylate impliqués dans l'espèce extrait. De l'interceptant de la courbe, nous trouvons le constante d'extraction $\log K_{ex(joh)}$. Quand deux (ou plus) espèce impliquant un nombre différent de résidu carboxylate est responsable de l'extraction, la diagramme du côté gauche d'équation (II.11) en fonction de $\log [(HA)_2]_0$ provoque une courbe. Dans ce cas, selon la méthode d'affinement de la courbe, dans quel la courbe est comparé avec une famille des courbes normalisées, le nombre total de résidus carboxylate impliqués dans l'espèce extraite et la constante d'extraction correspondante peut être déterminée [44,45].

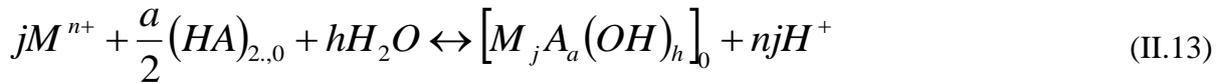
Quand le nombre de coordination de l'ion métallique dans l'espèce extraite n'est pas satisfait de carboxylate et l'acide carboxylique, la détermination d'eau doit être faite sur l'espèce extraite. Si une espèce hydratée extraite est impliquée dans l'extraction, l'équilibre suivant est approprié à l'extraction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



Avec :

$$K = [M_j A_a H_h (H_2O)_w]_0 [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HA)_2]_0^{-a/2}$$

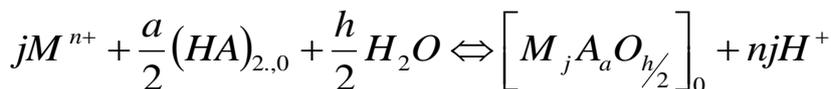
Quand charge sur l'ion de métal est complètement neutralisée avec les carboxylate, h est zéro ou positif et $a \geq nj$. Cependant dans quelques cas nous trouvons h négatif. Dans ces cas, la détermination d'eau est indispensable dans la découverte de la composition correcte de l'espèce extraite. Si nous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



Avec :

$$K = [M_j A_a H_h (OH)_h]_0 [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HA)_2]_0^{-a/2}$$

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



(II.14)

Avec :

$$K = [M_j A_a H_h O_{h/2}]_0 [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HA)_2]_0^{-a/2}$$

II.3.1 Extraction d'ions métal

La composition et la constante d'extraction du divers carboxylates de métal sont tabulées dans tableau II.

II.3.1.1 Métaux alcalin

Les sels des métaux alcali sont généralement employés pour tenir constant la force ionique de la phase aqueuse. Donc, même dans l'extraction d'un ion de métal d'autre que des ions de métal d'alcali avec des acides carboxyliques, nous devons aussi considérer l'extraction d'ions de métal d'alcali ou bien comme carboxylate simple ou bien un mélange-métal carboxylate.

Dans l'extraction d'ions de métal d'alcali avec des acides carboxyliques aliphatiques de C₇-C₉, Mikhailichenko et Rozen ont trouvé l'ordre suivant de capacité d'extrait : K⁺>Cs⁺>Na⁺>Li⁺.

Pour l'extraction d'ions de sodium avec l'acide décanoïque dans le benzène, Nakasuka et d'autres [71] ont proposé l'équilibre d'extraction suivant :

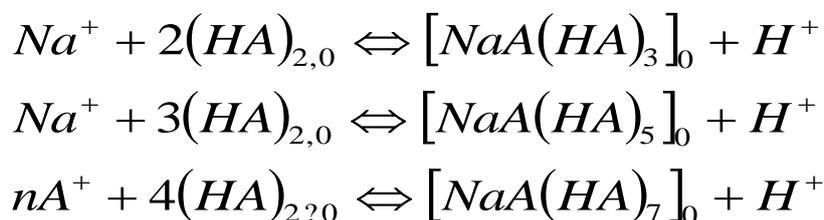


Tableau (II.2) : Extraction d'ion de métal avec des acides carboxylates

Phase Organique ^a	Espèce Extraite, log K _{ex}
Métaux d'alcali	
Acide Nonaoïque/decane	NaA(HA) ₄ (H ₂ O) _w
Acide Nonaoïque /isooctanol	NaA(H ₂ O) _w , -9.69
Acide Decanoïque/benzene	NaA(HA) ₃ -8.28. .NaA(HA) ₅ , -7.22
	NaA(HA) ₇ , -7.64

Acide Versatique /n –octane	$\text{NaA(HA)}_2; \text{NaA(HA)}_3$
Métaux d'alcali terreau	
Acide Decanoïque /benzene	$\text{Be}_4\text{A}_6\text{O}$, -22,6
Acide Naphténique/kerosene	BeA_2 , -8.37
Acide Naphténique /kerosene	MgA_2 , -13.90
$\text{C}_7\text{—C}_9$ (mélange)/octane	$\text{MgA}_2, (\text{HA})_4$, -12.16
Acide Naphténique /kerosene	CaA_2 , -12.63
$\text{C}_7\text{-C}_9$ (mélange)/octane	$\text{CaA}_2, (\text{HA})_4$, -11.13
(Pentanoïque, Hexanoïque, Octanoïque, Decanoïque)/octane	$\text{SrA}_2, (\text{HA})_4(\text{H}_2\text{O})_4$, -10.68, -10.57, -10.46, -10.38
Acide Versatique /n-octane	$\text{SrA}_2, (\text{HA})_2; \text{SrA}_2(\text{HA})_3$
Acide Naphténique /kerosene	SrA_2 , -11.28
$\text{C}_7\text{-C}_9$ (mélange)/octane	$\text{SrA}_2(\text{HA})_4$, -10.42
Acide Naphténique /Kerosene	BaA_2 , -9.77
$\text{C}_7\text{-C}_9$ (mélange)/octane	$\text{BaA}_2(\text{HA})_4$, -9.64
Al, Ga, In, et Ti	
Acide Decanoïque /benzène	$\text{Al}_6\text{A}_{12}(\text{OH})_6$, -46.1
Acide Decanoïque /benzène	$\text{Ga}_6\text{A}_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$, -34.3

Acide Decanoïque /toluène	$Ga_6A_{12}(OH)_6$, -35.8; $Ga_jA_aH_h$ ($j < 6$) $Ga_6A_{18}(H_2O)_w$ ($w > 6$), -33.21 $Ga_jA_aH_h$ ($j < 6$)
Acide Decanoïque /Chloro benzène	Ga_3A_9 , -19.14
Acide Decanoïque /1,2DCE	GaA_3 , -9.42; Ga_3A_9 , -18.9
Acide Decanoïque /1-octanol	$GaA_2(OH)$, -9.54; $Ga_2A_2(OH)_2$, -14.92 Ga_2A_6 , -15.26
Acide Hexanoïque / $CHCl_3$	$InA(HA)_3$ $InA_3(HA)_3$, -7.34 ; $In_3A_9(HA)_3$, -18.6 ;
Acide Decanoïque /benzene	$In_6A_{12}(HA)_6$, -7.34 $TlA(HA)_2$ $TlA(HA)_3$
Acide Hexanoïque /MIBK	$TlA(HA)_4$
Acide Hexanoïque / benzene, $CHCl_3$	
Acide Hexanoïque /NB	
Pb	
Acide Decanoïque /benzene	$PbA_2(HA)_2$, -7.12; $PbA_2(HA)_4$, -6.80
Acide Versatique 9/benzene	$PbA_2(HA)_2$
Se, Y ,et Lathanides	
Acide Butanoïque/i-butanol	ScA_3 , -8.53
Acide (Hexanoïque, α - Brhexanoïque/ $CHCl_3$	$ScA_3(HA)_3$ Sc_6A_{18} , -32.8

Decanoïque)/benzene	$\text{LnA}_3(\text{HA})_3$; La, -13.90; Ce, -13.61
Acide α , α' -DAC/heptane	Pr, -13.16 ; Nd, -12.85 ; Sm, -12.17 ; Eu, -12.28 ; Gd, -12.96 ; Dy, -12.81 Ho, -12.66 ; Tm, -13.26 ; Yb, -13.16 Lu, -13.13
Acide Hexanoïque/heptane	$\text{LnA}_3(\text{HA})_3$ $\text{LaA}_3(\text{HA})_3$
Acide (Hexa, α -Brhexa)/ CHCl_3	CeA_4
Vers)/benzène	$\text{NdA}_3(\text{HA})_5$; $\text{Nd}_2\text{A}_3(\text{HA})_h$; NdA_3
$\text{Me}_2(\text{OH})\text{Hexa}/\text{CHCl}_3$	$(\text{NdA}_3)_j$ ($j > 2$) $\text{Nd}_2\text{A}_6(\text{HA})_6 (\text{H}_2\text{O})_w$ ($w = 5-6$)
Naph/n-octane	EuA_3 , -7.58
St/kerosene	TmA_3HA
Hexa/MIBK	$\text{TmA}_3(\text{HA})_5$
Hexa/ CHCl_3	
Actinides	
Acide Decanoïque /benzène	$\text{ThA}_4(\text{HA})_4$
Acide Salicylique/MIB	$\text{Th} (\text{HA})_4, \text{H}_2\text{A}(\text{H}_2\text{A}, \text{Salicylic acid})$
Acide Methoxybenzoïque/MIBK	ThA_4
Hexa/ CHCl_3	$\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2$
Deca/benzene	$\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2$ $\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O}), -5.66$

Deca/benzene	$UO_2A_2(HA)_2(H_2O)$, -5.66
Vers 9/benzene	$UO_2A_2(HA)_2$
Salicylic/MIBK	UO_2A_2HA
Methoxybenzoic/ MIBK	$UO_2(HA)_2$; $UO_2(HA)_2.H_2A$
Deca/benzene	UO_2A_2
Deca/benzene	$AmA_3(HA)_5$
Mn, V et Fe	
Deca/benzène	$Mn_2A_4(HA)_4$
Naph/décane	$MnA_2(HA)_2$, - 10.94
Deca/benzène	$(VO)_2 A_4$, -13.7
Octa/(decane,benzene, NB+CCL ₄ ,CCL ₄ ,TCB, i-amOAc,(iPr) ₂ CO,i-amOH ^b)	$Fe_3A_9(H_2O)_3$, -14.54,-14.63, -14.77, - 15.00, -15.47, -18.74, -19.17;
Deca/benzene	Fe_3A_9 , -9.9
Co et Ni	
(Hexa, Octa, Deca)/heptane	$CoA_2(HA)_2$, -11.88, -11.44, - 11.26;
Octa/heptane	$CoA(HA) (HA)_2. H_2O$
	$CoA_2(HA)_4$, -12.04;
	$CoA_4(HA)_4$, -20.32

Octa/decane	$\text{Co}_2\text{A}_4(\text{HA})_4(\text{H}_2\text{O})_w$
Octa/octanol	CoA_2
Deca/benzene	$\text{CoA}_2(\text{HA})_4, -11.2, -11.21^\circ$ $\text{Co}_2\text{A}_4(\text{HA})_4, -19.7, -19.28^\circ$
Naph/ benzene	$\text{Co}_2\text{A}_4(\text{HA})_4,$
Octa/ heptane	$\text{Ni}_2\text{A}_4(\text{HA})_4, -19.13$
Octa/decane	$\text{Ni}_2\text{A}_4(\text{HA})_4(\text{H}_2\text{O})_w$
Deca/benzene	$\text{NiA}_2(\text{HA})_4, -11.34, -11.27^\circ;$ $\text{Ni}_2\text{A}_4(\text{HA})_4, -19.15, -19.17^\circ$
Naph/ benzene	$\text{Ni}_2\text{A}_4(\text{HA})_4$
Propa/ CHCl_3	Cu_2A_4
Propa/ CHCl_3	$\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$
Buta,Penta,Hexa, Hepta,Octa,Nona, Deca)/benzene	$\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2, -11.50, -11.56, -11.48, -11.58,$ $-11.65, -11.56, -11.58$
Octa/ heptane	$\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2, -12.57$
Deca/ CCL_4	$\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2, -10.97$
Deca/benzene	$\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2,$

Deca/(nHexn,cyHexn,CCL ₄ ,toluene,benzene,CB,1,2-DCB)	Cu ₂ A ₄ (HA) ₂ , -11.88, -11.67, -11.61, -11.57, -11.36, -11.30, -11.10
--	---

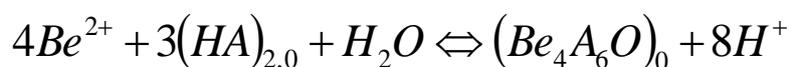
II.3.2.2 Métaux d'alcalin terreux

Selon Mikhailichenko et collaborateurs [46] les constantes d'extraction diminuent avec l'augmentation d'hydratation de l'espèce extraite:

Ba²⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺. d'autres auteurs [47] ont aussi trouvé l'espèce extraite SrA₂(HA)₄(H₂O)₄ dans l'octane. Le nombre de coordination de 10 pour le strontium est tout à fait peu probable. L'augmentation de la longueur de la chaîne carbonique cause seulement une augmentation légère de la constante d'extraction.

Alekperov et d'autres [48] ont suggéré à la polymérisation du naphène de Sr (II) dans le pétrole du fait que la courbe d'extraction (log D en fonction de pH) a été changée à la région du pH inférieure avec l'augmentation de la concentration initiale de strontium.

Kodama et autres [49] ont trouvé équation (14) est approprié à l'extraction de béryllium (II) avec l'acide décanoïque dans le benzène. La titration Karl-Fischer a révélé une molécule d'eau par quatre Be, et ces auteurs ont proposé l'équilibre d'extraction suivant :

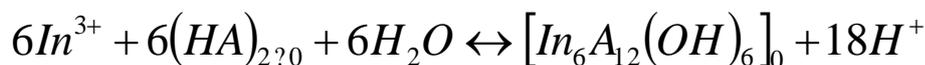
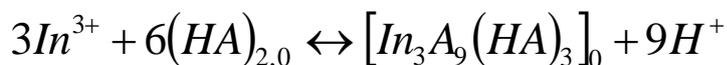
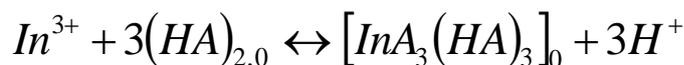


Béryllium est, jusqu'ici l'unique parmi les ions de métal jusqu'ici étudiés lequel il est extrait comme un tetramérique carboxylate, dont la structure a été pensée pour être semblable au tetramérique acétate de Béryllium. Dans le dernier, quatre atomes de béryllium sont rapproché par un oxo et six acétates.

II.3.2.3 Aluminium, gallium, indium et thallium

On sait que ces ions de métal se forment jusqu'à hexamérique decanoate dans la non coordination de solvants comme le toluène et le benzène [23]. Dans l'extraction de indium,

les trois espèces, c'est-à-dire, monomère, trimère et hexamère, tout ayant une composition définie, sont dans l'équilibre avec l'un l'autre dans la phase organique :



Schweitzer et Anderson [50], travaillant à une concentration très basse de métal, ont trouvé l'espèce monomérique d'indium $InA_3(HA)_3$ dans l'extraction avec l'acide hexanoïque dans le chloroforme. Cette composition est en accord avec celle trouvée dans l'extraction de decanoate.

À cause de sa tendance forte hydrolytique, le comportement d'extraction de Ti(III) n'a pas été étudié, tandis que le Ti(IV) pour être extrait comme monomères de composition différente dans des différents solvants organiques [51].

II.3.2.4 Germanium, étain et plomb

Andrianov et Poladyan [51] ont extrait le germanium avec l'acide octanoïque en présence de Fer (III). Mikami et Takei [53] ont extrait tripropyl d'étain (IV) avec l'acide acétique, Chloroacétique, dichloroacétique et acide formique dans le tétrachlorure de carbone.

La constante de division de l'espèce extraite, Pr_3SnA (Pr=propyl ; A= CH_3COO^- , et $CHCl_2COO^-$), augmente avec l'augmentation de substitution du chlore dans l'acide acétique.

Deux espèces extraites, $PbA_2(HA)_2$ et $PbA_2(HA)_4$, ont été trouvées dans l'extraction de plomb avec l'acide décanoïque dans le benzène [45].

II.3.2.5 Scandium, yttrium et lanthanides

Une série des recherches [54,55,56] sur l'extraction de ces éléments avec des acides carboxyliques ont été effectuées par des ouvriers en union soviétique. Miller et associés [57] ont extrait les lanthanides lourds après le samarium n'ont pas été extrait. Dans l'extraction de neodymium l'espèce extraite comme $NdA_3(HA)_5$ et $Nd_2A_6(HA)_h$ a été trouvée ensemble avec les petites quantités de Nd_2A_6 et des quantités, toujours plus petites, des nouveaux ensembles (NdA_3); [56].

Danilov et des collaborateurs [57] ont étudié l'extraction des lanthanides avec l'acides dialkyl- α , α' carboxylique et hexanoïque dans n-heptane l'espèce extraite est invariablement $\text{LnA}_3(\text{HA})_3$.

L'hexamérique decanoate de scandium extrait dans le benzène est de fère de l'hexamérique decanoate d'Al (III),Ga(III) et In (III) dans cela l'ancien est ni hydraté, ni hydrolysé. Galkina et Strel'tsova [58], dans le système acide butanoïque/ iso-butanol, ont essayé de séparer Sc des terres rares et les autres métaux. Ils ont proposé le monomérique butanoate de Sc(III), ScA_3 , comme espèce extraite.

Dans ce système d'extraction, la polymérisation de butanoate de scandium dans la phase organique semble être empêchée par solvatation avec l'iso-butanol.

II.3.2.6 Actinides

L'extractrabilité de 20 ions différents de métal avec une série d'acides carboxylique aliphatiques (de l'acides pentanoïque aux decanoïque) dans le chloroforme était examiné par Pietsch et Sinic [56]. Dans ce travail, le maximum extractability de thorium a été obtenu avec l'acide hexanoïque et celui d'Uranium avec l'acide nonanoïque. Piesch [57] a aussi décrit l'extraction de thorium avec l'acide hexanoïque dans le chloroforme est utile pour la séparation de thorium des métaux suivants : Ca, Mg, Ba, Pb, Zn, Cd, Be, Ni, Co [58]. Hok-Bernstrom a effectué l'extraction de UO_2^{2+} avec l'acide salicylique (H_2A) et méthoxybenzoïque (HA) dans le méthyl-4 pentanone-2.

Il a proposé l'espèce extraite $\text{UO}_2(\text{HA})_2$ et $\text{UO}_2(\text{HA})$, H_2A pour l'acide salicylique et UO_2A_2 pour acide methoxybenzoïque et cinnamique [11]. Dans une étude suivante [59] sur l'extraction de thorium (IV) avec l'acide salicylique, méthoxybenzoïque cinnamique dans methyl-4 pentanone-2, le thorium a été extrait comme $\text{Th}(\text{HA})_4, \text{H}_2\text{A}$ par l'acide salicylique et ThA_4 par l'acide méthoxybenzoïque. Koehly et d'autres [60] ont trouvé que, dans les système acides decanoïque-benzène, l'amercium (), thorium (IV) et l'uranium (VI) étaient extrait comme $\text{AmA}_3(\text{HA})_5$, $\text{ThA}_4(\text{HA})_4$ et $\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2$, respectivement.

Selon une étude sur l'extraction d'uranium (VI) avec l'acide decanoïque dans le benzène, l'uranium a été extrait comme $\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [37]. Plus tard, Sukhan et des collaborateurs ont montré que $\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2$ était responsable de l'extraction d'uranium(VI)avec l'acide hexanoïque dans le chloroforme .

II.3.2.7 Métaux de transition

Kyrs a essayé de séparer Zr de Nb par l'extraction avec les acides carboxyliques aliphatique (de C₇ à C₉) dans le benzène [57] et a proposé Zr(OH)₃A [58], qui ne semble pas être extractible.

Nakasuka et d'autres [59] ont trouvé l'espèce dimerique (VO)₂A₄ dans l'extraction de vandium (IV) avec l'acide décanoïque dans le benzène.

Dans l'extraction de Mn (II) de solution de chlorure d'ammonium avec l'acide décanoïque–benzène, Bartecki et d'autre [60] ont annoncé que l'espèce domaine dans la phase organique était un complexe dimerique, Mn₂A₄(HA)₄, de plus une petite quantité de tri-et tétramères.

L'espèce monomérique extraite MnA₂(HA)₂, trouvée dans les décane [61], semble peu probable.

a. Fer

Trimerique decanoate de Fe(III) Fe₃A₉ a été trouvé dans l'extraction de fer avec l'acide Decanoïque dans le benzène. Une composition comme Fe₃(OH)_hA_{9-h} ou Fe₃A₉O ne peut pas être exclu. Dans l'extraction de fer (III) par l'acide octanoïque dans le décane, Khol'Kin et d'autres [62] décrit un trimer hydraté Fe₃A₉O, (H₂O)₂ comme une espèce extraite.

Le monomérique [63,64] et dimerique carboxylate de fer (III) ne sont pas réaliste dans des solvants non polaires.

b. Cobalt et Nickel

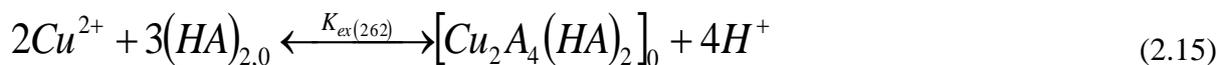
Ces deux ions de métal se comportent de la même façon dans l'extraction avec acides carboxylique. Un monomère MA₂(HA)₄ et un dimère M₂A₄(HA)₄ sont dans l'équilibre dans des solvants non polaires, tandis que dans la coordination de solvants comme octanol, un monomère, MA₂, prévaut (Tableau II.2). L'espèce monomérique extrait CoA₂(HA)₂ et CoA(OH)(HA)₂. H₂O [65] semblent peu probable.

c. Cuivre

Cuivre (II) est extrait comme un dimère Cu₂A₄(HA)₂ dans solvant non-polaires [66,22,21,67,68,69,70].

La stabilité de dimère est si haute qu'aucune quantité appréciable de monomère ne peut être détectée dans des solvants plus non-polaires. Cependant, avec quelque stéricallly : acides carboxyliques entassé comme acide triméthylacétique [67], acide α-bromostérique [58], acide cyclohexane carboxylique [71] et l'acide cyclopentyle-acétique [72], une espèce monomérique est trouvée ensemble avec le dimer. À cause de vaste solvation par alcools et cétones, l'espèce monomérique et dimérique sont dans l'équilibre dans ces solvants.

L'équation de l'extraction de cuivre (II) par divers acides carboxyliques aliphatiques (De l'acide butanoïque au decanoïque) dans le benzène est écrit comme suit :



La constante d'extraction est formulée comme :

$$\log K_{ex(262)} = \beta_{26} K_{D,Cu_2A_4(HA)_2} K_{D,(HA)_2}^{-3} \quad (2.16)$$

Où β_{26} est la constante de formation complète de $Cu_2A_4(HA)_2$ dans la phase aqueuse , c'est-à-dire,

$$\beta_{26} = [Cu_2A_4(HA)_2] [H^+]^4 [Cu^{2+}]^{-2} [(HA)_2]^{-3}$$

Kojima et d'autres [70] trouvé que l'extraction constants pour $Cu_2A_4(HA)_2$ est tombée dans la région de -11.5 à -11.6, sans tenir compte du nombre d'atomes carboniques dans l'acide carboxylique (Tableau II.2).

De la nature additive de l'énergie molaire cohésive et le volume molaire du ligand dans un complexe, n'a montré que \log (constante de partition) de complexe MA_n , est approximativement n des temps celui du ligand HA. Alors de l'équation (II.16) nous voyons que $\log K_{ex(262)} \approx \beta_{26}$.

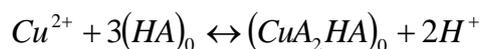
Depuis pK_a est presque le même pour ceux des acides carboxyliques aliphatiques, on peut se rendre compte que β_{26} et $\log K_{ex}$ ne doivent pas différer beaucoup pour des acides carboxyliques aliphatiques avec les différents nombres d'atomes carboniques.

Une image plus excellente du sujet sera dessinée (tirée) ci-dessous dans l'équation (II.21).

La constante d'extraction a été trouvée pour rester constante aussi pour l'extraction de cobalt [65] et stronium [35] par différentes acides carboxyliques.

Inoue et d'autres [68] a étudié la cinétique d'extraction du versatate de cuivre (II) et l'équilibre interfacial d'adsorption de Vasatic 10.

Dans l'extraction de cuivre (II) avec un acide decanoïque dans octanol-1, Yamada et d'autres a noté que le monomérique et dimerique decanoates de Cu (II) étaient responsable de l'extraction :



Plus loin dans l'extraction du decanoate de cuivre (II) par divers alcools et cétones, Yamada a révélé que le monomérique decanoate de Cu (II) a été extrait ensemble avec le dimérique. Nous revenons à ce sujet plus tard.

Bold et Balusescu [73] ont trouvé le monomérique α -bromostearique de cuivre (II) $CuA_2(HA)_2$.

Dans l'extraction de Cu (II) avec l'acide α -bromostearique dans benzène, le bromine dans la position α empêche stériquement la formation d'espèce dimérique de cuivre (II). L'acide α -Bromocarboxylique, étant plus fort qu'homologues- non substitué, est prévu pour former un dimère du carboxylate de cuivre moins stable.

La sélectivité d'extraction de cuivre (II) avec l'acide phénylacétique et ses dérivées a été décrite par Adam et des collaborateurs [74,75].

d. Zinc, Cadmium et Mercure

Le Zinc (II) est extrait comme monomère impliquant des différents nombres d'unités libres d'acides carboxyliques $[ZnA_2(HA)_h]$, avec $h=0,1,2,4$ dans des différents solvants non polaires [76,77,78]. En présence de sodium, un mélange complexe de métal $ZnNaA_3(HA)_5$ est extrait avec l'acide decanoïque dans le benzène [24]. De plus, dans l'extraction de cadmium, $CdNaA_3(HA)_5$ et $CdNaA_3(HA)_7$ ont été trouvés en plus de $ZnNaA_3(HA)_7$ ont été trouvés en plus de $CdA_2(HA)_4$.

Dans le système acides naphthénique (mélange d'acides cyclopentyl-alkyl-carboxylique)-éther de pétrole, Singh et d'autres ont trouvé l'espèce extraite de Zn(II), Cd(II) et Hg(II) pour être ZnA_2HA , $CdA_2(HA)_2$, $Hg_2A_2(HA)_4$, respectivement et la constante d'extraction diminue dans l'ordre $Hg > Cd > Zn$. Ils ont aussi extrait $HgA_2(HA)$; avec l'acide hexanoïque dans le chloroforme.

CHAPITRE III

EXTRACTION SYNERGIQUE DU

NICKEL(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE

EN PRESENCE DE 1-OCTANOL

Dans cette partie du travail, nous avons étudié l'extraction liquide- liquide du nickel (II), à partir d'un milieu sulfate de force ionique constante ($\mu=1$), par l'acide caprique dans le chloroforme.

Dans le but d'améliorer le taux d'extraction du nickel (II) par l'acide caprique, nous avons étudié l'influence de différents paramètres:

- Le pH de la phase aqueuse;
- La concentration de l'extractant dans la phase organique ;
- La présence d'un agent synergique (1-octanol) dans la phase organique.

III.1. Partie expérimentale

III. 1. 1. Les produits chimiques

- L'acide caprique est commercialisé par Fluka, de pureté 98%, utilisé sans purification.
- Le 1-octanol fournit par Fluka de pureté 99,5 et aussi utilisé sans purification.
- Le diluant organique chloroforme est pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- La solution de nickel a été préparée à partir de sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de concentration 400 ppm (Fluka) et le sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- La solution de NaOH est de concentration 0.2 M.

III. 1. 2. Technique et appareillages

- La quantification du nickel (II) présent dans la phase aqueuse a été faite par spectrophotométrie visible; spectrophotomètre PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).
- Les spectres UV-Visible ont été enregistré sur un spectrophotomètre PHOTO LAB 6100-VIS.
- Un pH-mètre du type HI.2210 (HANNA) avec l'électrode de verre combinée, a été utilisé pour mesurer à l'équilibre le pH de la phase aqueuse après extraction.

III. 1. 3. Mode opératoire

Les expériences d'extraction de nickel (II) à partir du milieu sulfate par l'acide caprique ont été réalisées dans notre laboratoire.

La procédure consiste à mettre en contact 50 ml d'une solution de phase organique chargé en extractant dissous dans le chloroforme, avec 50ml de la phase aqueuse, contenant l'espèce métallique à extraire de concentration de métal égale à 400 ppm, dans une cellule thermo régulée à 25°C.

L'agitation est assurée par un barreau aimantée pendant 30 minutes, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Des prélèvements de chaque phase sont ensuite réalisés. La concentration du métal en phase aqueuse est déterminée directement par la spectrométrie UV-Visible.

Après extraction, les phases sont séparées par décantation. Un échantillon de la phase aqueuse est ensuite prélevé puis analysé. Les concentrations dans la phase organique sont déterminées par calculs. Les quantités de nickel (II), extrait sont déterminées en analysant les phases aqueuses par la spectrométrie visible ($\lambda=720$ nm).



Figure III.1 : Montage de la procédure de l'extraction

III. 2. DISCUSION DES RESULTATS

III. 2. 1. Traitement général d'équilibre d'extraction de métaux divalents par l'acide caprique

Tout comme les acides carboxyliques, l'acide caprique existe sous forme de dimère dans les solvants peu polaires et aprotiques, tels que le toluène, le benzène, le chlorobenzène, le dichloroéthane, le tétrachlorure de carbone et les alcanes.

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



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

j : degré de polymérisation du complexe.

$(HL)_2$: extractant en forme dimère.

n : charge cationique.

m : nombre d'acide monomérique contenu dans le complexe.

La constante d'extraction est:

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

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

$$D = \frac{[Ni(II)]_{org}}{[Ni(II)]_{aq}}$$

(III.3)

$$\frac{[Ni(II)]_{org}}{[Ni(II)]_{aq}} = K_{jnm} [Ni^{2+}]_{aq}^{(j-1)} [(HL)_2]_{org}^{j(n+m)/2} [H^+]^{-nj} \quad (III.4)$$

III. 2. 2. Extraction du nickel(II) par l'acide caprique seul

III. 2. 2. 1. Effet du pH

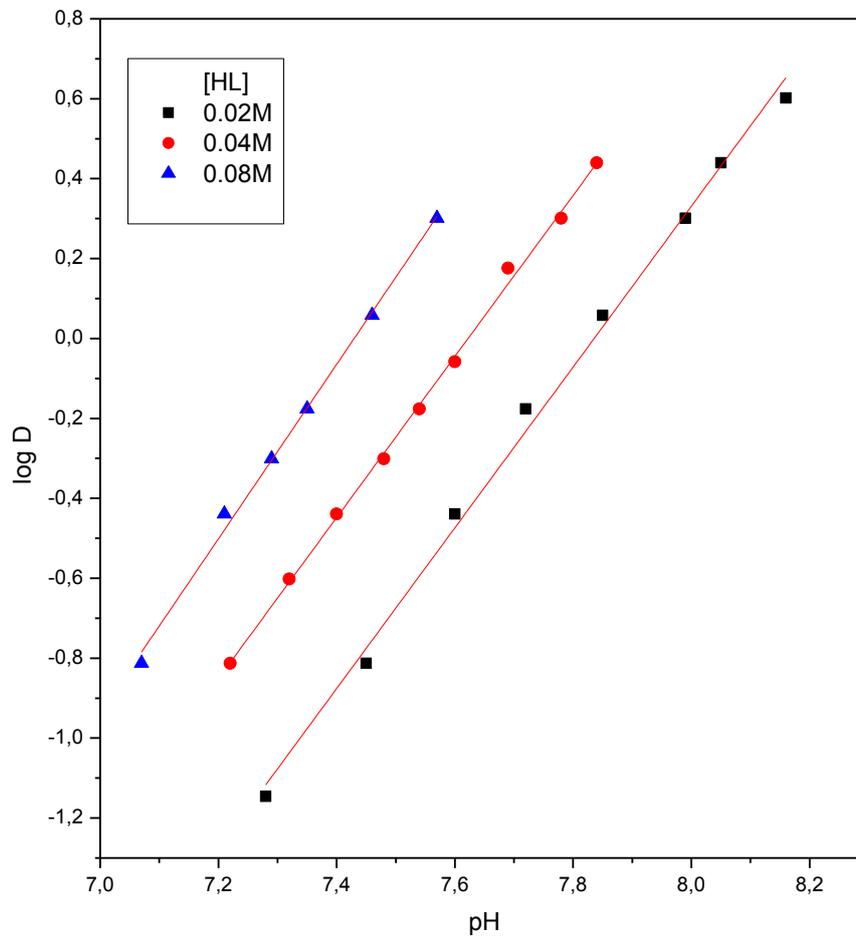
Une évaluation du nombre de protons libérés pour chaque extrait de nickel peut être faite en traçant les valeurs expérimentales du coefficient de distribution, D, en fonction du pH à une valeur constante de la concentration d'acide caprique (figure III.2).

Les coefficients de distribution du cation augmentent avec la diminution de l'acidité de la phase aqueuse. L'acide carboxylique joue donc bien le rôle d'échangeur cationique dans le système étudié.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration initiale en acide caprique entraîne celle de la capacité d'extraction.

Les courbes représentatives des variations de log D en fonction du pH sont des droites de pente voisine de 2, c.-à-d. $n_j = 2$. Ainsi, l'équation (III.4) peut être simplifiée p

$$\left[\text{Ni}^{2+} \right]_{org} \left[\text{H}^+ \right]^2 = K_{j \ n \ m} \left[\text{Ni}^{2+} \right]_{aq}^j \left[(\text{HL})_2 \right]_{org}^{j(n+m)/2} \quad (\text{III.5})$$



Figure(III.2) : Effet de pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique seul en milieu sulfate (0.33M) dans le chloroforme.

III. 2. 2. 2. Détermination de degré de polymérisation du complexe

À une concentration constante d'acide caprique, le degré d'agrégation du complexe de Nickel-Acide caprique dans la phase organique, j , est obtenu à partir du tracé de $\log ([Ni^{2+}]_{org} [H^+]^2)$ en fonction de $\log [Ni^{2+}]_{aq}$. Comme le montre la (figure III. 2), les lignes droites ont des pentes de l'unité. Par conséquent, l'espèce extraite est monomère, à savoir, $j = 1$. Puis, $n = 2$. Ainsi, les équations (3.2) et (3.4) peuvent être simplifiées par

$$K_{1\ 2\ m} = \frac{[(NiL_2(HL)_m)_{org}] [H^+]^2}{[Ni^{2+}]_{aq} [(HL)_2]_{org}^{(2+m)/2}} \quad (III.6)$$

Et

$$D = K_{1\ 2\ m} [(HL)_2]_{org}^{(2+m)/2} [H^+]^{-2} \quad (III.7)$$

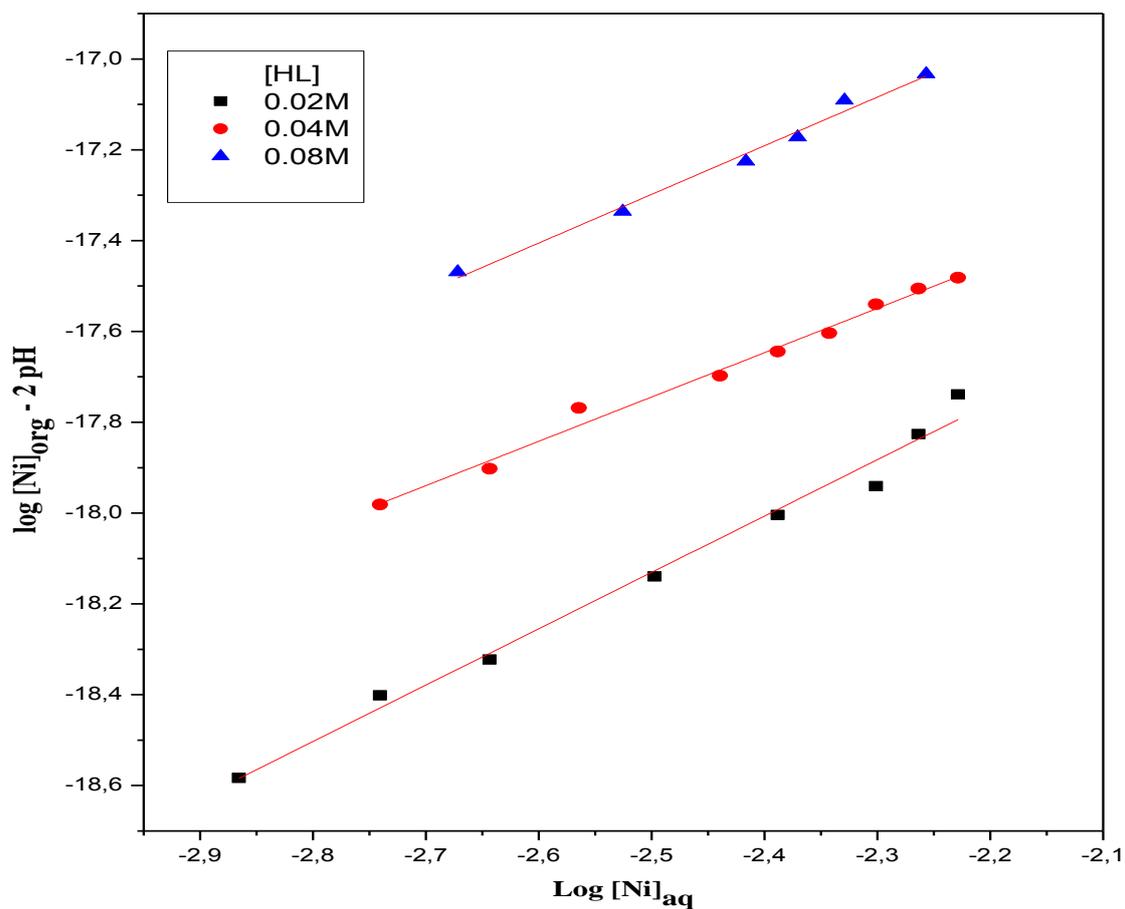


Figure (III.3) : détermination de degré de polymérisation du complexe extrait de nickel dans le chloroforme en milieu sulfate.

III. 2. 2. 3. Effet de la concentration de l'extractant

L'étude de l'influence de la concentration de l'acide caprique sur le rapport de distribution du nickel dans le chloroforme a été effectuée, ceci en fixant le pH.

Réarrangement de l'équation (3.7), il s'ensuit que

$$\log D = L \log K_{1,2m} + (2+m)/2 \log [(HL)_2]_{org} + 2pH \quad (III.8)$$

Pour deux valeurs de pH égaux à 7.4 et 7.5 la relation logarithmique liant le coefficient de distribution D à la concentration d'acide caprique en phase organique ($\log D = f(\log [(HL)_{2org}])$) est illustrée sur la figure (III.4).

Les courbes obtenues sont des droites de pente 1.34, d'où $n+m/2=1.34$ donc $m=0.68$ ceci implique que deux espèces sont formées dans la phase organique.

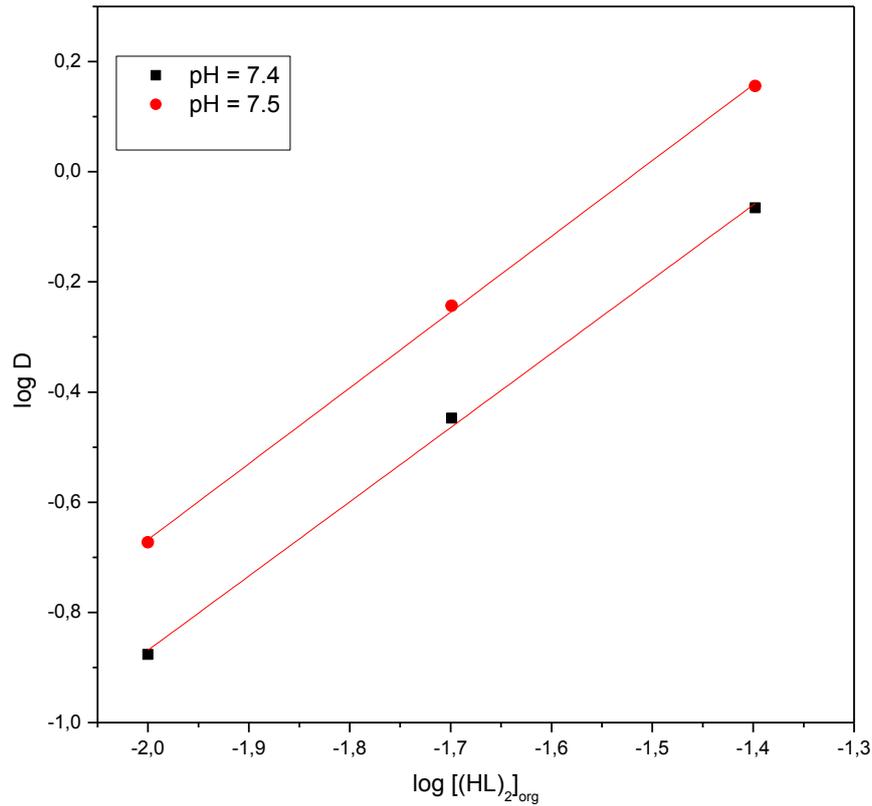


Figure (III.4): Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du nickel en milieu sulfate 0.33M dans le chloroforme.

Après, compte tenu de deux espèces à être formés dans la phase organique, NiL_2 et $NiL_2(HL)$, l'équation (III.3) pourrait être exprimée en

$$D = \frac{[NiL_2]_{org} + [NiL_2(HL)]_{org}}{[Ni^{2+}]_{aq}} \quad (III.9)$$

Par l'utilisation de l'équation (III.6), l'équation (III.9) devient

$$D[H^+]^2 = K_{120}[(HL)_2] + K_{121}[(HL)_2]^{3/2} \quad (III.10)$$

Ou

$$\frac{D[H^+]^2}{[(HL)_2]} = K_{120} + K_{121} [(HL)_2]^{1/2} \quad (III.11)$$

De l'équation (III.11) on peut calculer les constantes d'extraction K_{120} et K_{121}

Maintenant, une courbe de $D[H^+]^2/[(HL)_2]_{org}$ contre $[(HL)_2]_{org}^{1/2}$ donnerait une ligne droite avec une pente égale à K_{121} et une interception égale à K_{120} . Sur la figure (III.4), une ligne droite de pente 15.22 et une interception de 0.635 sont obtenues; c. à. d. $K_{121} = 0.63 \cdot 10^{-14} M^{1/2}$ et $K_{120} = 15.22 \cdot 10^{-14} M$.

Le nickel(II) est ainsi extrait en phase organique sous deux formes, NiL_2 et $NiL_2(HL)$, et nous obtenons pour les constantes d'extraction les valeurs $\log K_{ex}$ égale à -14.20 et -12.81 successivement.

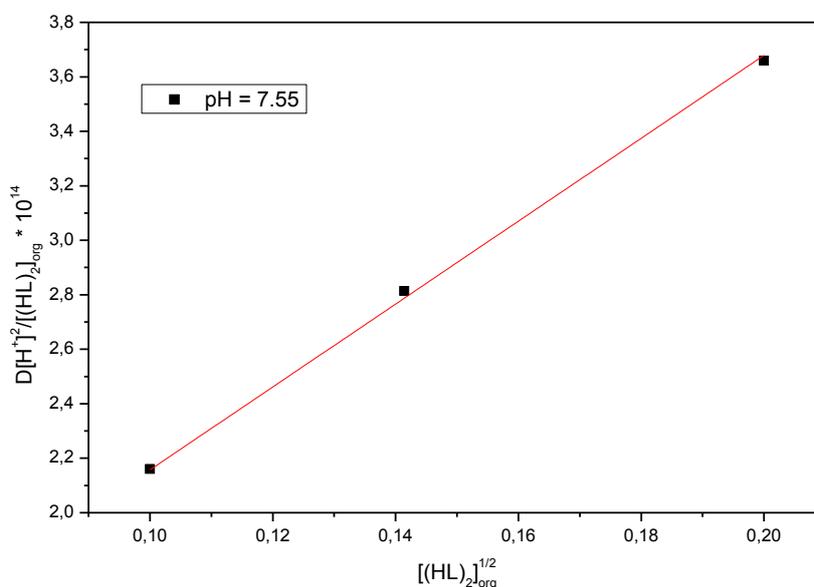


Figure (III. 4) : Effet de la concentration d'acide caprique sur la constante d'équilibre d'extraction du nickel en milieu sulfate ($[Na_2SO_4] = 0.33M$) dans le chloroforme.

Les valeurs des constantes d'extraction ($\log K_{ex}$) des complexes NiL_2 et NiL_2HL (équation III.11) déduites de nos résultats expérimentaux sont consignées dans le tableau (III.1). Ces valeurs sont comparées à d'autres constantes trouvées dans la littérature suivant le diluant et l'extractant dérivé d'acide carboxylique.

Le spectre d'absorption électronique de la phase organique du complexe extrait (figure III.6) est caractérisé par la présence d'une bande bien définie et un épaulement dans le visible correspondant aux valeurs suivantes : λ_1 405nm et λ_2 671nm qui corroborent un complexe de géométrie octaédrique et un chromophore NiO_4 (NiO_5) impliquant une complexation par les atomes d'oxygène carboxylique déprotoné, la coordinence étant complétée par une ou deux molécules d'eau.

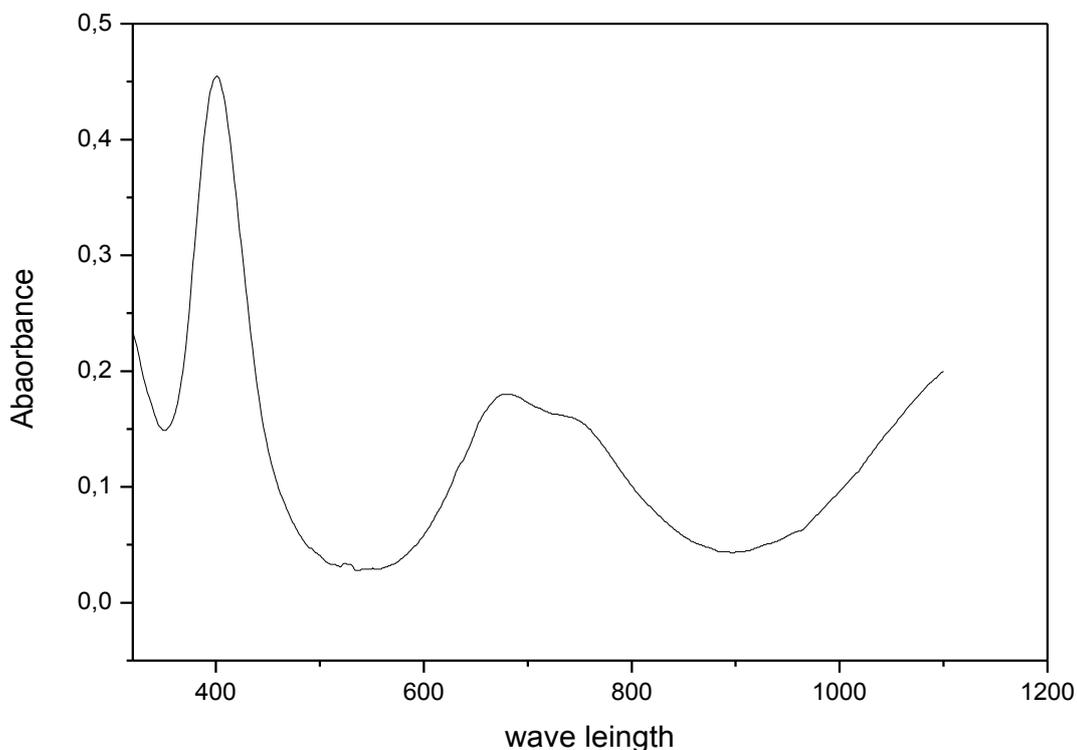


Figure (III.6) : Spectre électronique visible de la phase organique lors de l'extraction du Ni(II) par l'acide caprique seule (0.02M) en milieu sulfate ($[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$).

Nous proposons sur les figures suivantes (figure III.7 et III.8) les structures possibles des espèces extraites.

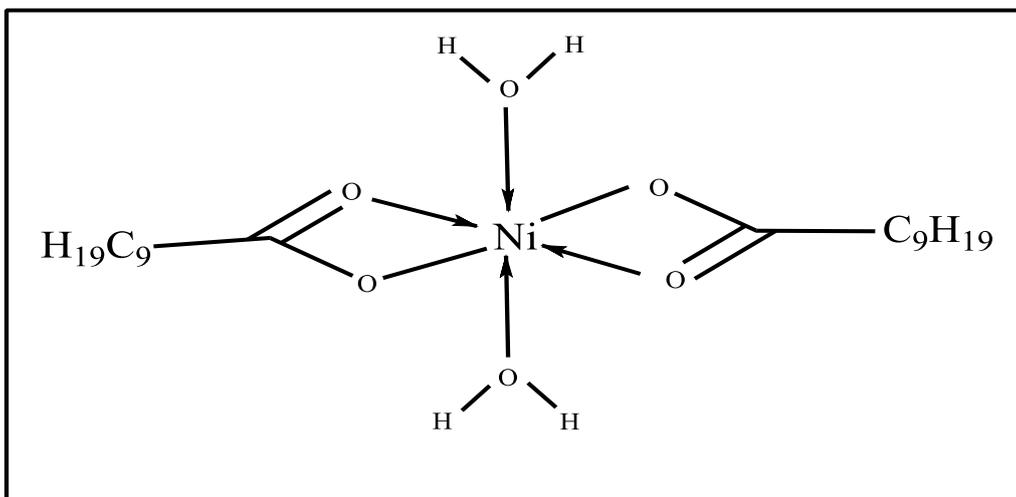


Figure (III.7): Structure du complexe NiL_2

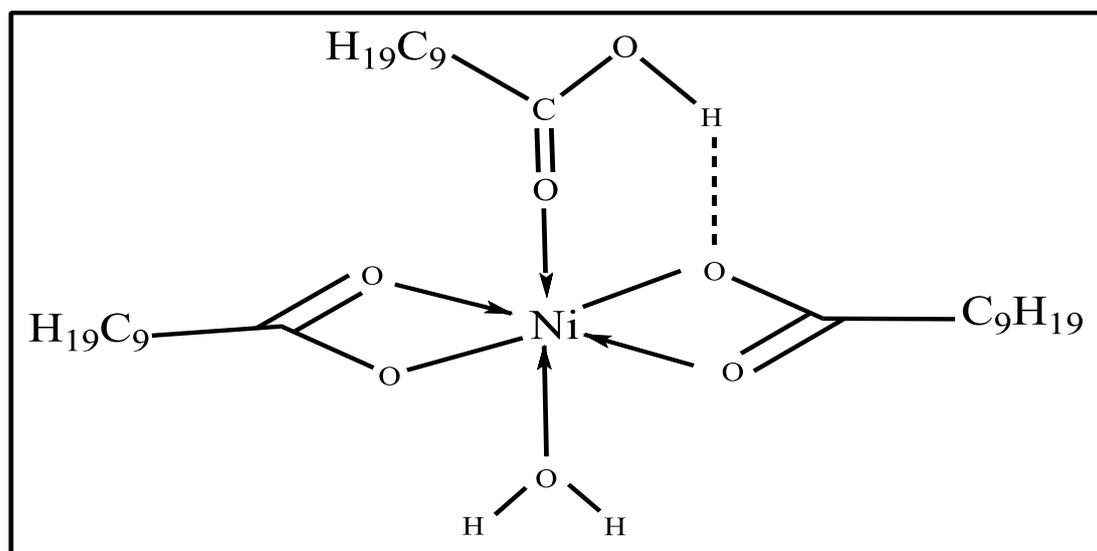
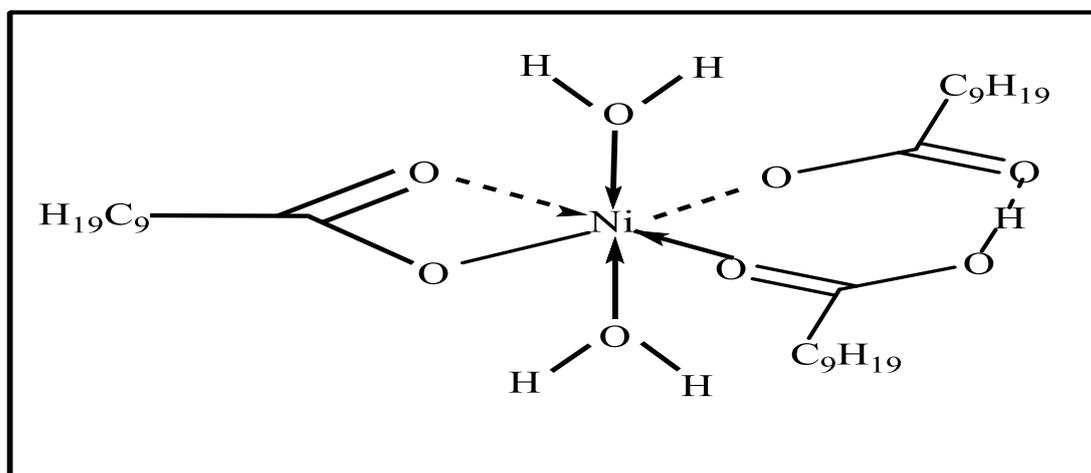


Figure (III. 8): Structure possible du complexe NiL_2HL

III. 2. 3. Extraction synergique de Nickel(II) par l'acide caprique en présence de 1-octanol

Les concentrations de l'acide caprique et du 1-octanol ont été gardées constantes, lorsque l'on a fait varier le pH. En conséquence et compte tenu de l'équation 8, on peut écrire:

$$\log D = n \text{ pH} + Cte$$

Les variations de log D en fonction du pH, représentées sur la figure (III.9) permet alors de déterminer le nombre de protons intervenant lors de l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate de sodium. On observe que les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2. Nous avons donc conclu à un mécanisme d'extraction faisant intervenir l'échange cationique de deux protons.

Une analyse de la Figure (III. 9) nous conduit à quelques commentaires. Tout d'abord, on observe que, dans les conditions opératoires utilisées, pour une concentration du 1-octanol comprise entre 0.02 et 6M, le degré d'extraction augmente avec le pH.

L'étude de la variation de Log D en fonction du log [1-octanol] par le mélange acide caprique et le 1- octanol a montré que l'effet antagoniste est obtenu et diminuée avec l'augmentation de la concentration de l'agent synergique (figure (III.10)).

Un effet synergique est obtenu pour une concentration de 6M du 1-octanol.

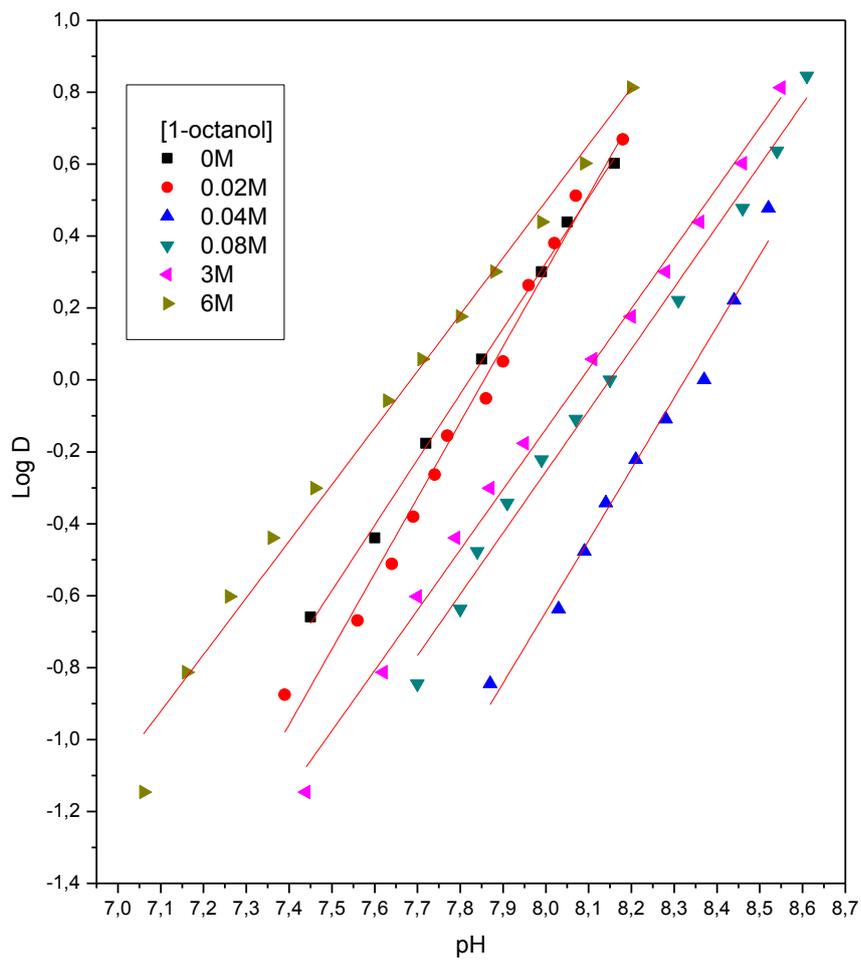


Figure (III.9) : Influence du pH sur l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate de sodium :
 $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$, $[\text{HL}] = 0.02 \text{ M}$, $[\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 400 \text{ ppm}$.

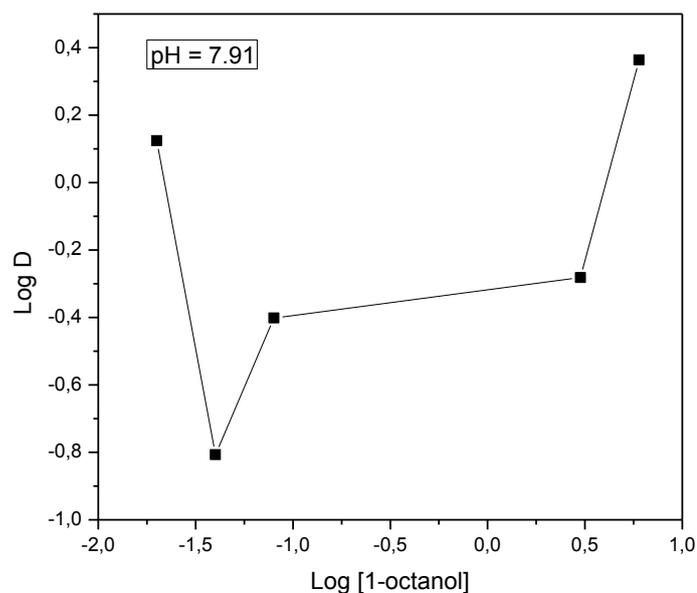


Figure (III.10) : Effet de la concentration de 1-octanol sur l'extraction de nickel(II) par le mélange acide caprique 0.02M- 1-octanol en milieu sulfate.

Sur la figure(III.12) nous représentons le spectre électronique de la phase organique lors de l'extraction synergique du nickel(II) par l'acide caprique en présence de 1-octanol (6M) qui indique que le complexe extrait a une géométrie octaédrique.

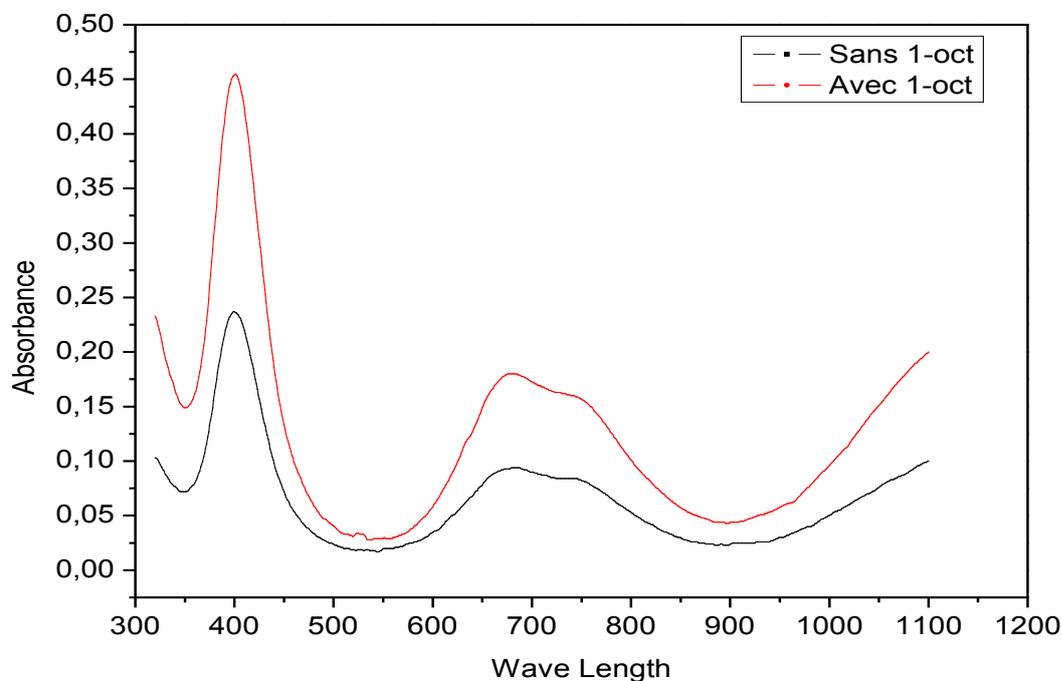


Figure (III.12): Spectre électronique de la phase organique lors de l'extraction du nickel (II) par l'acide caprique en présence de 1-Octanol.

Conclusion générale

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'extraction synergique du nickel(II), en milieu sulfate par l'acide caprique en présence 1-octanol.

L'extraction du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique seul a été étudiée en fonction des paramètres suivants:

- Concentration en acide caprique: l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration de l'acide caprique.
- La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes.

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type NiL_2 et NiL_2HL dans le chloroforme.

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



L'étude par spectroscopie électronique a montré que les complexes extraits pour ces métaux à une géométrie octaédrique.

L'étude de l'extraction du nickel(II) par le mélange synergique de l'acide caprique- 1-octanol dans le chloroforme ont montré que l'effet antagoniste diminué avec la concentration du 1-octanol dans la phase organique.

La présence du 1-octanol à forte concentration de 6M dans le système chloroforme – eau(Na_2SO_4) donne un effet synergique.

Références bibliographiques

- [1] M.Hadj youcef, these de magister, UST Oran, Année 2004
- [2] C.Musikas.et W.W Schulz , “principes and practiees of solvent extraction”,M.Dekker.
- [3] H.K.Frensdorff, J.Am.Chem.Soc 1971,93;4684.
- [4] M.TAUBE and S.SIEKIERSKI, Nucléonika.6,489 (1961).
- [5] T.V. Healy, Gmelin Handbuch, band 21 Teil D2 n°21, Springer Verlag Berlin, p.360, (1975).
- [6] N. Irving, D.N. Edincton, J. Inorg. Nucl. Chem, 15, 158-170, (1960).
- [7] Biffen, F.M.,and snell.F.D. Ind. Chem.Anal.Ed.6,169(1960)
- [8] Johnson,s. E.J. Unpublished work(1942), cited by e. B.Sandell, in Determination of traces of metals, p. 801. Wiley (Interscience), New York, (1959).
- [9] Banerjee,S, Sundaram,A.k.,andSharma, H.D, Anal.Chem.Acta 10, 256 (1955).
- [10] Mills, G. F., and Whetsel,H. B., J.Am. Chem. Soc. 77, 4690 (1955).
- [11] Hòk Bernstrom, B.. Acta Chem. Scand. 10. 163 (1950)
- [12] Hòk Bernstrom, B . Sven.Kcm. Tidekr. 38, 34 (1956).
- [13] Fletcher A. W.. Fieli, D.,S, J. Appl.Chem.14,250(1964).
- [14] Flett,D. S., and jaycock, M. J.; in “ion Exchange and Solvent Extraction”(J.Marinsky and Y.Marcus, eds.), vol.3, p. 1. Dekker, New York, (1973).
- [15] Ashbrook, A.W., Miner. sci. Eng.3.169 (1973).
- [16] Miller, F., Talanta 21, 685 (1974).
- [17] Rice, N. M., Hydrometallurgy 3, 111 (1978).
- [18] Brozka, Z., and Rozycki,c.,Chem.Anal.(warsaw)25,3(1980).
- [19b]Martinov, “Extraction of Organic Acida and Their salt”. (in Russ). Atomizdat, Moscow. 1978.
- [19a] Martin, E. P.. and Pink, R. C, J. Chem. Soc., p. 1760 (1948).
- [20] Graddon.D.P.J. Inorg. Nucl. Chem. 11,337 (1959).
- [21] Graddon.D.P.Nature (London)186,715 (1960).
- [22] fletcher, A. W., and Flett, D. S., J. Appl. Chem. 14, 250 (1964).
- [23] Nakasuka, N., Ito, T., and Tanaka, M., Chem.Lett., p.553 (1973).
- [24] Nakasuka, N., Mitsuka, Y., and Tanaka, M., J.Inorg. Nucl. Chem. 36.431 (1974).
- [25] Chritian,S. D., Johnson,J.R.,affsprung.H.E., and Kilpatrick, J.P.J.Phys.Chem.70,3376 (1966).
- [26] Chritian,S. D., Johnson,J.R.,affsprung.H.E., and Kilpatrick, J.P.J.Phys.Chem.72,3223 (1968).
- [27] I. Kojima, M. Yoshida, and M. Tanaka, /. Inorg.Nucl. Chem.,32, 987 (1970).
- [28] Davis, S, S., Sep. Sci. 10, 1 (1975).
- [29] Fujii, Y., and Tanaka, M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 54,3696 (1981).

- [30] Fujii, Y., Sobue, K., and Tanaka, M. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 174,1467 (1978).
- [31] Fujii, Y., and Tanaka, M. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 173,788 (1978).
- [32] Hogfeldt, E., Abstr. Semin. Meet. Int. Soc. Study Solute/Solute/Solvent Interact. Sept. Marseille (1972).
- [33] Kuca, L., and Hogfeldt, E., Acta Chem. Scand. 21, 1017 (1967).
- [34] Pimentel, G. C., and McClellan, A. L. "The Hydrogen Bond." Freeman, San Francisco, (1963).
- [35] Ringbom, A. "Complexation in Analytical Chemistry," p.38. Wiley (Interscience). New York, (1963).
- [36] Kodama, N., Yamada, H., and Tanaka, M., J. Inorg. Nucl. Chem. 38,2063 (1976).
- [37] Kodama, N., Yamada, H., and Tanaka, M., J. Inorg. Nucl. Chem. 38,2063 (1976).
- [38] Nakasuka, N., Nakai, M., and Tanaka, M., J. Inorg. Nucl. Chem. 32,3667 (1970).
- [39] Mikhailichenko, A. I., Klimenko, M. A., and Bulgakova, V. B. Zh. Neorg. Khim. 17,765 (1972).
- [40] Mikhailichenko, A. I., Klimenko, M. A., and Fedulova, T. V. Zh. Neorg. Khim. 19,3344 (1974).
- [41] Alekperov, R. A., Geibatova, S. S., and Makov, N. N., Zh. Neorg. Khim. 14,542 (1969).
- [42] Schweitzer, G. K., and Anderson, M. M. Anal. Chem. Acta. 41,23 (1968).
- [43] Schweitzer, G. K., and Stevens, R. H. Anal. Chem. Acta. 45,2391 (1968).
- [44] Anderianov, A. M., and Poladyan, V. E. Zh. Anal. Khim. 31,2391 (1976).
- [45] Mikami, T., and Takei, S. J. Inorg. Nucl. Chem. 33,4283 (1971).
- [46] Galkina, L. L. Radiokhimiya. 8,358 (1966).
- [47] Galkina, L. L., and Sonsnovskaya, E. Yu., Zh. Anal. Khim. 24,938 (1969).
- [48] Plaksin, I. N., Strizhko, V. S., and Burkholder, H. R. J. Inorg. Nucl. Chem. 171,1348 (1978).
- [49] Miller, J. H., Powell, J. E., and Burkholder, H. R. J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 1575 (1978).
- [50] Danilov, N. A., Korpusov, G. V., Kr'lov, Yu. S., Puzitskii, K. V., and Eidus, Ya. T. Zh. Neorg. Khim. 19, 194 (1974).
- [51] Galkina, L. L., and Strel'tsova, S. A., Zh. Anal. Khim. 25,889 (1970).
- [52] Pietsch, R., and Sinic, H. Anal. Chem. Acta. 49,51 (1970).
- [53] Pietsch, R. Anal. Chem. Acta. 35,287 (1971).
- [54] Pietsch, R., and Sinic, H. Mikrochim. Acta. 1968,1287 (1968).
- [55] Brozka, Z., and Rozycki, C. Chem. Anal. (Warsaw) 28,585 (1983).
- [56] Khol'kin, A. I., Gindin, L. M., Savkina, L. Ya., and Fleitlikh, I. Yu. Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 1972, 76 (1972).

- [57] Khol'kin, A. I, Cloe, K., Luboshnikova, K S., Miihl. P., Gindin, L, M., and Fodyuk, N. V. Izu. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. Nauk 1984, 75 {1984}.
- [58] Khol'kin, A. I., Gloe, K., Muhl, P. Luboshnikova, K. S., and Gindin. L M.. La, Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim. Nauk 1980,87 (1980)
- [59] Rochetkova, S. K., Fadeeva. V. 1., and Kalistralova, V. P., Zh. Anal. Kbim. 31, 44 (1976)
- [60] Kodana. N.r Yamada.H., and Tanaka, M, J. Inorg. Nucl. Chem.38. 2063 (1976).
- [61]. Koehly, G., Madic,C., and Berger, R., Solvent Extr. Prvc. Int. Solvent Extr. Conf.,1971, p. 768 (1971).
- [62]I. Kojima, KOKO,M., and M. Tanaka, /. Inorg.Nucl. Chem.,32, 1651 (1970).
- [63]I. Kojima, M. Yoshida, and M. Tanaka, /. Inorg.Nucl. Chem.,32, 1333 (1970).
- [64]I. Kojima, M. Yoshida, and M. Tanaka, /. Inorg.Nucl.Chem.,32, 987 (1970).
- [65] Konstantinova, M., Anal Chim. Acta90, 185(1977).
- [66] Konstantinova, M, Mareva, st, and Jordanov, N., Anal. Chim. Acta 68, 237 (1974).
- [67] Kopach, S. shantulya, Ya. Kalem'kevich, Ya., and Pardelya, T., Zh. Neorg. Khim. 26,1625 (1981).
- [68] Kuca.L., and Hogfeldt, E., Acla Chem. Scand. 21, 1017 (1967).
- [69] Kyrs, M., Radiochim. Acta 2,202 (1964).
- [70] Kyrè. M., Jedinakova, V., and Caletka, R., Cotteci. Czech. Chem. Commun 30, 2179 (1965).
- [71] Rozycki, C. Chem. Anal. (warsaw) 26,37 (1983).
- [72] Bold, A, and Balusescu, L. Rev Roum. Chim. 23,1631 (1978).
- [73] Adam, J., and Pribil, R., Talanta 19,113 (1974).
- [74] Adam, J., and Pribil, R., and Vesely, V., Talanta 19,113 (1974).
- [75] Moriya, H. and Sekine, T., Bull. Chem. Soc. Jpn. 46,1178 (1973).
- [76] Ray, U,S. Indian J. Chem. Sect. A 21,330 (1982).
- [77] Sanuki, S. Izaki, T., and Majima, H., Nippon Kinzaku Gakkaishi 46,591 (1982)
- [78] Khol'kin, A. I. Gindin, L. M, Savkina, L. Ya., and Fleitlikh, I. Yu, Izv. Sib. Otd. Akad Naith SSSR, Ser. Khim. Nauk 1972, 76 (1972).
- [79] Johnson, S. E. J. Unpublished Work (1942), cited by E. B. Sandell, in determination of traces of metals, p.801. wiley (interscience), New York.
- [80] K.F. Purcell, J.C. Kotz, Inorganic Chemistry, Holt-Saunders International Editions, London, 1985, p. 793, 855-953, 1026.