

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 présenté en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés**

Option : Génie Chimique

Extraction Liquide-Liquide, étude
structurales des complexes Cobalt(II) et
Nickel(II) par l'acide caprique

**Présenté par :
CHALA Youcef**

Devant le jury composé de :

Président : M^{me} DIAFI Malika

Examineur : M^{me} AIDI Amel

Encadreur : M^{me} REHALI Hanane

Promotion Juin 2014



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*Aux deux êtres qui me sont les plus chères au monde, qui sont ma raison d'être et
de vivre; ma mère et mon père.*

Que Dieu les garde toujours auprès de moi.

*Celui qui a sert me donner l'espoir et le courage nécessaire pendant mon long
trajet d'étude*

A mes très chères frères et sœurs

Ma famille

Mes amis et a toute mes connaissances

A tous mes collègues de l'Université de Biskra

Tous Sociétaires de département chimie industrielle.

YOUCEF

Remerciement

C'est à dieu, le tout puissant que nous donnons notre premier remerciement, avec une grande sincérité et gratitude.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon encadreur **M^{eme} REHALI HANANE** d'avoir bien voulu me encadrer pour avoir suivi avec intérêt la réalisation de ce travail et pour l'aide considérable que me a réservée.

Je remercie respectueusement **M^{eme} AIDI AMEL** pour l'honneur qu'elle ma fait en acceptant la présidence du jury de cette mémoire .

J'adresse mes plus vifs remerciements à **M^{eme} DIAFI MALIKA** qu'elle a bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tenus à remercier tous ceux qui de près ou loin qui nous ont aidés pour réaliser pas à pas ce modeste travaille, spécialement ceux qui ont contribués d'une façon directe à la réalisation de ce Mémoire.

RESUME

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique à 25°C.

L'étude de l'effet de milieux aqueuse sur l'extraction du cobalt(II) et nickel (II) par l'acide caprique (decanoïque) dans le chloroforme

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

Les complexes organométalliques extraits du cobalt(II) dans la phase organique sont du type $\text{CoL}_2\text{2HL}$ dans les milieux sulfate.

Les complexes organométalliques extraits du nickel(II) dans la phase organique sont de type NiL_2HL et NiL_2 dans les milieux sulfate.

le décanoate de Co (II) et Ni (II) ont été synthétisés sous forme de complexes hydratés ou anhydres.

L'études de spectres électroniques des complexes suggèrent que le Ni et Co sont des complexes de géométrie octaédrique avec le nombre de coordination avec le 6 consistent propriétés thermiques et spectroscopiques.

Mots clés : Extraction liquide-liquide, Acide caprique(decanoïque), Cobalt(II), nickel(II)

Listes des tableaux

Tableau I.1: Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide	13
Tableau I.2 : Valeurs des constantes de dimérisation et distribution de l'acide caprique	16
Tableau I.3: Extraction d'aluminium, gallium et l'indium par l'acide caprique	22
Tableau I.4: Extraction de plomb par l'acide caprique	23
Tableau I.5: Extraction de plomb par l'acide caprique	23
Tableau I.6: Extraction de métaux de transition par l'acide caprique	24
Tableau I.7: Extraction de métaux de transition par l'acide caprique	24
Tableau I.8: Extraction de métaux de transition par l'acide caprique	25
Tableau I.9: Extraction de métaux de transition par l'acide caprique	26
Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques d'acide caprique	29
Tableau II .2 : Certains des résultats de IR analyse des spectres	38
Tableau II.3 : Résumé quelques valeurs de points de fusion .	39
Tableau II.3 : les résultats expérimentale du point de fusion	43

Listes des figures

Figure.I.1 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide	07
Figure I.2: Les courbes de log D en fonction $\log [H^+]$ pour l'extraction d'ions métallique par l'acide caprique (decanoïque) dans le benzène.	18
Figure I.3: courbes de log $CM,0$ en fonction de $(\log[M^+] - n \log[H^+])$ pour l'extraction d'ions métallique avec l'acide caprique dans le benzène.	19
Figure II.1 : Formule semi-développée d'acide caprique	28
Figure II.2 : Influence du pH sur le coefficient de distribution.	31
Figure II.3 : Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution D à pH constant.	32
Figure II .4 : Influence du pH sur le coefficient de distribution.	33
Figure II.5 : Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution D à pH constant.	34
Figure II.6 : la structure des complexes	35
Figure II.7: UV –VIS de Ni(II) decanoate	36
Figure II.8: UV –VIS de CO(II) decanoate	36
Figure II.9: spectre IR de l'acide caprique	37
Figure II.10 : spectre IR de cobalt(II) decanoate	38
Figure II.11 : spectre IR de nickel (II) décanoate	39
Figure II .12. Banc Kofler	40

sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
------------------------------	----

<p style="text-align: center;">CHAPITRE I GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX</p>

I-1-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX	03
I-1-1-Introduction.....	03
I .1.2.principe de base de l'extraction liquide - liquide.....	03
I .1.2.1 Expression du partage.....	04
I.1.2.2.Efficacité d'une extraction.....	06
I.1.2.3.Facteur de séparation	06
I.1.2.4.Constante de distribution Kd	07
I.1.3.CLASSIFICATION DES DIFFERENTS SYSTEMESD'EXTRACTION.....	08
I.1.3.1.distribution par simple partage	08
I.1.3.2. distribution impliquant un extractant chelatant et/ou acide (echange cationique).....	08
I.1.3.3. distribution impliquant une solvation en phase organique	09
I.1.3.4. distribution par formation de paires d'ions	10
I .1.4.Système synergique	11
I.1.5.Les diluants et leur rôle	11
I.2.Les grandes classes d'agents extractants.....	14
I.2.1.Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acide caprique	15

CHAPITRE II

Etude de l'extraction cobalt(II) et nickel(II)

II.1. Caractéristiques de l'acide caprique	28
II.1.1. propriétés physiques	28
II.2. Etude du comportement de l'acide caprique en phase liquide-liquide	29
II.2.1. Partie Expérimentale.....	29
II.3. Extraction du cobalt(ii) par l'acide caprique a force ionique constante.....	29
II.3.1. Partie Expérimentale	29
II.4. Résultats et Discussions	30
II.5 L'Extraction du Cobalt(II).....	30
II.5.1 Effet du pH	30
II.6 Effet de la concentration de l'acide caprique	32
II.7 Extraction du nickel (II).....	33
II.7.1 Effet du pH	33
II.8 Effet de la concentration de l'extractant	33
II. 9 Synthèses des complexes	34
II.9. 1 Matériaux et mesures	34
II.9. 2 Préparation des complexes	35
II.9. 3. Mesures de conductivité molaires.....	35
II.10 Spectres UV-VIS	35
II.11 Les spectres IR.....	37
II.12. Point de fusion	39
II.12.1. Définition du point de fusion.....	39

SOMMAIRE

II.12. 2.Présentation du banc Kofler.....	40
II. 12.3. Utilisation du banc Kofler	41
II.12.4 Résultats et discussion	43
II.6.4.1.Point de fusion par système kofler	43
CONCLUSION GENERALE.....	44
REFERENCES BILIOGRAPHIQUES.....	45

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, l'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant, s'est avérée l'un des procédés physico-chimiques ayant connu un développement assez constant, comparativement à d'autres techniques de séparation. Les premières industries qui ont développé cette technique, ce sont les industries pharmaceutique et nucléaire dans les années 40-50.

Dans les années 55-65, c'est au tour des industries pétrolière et pétrochimique de l'utiliser.

Dans les années 60, l'extraction liquide -liquide est développée en hydrométallurgie et permet de récupérer les métaux, comme l'uranium, le cuivre, le gallium...contenus solutions dans des aqueuses

L'avantage de l'extraction liquide-liquide réside dans sa simplicité et surtout sa haute performance, l'efficacité et le coût relatif de l'équipement utilisé qui permet d'atteindre des degrés de séparation assez élevés

D'une manière générale, l'extraction liquide - liquide est une technique qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants en tirant profit des différences de leur distribution dans deux liquides pratiquement non miscibles.

La procédure consiste à mettre en contact intime la solution d'alimentation, contenant les constituants à séparer (solutés) avec un autre liquide appelé solvant qui va extraire préférentiellement un ou plusieurs des solutés pour donner naissance à la phase extrait Cette méthode est, en général, plus économique que les procédés purement chimiques qui nécessitent souvent des produits couteux.

Les systèmes biphasiques considérés sont composés :

- d'une solution aqueuse (solution d'alimentation ou solution d'extraction) contenant des ions, qui selon la nature et la composition de la solution, existent sous la forme d'ions libres ou d'ions complexés ;
- d'une phase organique (solution extractante) immiscible à l'eau, composée de l'extractant mis en solution dans un diluant.

L'extractant est une molécule capable de réagir avec les espèces à extraire, par l'intermédiaire de groupements fonctionnels adéquats.

Le diluant n'a généralement pas de propriétés extractantes. Son rôle est de dissoudre l'extractant, mais ses propriétés physico-chimiques peuvent néanmoins avoir une influence marquée sur les mécanismes d'extraction. ses applications dans d'autres domaines ne sont pas

moins fameuses : le nucléaire (purification de l'uranium, retraitement des combustibles usés), la pétrochimie (Séparation d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, raffinage des huiles de graissage) ou encore l'environnement (recyclage de métaux tels que le chrome à partir de déchets, ou d'acides à partir de bains usés de traitement de surface, ...).

Ce mémoire décompose deux chapitres principaux :

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

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du cobalt(II) et nickel(II) par l'acide caprique en fonction des paramètres pH, concentration de l'extractant et ensuite, étude structurales des complexes du cobalt(II) et nickel(II) décanoate.

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

Chapitre I

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

I.1. 1.INTRODUCTION

La séparation du cobalt et du nickel en milieu industriel utilise principalement la technique d'extraction liquide-liquide avec des agents complexant. Cette méthode est employée dans plusieurs procédés chimiques pour la production de sels inorganiques tels que les chlorures de nickel ou de cobalt. Il existe une grande variété d'agents complexant et de conditions de séparation pour effectuer l'extraction liquide-liquide du cobalt et du nickel. Ces extractants sont pour la plupart des acides phosphoriques organiques qui ont la possibilité de complexer avec le nickel ou avec le cobalt. La séparation s'effectue en utilisant deux phases; une organique qui possède une grande affinité pour l'agent complexant et une phase aqueuse.

La phase organique le plus couramment utilisée est le kérosène [1-2]. Il est nécessaire d'ajuster avec une grande précision les paramètres tels que le pH, la concentration d'agents complexant et l'ajout de sels comme le sulfate d'ammonium afin d'optimiser la séparation.

Le facteur de décontamination est défini pour ce type d'extraction comme le rapport de la concentration de cobalt dans la phase organique et la concentration de nickel dans la phase organique ($[Co]_{or}/[Ni]_{or}$). Plus la valeur du facteur de séparation est importante, plus le cobalt se retrouve dans la phase organique et plus le nickel reste dans la phase aqueuse. Cette technique n'est malheureusement pas très adaptée à la purification du cobalt puisque les valeurs des facteurs de séparation ne sont pas très élevées. Il est aussi très important que la teneur de cobalt dans la fraction de nickel soit la plus petite possible afin de limiter l'impact de l'interfèrent de Co. L'utilisation de résines échangeuses d'ions est nécessaire afin d'éliminer les traces de métaux et ainsi produire du nickel et du cobalt de haute pureté et ce même dans le milieu industriel [3-4].

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

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble, le sel ou l'acide minéral, dans un solvant organique en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes. Le processus de complexations a lieu à l'interface entre les deux liquides mis-en. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexant dont les groupement hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [5-6].

L'extraction liquide –liquide est fondée sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles.

Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue. L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives donc, approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans deux phases [7].

On peut donc écrire:

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

$$\mu_M = \mu^{\circ}_M + RT \ln a_M$$

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

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

a: activité chimique de M.

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

P: constante de partition.

I.1.2.1 Expression du partage

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

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



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

$$K = \frac{a_{\bar{M}}}{a_M} \tag{I-1}$$

avec

a_M et $a_{\bar{M}}$: 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 :

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

avec

γ_M : coefficient d'activité de M,

$[M]$: concentration molaire de M,

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

L'expression (I-2) devient alors :

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

Trois cas peuvent se présenter :

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

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

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

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]} = \text{cte}$$

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

$$K' = \frac{[\bar{M}]}{[M]}$$

3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'équation (I-2). Dans la pratique, pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution

D, qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément M dans chaque phase. Son expression est la suivante :

$$D = \frac{\text{Concentration totale de l'espèce en phase organique}}{\text{Concentration totale de l'espèce en phase aqueuse}} = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad (\text{I-3})$$

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

Lorsque l'extraction est réalisée grâce à un extractant E qui réagit chimiquement avec M selon $M + E \rightleftharpoons ME$, on peut établir de la même façon l'expression de D, c'est ce que nous verrons ci-dessous.

I.1.2.2. Efficacité d'une extraction

L'extraction liquide-liquide peut être exprimée par son efficacité ou le taux de métal

$$\text{extrait :} \quad E\% = 100 \frac{C_M V_M}{C_M V_M + C_M V_M} = 100 \frac{D}{D + (V_M / V_M)} \quad (\text{I-4})$$

L'efficacité E met en évidence le rapport des phases organique et aqueuse.

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_M = V_M$).

$$E\% = 100 \frac{D}{D+1} \quad (\text{I-5})$$

I.1.2.3. Facteur de séparation

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

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (\text{I-6})$$

D_M : coefficient de distribution de l'espèce M.

D_N : coefficient de distribution de l'espèce N.

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité [7].

I.1.2.4. Constante de distribution K_d

La constante qui décrit la distribution entre deux phases, d'une espèce chimique bien définie du soluté (par exemple la forme moléculaire) s'appelle la constante de partage ou constante de partition (ou même, la constante de distribution). Lorsqu'un soluté M est distribué entre deux phases (aqueuse et organique) et est à l'équilibre avec $[A]_{aq}$ et $[A]_{org}$ les concentrations dans les phases aqueuse et organique, respectivement.

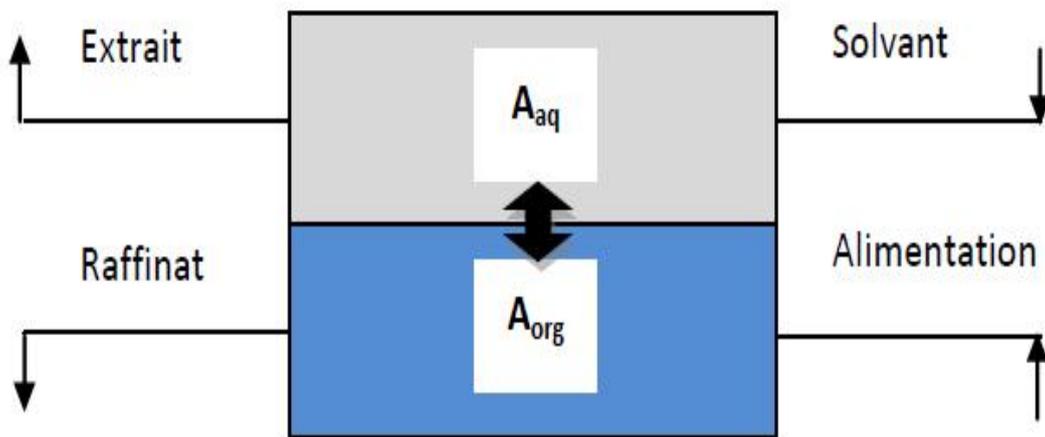
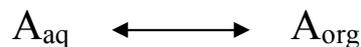


Figure.I.1 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

La loi de distribution est exprimée de la façon suivante :



$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (I-7)$$

K_d : Constante de distribution.

Le rapport de concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat à l'équilibre, appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases, ainsi que la faisabilité de l'opération. Cependant cette loi n'est pas thermodynamiquement rigoureuse sous cette forme, car elle ne tient pas compte des coefficients d'activités des différentes espèces. Elle ne s'applique pas non plus lorsque l'une des espèces se dissocie ou s'associe dans l'une ou l'autre des phases. Aussi est-il plus facile d'introduire le rapport de distribution D [8, 9, 10].

I.1.3 CLASSIFICATION DES DIFFERENTS SYSTEMES D'EXTRACTION

Plusieurs systèmes de classification existent dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominent. Le premier est présent par Tremillon [11] et le second par Marcus et Kertes [12]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce dernier. La classification de Marcus et Kertes est fondée sur le type de mécanisme d'extraction mise en œuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques. Quatre systèmes d'extraction sont recensés :

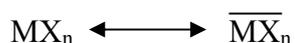
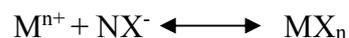
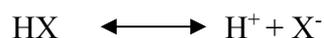
- Distribution par simple partage
- Distribution impliquant un extractant aux propriétés chélatantes et/ou acide
- Distribution impliquant une solvation en phase organique
- Distribution par formation de paires d'ions

I.1.3.1. distribution par simple partage

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

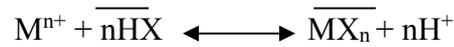
I.1.3.2. distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)

Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique M^{n+} par un extractant chélatant HX situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement). Le complexe forme MX_n est neutre électriquement et "complètement" coordonné. L'extractant HX est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse. L'extraction de M peut être formellement écrite suivant les différents équilibres ci-dessous :



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

On a alors :



La constante d'équilibre s'écrit comme suit :

$$K = \frac{a_{H^+}^n a_{\overline{MX_n}}}{a_{M^{n+}} a_{\overline{HX}}^n} \quad (I-8)$$

L'extractant se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ainsi, le pH a une très forte influence sur l'extraction. Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait : une, liée à un échange cationique et une autre, qui peut varier selon la catégorie d'extractant. Ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés ou des hydrox oximes.

I.1.3.3. distribution impliquant une solvation en phase organique

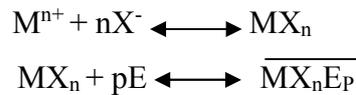
La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvates par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de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

L'extraction par solvation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique. La solvation nécessite que l'extractant puisse impliquer un doublet libre dans une liaison avec l'espèce à extraire, grâce à un atome donneur tel que O-, N-, S- ou P- etc. À titre d'exemple, on peut citer les cétones, les alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphorés ou oxyde de phosphore. Il est toutefois important de signaler qu'une fonction de type donneur d'électrons ne suffit pas pour que la molécule agisse comme un extractant solvatant ; en effet, encore faut-il qu'elle soit beaucoup plus soluble en phase organique. La plupart des extractants ont une petite partie hydrophile (la partie donneuse d'électrons) et une partie hydrophobe beaucoup plus

importante, permettant la solubilisation dans le diluant. L'extraction par solvatation pour une espèce I peut se résumer ainsi :



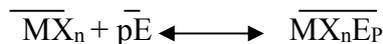
Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée. C'est ce qui se passe avec un ion métallique Mu^{n+} . Un contre-don, halogène X^- par exemple, joue le rôle de ligand afin de former un complexe neutre : MX_n . Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvate en phase organique par un extractant approprié :



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



La solvatation a alors lieu en phase organique :



Cependant, ces deux schémas correspondent au même équilibre thermodynamique.

I.1.3.4. distribution par formation de paires d'ions

L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvates par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit d'une extraction d'ions associés. La partie cationique de la paire d'ions est habituellement un cation alkyl ammonium, arsonium ou phosphonium. Dans le cas d'une extraction par les amines, cette dernière est préalablement salifiée par un acide minéral :



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



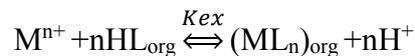
I.1.4. Système synergique

T.V. Healy [13], en s'appuyant sur les trois classes d'extractants acide, neutre et anionique, a établi une liste comprenant 6 couples d'extractants susceptibles d'engendrer un synergisme :

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

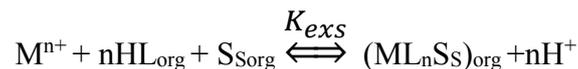
Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans le système synergique sont les suivants :

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



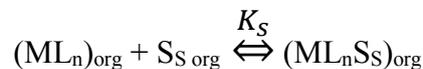
K_{ex} : Constante d'équilibre d'extraction.

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



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

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



K_S : Constante de synergie

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

- La densité éloignée de celle de la phase aqueuse,
- La 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 souvent, des critères d'ordre économique et technique entrent en jeu dans le choix [14]. Les solvants qui présentent un moment dipolaire permanent sont définis comme solvants dipolaires par opposition aux solvants apolaires qui ne possèdent pas de moment électrique. Selon les interactions spécifiques avec le soluté, on peut classer les solvants en:

- **solvants protiques** (hydrogène mobile): eau, ammoniac, alcools, phénols, acides, amides non substitués;
- **solvants aprotiques dipolaires** (ne peuvent pas donner de protons mais sont fortement polaires): cétones, diméthylformamide, dérivés nitrés, nitriles, sulfones;
- **solvants aprotiques apolaires** essentiellement les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.

Ces classifications n'ont rien de rigoureux, de nombreuses autres sont encore proposées.

D'autre part, la nature du soluté intervient pour beaucoup aussi. Ainsi, un acide gras tel que l'acide stéarique présente un caractère polaire (groupement carboxylique) mais aussi un caractère apolaire (longue chaîne hydrocarbonée).

Lorsque dans une molécule le centre de gravité des charges (électrons-noyaux) ne sont pas confondus, celle-ci possède un moment électrique (ou moment dipolaire) (μ). Ce moment Définit en quelque sorte l'énergie de liaison (de van der Waals).

La constante diélectrique (ϵ), elle, définit la polarisabilité moléculaire (ou polarisation moléculaire); elle permet de se rendre compte de l'affinité des solvants entre eux. Dans le tableau 1, on donne les principaux solvants utilisés dans les opérations d'extraction liquide-liquide des métaux.

Tableau (I.1) : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide [15].

	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
Nétrobenzène	/	34.78	/
m-dichlorobenzène	1.28	5.0	0.1
Alcools:			
Hexanol-1	0.82	13.3	7
Octanol-1	0.82	10.34	/
Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
2-Ethyl-1-hexanol	/	4.4	/
Ether:			
Diéthylique	0.72	4.2	7.5
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.5
di(2-chloroéthyl)éther	/	21.2	/
Cétones:			
Diéthylcétone	0.8	17	16
Méthylisobutylcétone	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.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 des métaux. Les extractants les plus connus peuvent être classés comme suit [16-17]:

- **Les extractants acides:**

- ✓ Les acides mono- et dialkylphosphoriques, tels que les acides mono- et di-(2-éthylhexyl) Phosphoriques et l'acide di (p-octylphényl) phosphorique.
- ✓ Les acides phosphoriques, comme par exemple l'acide mono (2-éthylhexyl) phosphorique.
- ✓ Les acides phosphoriques, comme l'acide di(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique et l'acide

di(2-éthylhexyl)phosphinique.

- **Les extractants basiques:**

Les amines primaires, secondaires et tertiaires et les sels d'ammonium quaternaires, tels que: la di(tridécyl)amine, la di(isotridécyl)amine, la tri(octyl)amine, la tri(isooctyl)amine et le chlorure de tri(octylméthyl)ammonium.

- **Les extractants par solvatation:**

- ✓ Les trialkylphosphates, comme le tri(n-butyl)phosphate.
- ✓ Les dialkylalkylphosphonates, tel que le di-n-butylbutylphosphonate.
- ✓ Les oxydes de tri-alkylphosphines comme exemple l'oxyde de tri-octyl phosphine.

- **Les extractants par chélation:** les oximes, les acylpyrazolones et les hydroxy bases de Schiff.

- **Extraction par des cétones**

Les cétones sont des composés de type $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{R}$. Elles permettent l'extraction d'ions métalliques à travers l'atome d'oxygène doublement lié au carbone. L'extraction s'effectue par solvatation. En effet, compte tenu qu'aucun hydrogène labile n'est présent sur la cétone,

cet extractant ne peut agir comme un échangeur cationique. Outre ces cétones, la littérature recense les β -dicétones, telle que la l'Hostarex DK-16.

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

S. Przeszlakowski et coll. [18] 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 mieux extrait pour un $\text{pH}_{1/2}$ de 1,55, suivi du cobalt(II) pour un $\text{pH}_{1/2}$ de 4,0. Le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) ont approximativement le même $\text{pH}_{1/2}$ d'extraction ($\text{pH}_{1/2} = 6,6$).

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

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

- **Extraction par des acides carboxyliques**

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

J.S. Preston [19] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique¹⁰, 2-bromodécanoïque, naphténiq ue 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, comme nous l'avons dit précédemment, la possibilité pour ce type d'acide d'extraire à la fois par échange cationique et solvation:



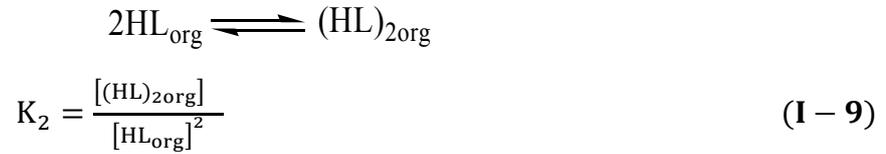
En milieu sulfate, E. Jääskeläinen et coll. [20,21] confirment ce mécanisme d'extraction pour le nickel(II).

I.2.1 Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acide caprique

Nous nous sommes ensuite intéressés dans cette partie à l'extraction du cuivre(II) et tous les métaux de transition qui lui sont plus ou moins proches par l'acide caprique.

Dans l'extraction d'ions métalliques avec l'acide caprique, il est indispensable d'avoir des informations sur la partition de l'acide caprique entre les phases aqueuses et organiques. On connaît que l'acide caprique existe sous forme dimère dans la plupart des diluants de faibles

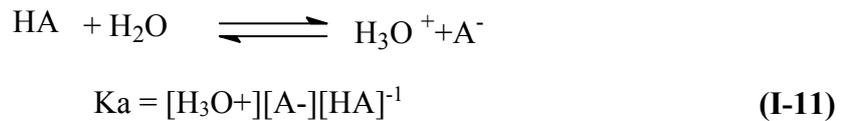
polarités, qui ne forment pas avec cet acide des liaisons hydrogènes forts [22.23]. La dimérisation de HA dans la phase organique est donnée par



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



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



Dans le tableau I.2, on donne deux valeurs de log K_d dans deux systèmes diffueront

Tableau I.2 : Valeurs des constantes de dimérisation et distribution de l'acide caprique

Phase aqueuse	Diluent	Log (K2) M-1	Log(Kd)	Ref.
		1		
0.1 M (Na ⁺ , H ⁺) ClO ⁻⁴	Benzène	2.85	2.4	[24]
	méthyl-4 pentanone-2		4.04	[18]

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

Le mécanisme d'extraction par l'acide caprique et la nature des complexes métalliques formés, dépendent de plusieurs facteurs [25.26] :

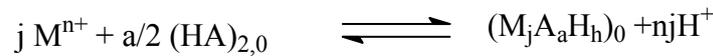
- La concentration des cations métalliques.
- La nature des solvants organiques.

- L'acidité de la phase aqueuse.
- Type de cations extraits.

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

Comme il est évident du traitement suivant, c'est avantageux et souvent indispensable d'étudier la concentration totale du métal dans la phase organique équation 14 au lieu de la proportion de distribution conventionnellement utilisé équation 13.

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



Avec

$$K_{ex(jah)} = \frac{[M_jA_aH_h]_0 [H^+]^{n_j}}{[M^{n+}]^j [(HA)_2]_0^{a/2}} \quad \text{(I-12)}$$

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

$$\begin{aligned} D &= \frac{C_{M,0}}{C_{M,w}} = \sum_j \sum_a j [M_jA_aH_h]_0 / [M^{n+}] \cdot \alpha_M \\ &= \sum_j \sum_a (j K_{ex(jah)} [M^{n+}]^{(j-1)} \alpha_M^{-1} [(HA)_2]_0^{a/2} [H^+]^{-n_j}) \end{aligned} \quad \text{(I-13)}$$

$C_{M,0}$: les concentrations totales du métal dans les phases organiques

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

α_M : le coefficient de réaction tenant compte du complexations du métal dans la phase aqueuse [5 .27].

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

$$C_{M,0} = \sum_j \sum_a j [M_jA_aH_h] = \sum_j \sum_a (j K_{ex(jah)} [M^{n+}]^j [(HA)_2]_0^{a/2} [H^+]^{-n_j}) \quad \text{(I-14)}$$

Quand $M_jA_aH_h$ est responsable de l'extraction, on peut tirer respectivement des équations (13) et (14) les équations 15 et 16 Sont tiré d'équations 13 et 14, respectivement :

$$\log D = (j-1) \log [M^{n+}] + \frac{a}{2} \log [(HA)_2]_0 - n_j \log [H^+] - \log \alpha_M + \log j + \log K_{ex(jah)} \quad \text{(I-15)}$$

Et

$$\log C_{M,0} = j(\log[M^{n+}] - n \log[H^+]) + \frac{a}{2} \log[(HA)_2]_0 + \log j + \log K_{ex(jah)} \quad (I-16)$$

Selon l'équation 16, la courbe de logD en fonction $-\log[H^+]$ à $[(HA)_2]_0$ constante, est une droite de pente de n seulement quand j et αM sont égaux à l'unité. Pour l'espèce polymère extraite, le coefficient de distribution D, dépend non seulement de $[H^+]$ et $[(HA)_2]_0$, mais aussi de la concentration d'ion métal. La droite tirée l'équation 15 donne une courbe présente par la figure I.2.

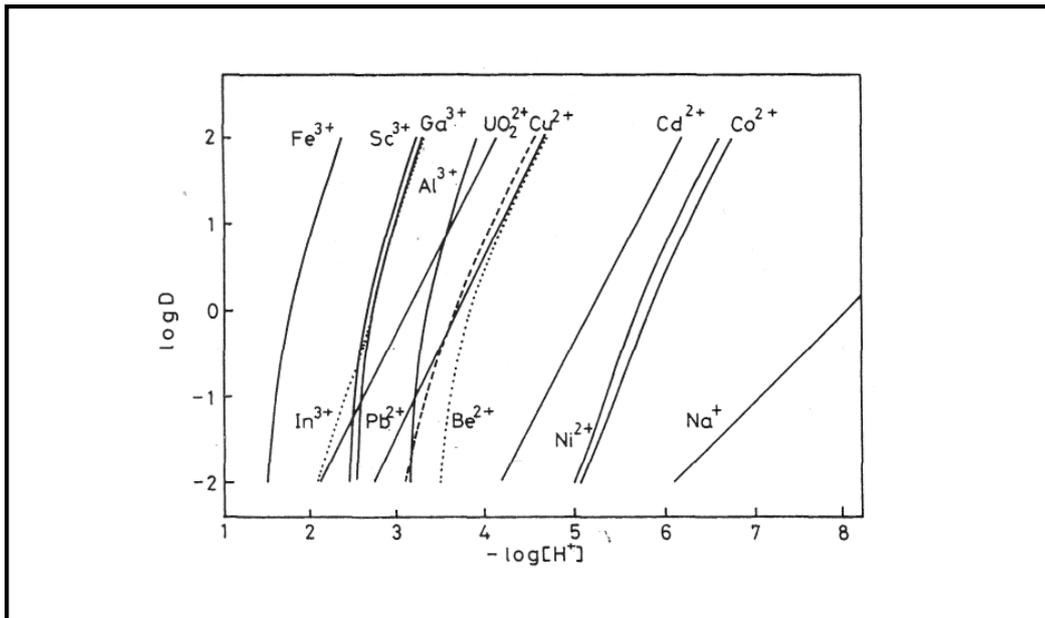


Figure I.2: Les courbes de logD en fonction $\log [H^+]$ pour l'extraction d'ions métallique par l'acide caprique (decanoïque) dans le benzène.

Ces courbes sont tirées de l'équation (I-15) avec les résultats pris de références [28], à la concentration totale de métal $C_M = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ et la concentration totale d'acide caprique $CHA = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$.

Comme il est indiqué dans Figure I.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 (I-16), le diagramme de $\log C_{M,0}$ en fonction de $(\log[M^{n+}] - n \log[H^+])$ à concentration d'acide caprique constante présente une droite de pente j (degré de polymérisation). Si deux ou plusieurs espèces avec des différents degrés de polymérisation sont responsable de l'extraction, comme dans le cas d'indium, le cobalt et le nickel [28] ce diagramme donne une courbe figure I.2.

L'analyse de cette courbe nous a permis de voir la variation dans le degré de polymérisation de l'espèce extraite [27, 28].

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

Si la concentration de l'acide caprique est élevée et la concentration du métal est basse dans la phase organique, le plus bas degré de polymérisation de complexe extrait est observé [29].

Le diagramme, selon l'équation (I-15) a une utilisation générale dans des études non seulement sur le système d'extraction carboxylate mais aussi sur le système d'extraction chélate. par exemple, le vanadium (V) 8-quinolinolate a été trouvé pour être extrait comme un oxo-, se rapprochant de la forme dimérique dont la structure est établie par la cristallographie RX.

L'équation (I-16) donne directement la relation suivante :

$$\log C_{M,0} - j(\log[M^{n+}] - n\log[H^+]) = \frac{a}{2} \log[(HA)_2]_0 + \log j + \log K_{ex(jah)} \quad (I-17)$$

Le côté gauche de l'équation (I-17) peut être tracé en fonction de $\log[(HA)_2]_0$ sous des conditions où seulement un j-mérisation de carboxylate est responsable de l'extraction. Les courbes sont calculées par l'équation (I-16) avec les résultats pris dans les mêmes références que dans la figure I.1 et dans les mêmes conditions.

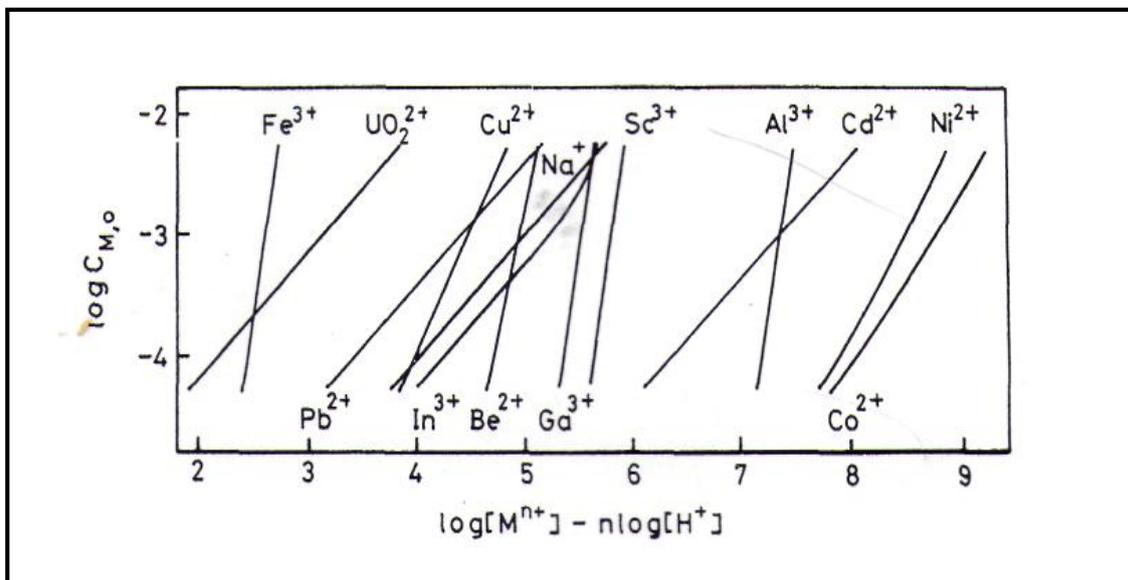
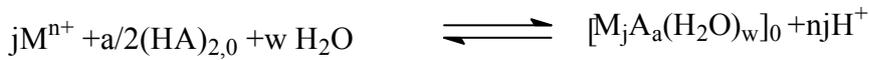


Figure I.3: courbes de $\log C_{M,0}$ en fonction de $(\log[M^{n+}] - n \log[H^+])$ pour l'extraction d'ions métallique avec l'acide caprique dans le benzène.

La courbe est une droite de pente $(a/2)$, permettant ainsi la détermination du nombre de ligand carboxylate impliqués dans l'espèce extraite. De l'intersection de la courbe, nous trouvons la constante d'extraction $\log K_{ex(jah)}$. Quand deux (ou plus) espèce

impliquant un nombre différent de lignant d'acide caprique responsable à l'extraction, la diagramme du côté gauche d'équation (I-17) 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 lignant carboxylate impliqués dans l'espèce extraite et la constante d'extraction correspondante peut être déterminée [30, 31].

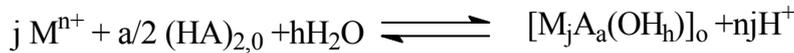
Quand le nombre de coordination de l'ion métallique dans l'espèce extraite ne satisfait pas la coordination avec le carboxylate et l'acide carboxylique, la détermination d'eau doit être faite sur l'espèce extraite. Si une espèce hydratée extraite est impliquée dans l'extraction, l'équilibre suivant est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



Avec :

$$K = [M_jA_aH_h(H_2O)_w]_0 [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HA)_2]_0^{-a/2} \quad (I-18)$$

Quand la 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_jA_aH-h , l'espèce extraite doit être écrite comme $M_jA_a(OH)_h$ avec l'équilibre d'extraction suivant :



Avec:

$$K = [M_jA_aH_h(OH)_h]_0 [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HA)_2]_0^{-a/2} \quad (I-19)$$

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



Avec :

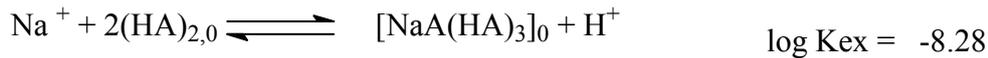
$$K = [M_jA_aH_hO_{h/2}]_0 [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HA)_2]_0^{-a/2} \quad (I-20)$$

Les sels des métaux alcalins sont généralement employés pour tenir la force ionique constant de la phase aqueuse. Donc, même dans l'extraction d'un ion de métallique d'autre que des

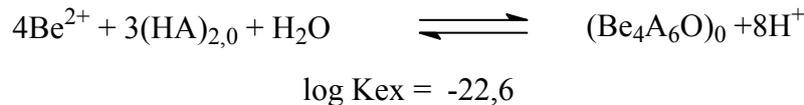
ions des métaux alcalin avec l'acide caprique, nous devons aussi considérer l'extraction d'ions des métaux alcalin comme des carboxylates simples ou bien un mélange métal-carboxylate.

Dans l'extraction d'ions de métal d'alcalin 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 caprique dans benzène, Nakasuka [32] ont proposé l'équilibre d'extraction suivant :



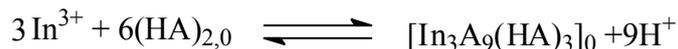
Dans le cas des métaux des alcalins terreux, Kodama et coll. [33] ont trouvé l'équation (I-20) approprié à l'extraction de béryllium (II) avec l'acide caprique dans le benzène. La titration Karl-Fischer a révélé une molécule d'eau par quatre Be, ces auteurs ont proposé l'équilibre d'extraction suivant :



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

Dans le cas de l'aluminium, Gallium et Indium ces ions se forment jusqu'à un hexane décanat avec la non coordination de solvants comme le toluène et le benzène [35, 36].

Dans l'extraction d'indium, les trois espèces est 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 [19], 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 décanat.

Dans le tableau I.3 on résumé La composition et la constante d'extraction du divers caprate des l'aluminium, Gallium et l'indium

Tableau I.3: Extraction d'aluminium, gallium et l'indium par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	LogKex	Référence
benzène	$A_{16}A_{12}(OH)_6$,	-46.1	[36]
	$Ga_6A_{18}(H_2O)_6$	-34.3	[35]
	$Ga_6A_{12}(OH)_6$	-35.8	
	$GajAaHh (j<6)$		
	$InA_3(HA)_3$	-7.34	[36]
	$(InA_3(HA))_3$	-18.6	
	$(InA_6(OH))_6$	-36.1	
Toluène	$Ga_6A_{18}(H_2O) w (w>6)$ $GajAaHh (j<6)$	-33.21	[35]
chlore Benzène	Ga_3A_9	-19.14	
1,2DCE	GaA_3	-9.42	
	Ga_3A	-18.9	
1-octanol	$GaA_2(OH)$	-9.54	[35]
	$Ga_2A_4(OH)_2$	-14.92	
	Ga_2A_6	-15.26	
1-octanol	$Ga_2A_4(OH)_2$	-14.92	[18]
	Ga_2A_6	-15.26	
	InA_3	-7.45	
	AlA_3	-12.01	
	$AlA_2(OH)$	-11.96	
	Al_4A_{12}	-35.86	
$Al_4A_8 (OH)_4$	-35.38		

Dans le cas de plomb deux espèce extraite, $PbA_2(HA)_2$ et $PbA_2(HA)_4$, ont été trouvée dans l'extraction de plomb par l'acide caprique dans le benzène [22].

Dans le tableau I.4 on résumé La composition et la constante d'extraction de plomb par l'acide caprique.

Tableau I.4: Extraction de plomb par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	LogKex	Référence
Benzène	$PbA_2(HA)_2$	-7.12	[22]
	$PbA_2(HA)_4$	-6.80	

Le Scandium, est extraite comme caprate hexamerique de scandium $(ScA_3)_6$ dans le benzène de $\log K_{ex} = -32.8$ [23] est diffère de caprate hexamerique d'Al (III), Ga (III) et In (III) dans cela l'ancien est ni hydraté, ni hydrolysé.

Dans le cas des actinides l'extractabilité de 20 ions différents de métaux avec une série d'acides Carboxyliques aliphatiques (de l'acides pentanoïque aux caprique) dans le chloroforme était examiné par Pietsch et Sinic [37].

Dans ce travail, le maximum extractability de thorium a été obtenu avec l'acide hexanoïque et celui d'Uranium avec l'acide nonanoïque. Pietsch [38] a aussi décrit l'extraction de thorium avec l'acide hexanoïque dans le chloroforme.

L'extraction du butanoate de thorium par le chloroforme est utile pour la séparation de thorium des métaux suivants : Ca, Mg, Ba, Pb, Zn, Cd, Be, Ni et Co [39].

Selon une étude sur l'extraction d'uranium (VI) par l'acide caprique dans le benzène, l'uranium a été extrait comme $UO_2A_2(HA)_2(H_2O)_2$ et $UO_2A_2(HA)_4(H_2O)_2$.

Le tableau I.5 est résumé La composition et la constante d'extraction des actinides par l'acide caprique

Tableau I.5: Extraction de plomb par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	LogKex	Référence
benzène	$ThA_4(HA)_4$		[18]
	$UO_2A_2(HA)_2(H_2O)_2$	-5.66	
	$UO_2A_2(HA)_4(H_2O)_2$	-5.83	
	$UO_2A_2(HA)_2$ $AmA_3(HA)_5$		[18]

Dans le cas des métaux de transition Kyrs [25] a essayé de séparer le Zr de Nb par les acides Carboxyliques aliphatique (de C7 à C9) dans le benzène et Lobanov et coll. [40] a proposé $Zr(OH)_3A$, qui ne semble pas être extractible.

Nakasuka a extrait l'espèce dimerique $(VO)_2A_4$ dans l'extraction de vanadium (IV) par l'acide caprique dans le benzène.

Dans le cas de l'extraction de Mn (II) en solution du chlorure d'ammonium par l'acide caprique donne le benzène, Bartecki et coll. [41] ont proposé que la complexe extrait de forme dimérique, $Mn_2A_4(HA)_4$, avec l'addition de petite quantité de tri- et tétramères. L'espèce extraite est de forme monomérique $M_nA_2(HA)_2$, dans le décane [42], qui semble peu probable.

Le caprate trimerique de Fer(III) Fe_3A_9 a été trouvé dans l'extraction de fer par l'acide caprique dans le benzène [43].

Tableau I.6: Extraction de métaux de transition par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	LogKex	Référence
Benzène	$Mn_2A_4(HA)_4$	-13.7	[41]
	$(VO)_2A_4$	-9.9	[44]
	Fe_3A_9		[28]

Les deux ions métalliques de Cobalt et Nickel ont une similitude d'extraction par les acides carboxyliques. Un monomère $MA_2(HA)_4$ et un dimère $M_2A_4(HA)_4$ sont en équilibre dans des solvants non polaires, tandis que dans des solvants comme l'octanol, un monomère, MA_2 , est extraite comme à été présente donne le tableau I.7. L'espèce monomérique extraite est $CoA_2(HA)_2$ et $CoA(OH)(HA)_2.H_2O$ [45].

Tableau I.7: Extraction de métaux de transition par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	logKex	Référence
Heptane	$CoA_2(HA)_2$	-11.26	[45]
	$CoA(HA)(HA)_2.H_2O$		
benzène	$CoA_2(HA)_4$	-11.2	[28]
	$Co_2A_4(HA)_4$	-19.7	
	$CoA_2(HA)_4$	-11.21	[46]
	$Co_2A_4(HA)_4$	19.28	
	$NiA_2(HA)_4$	-11.27	[35]
	$Ni_2A_4(HA)_4$	-19.17	
$NiA_2(HA)_4$	-11.34		
$Ni_2A_4(HA)_4$	-19.15		
	$CoA_2(HA)_4$	-11.26	

Le zinc (II) est extrait comme monomère $[ZnA_2(HA)_h]$, avec $h = 0, 1, 2, 4$ dans les solvants non polaires. En présence de sodium, un mélange de complexe métallique

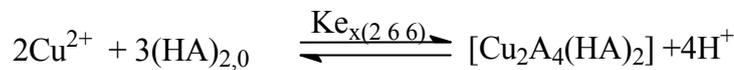
ZnNaA₃(HA)₅ est extrait par l'acide caprique dans le benzène [32]. Dans le cas de l'extraction de cadmium, CdNaA₃(HA)₅ et CdNaA₃(HA)₇ ont été trouvés en plus de CdA₂(HA)₄. Dans le tableau I.8 on résume la composition et la constante d'extraction des divers métaux de transition par l'acide caprique.

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

Solvants	Espèce Extraite	LogK _{ex}	Référence
Benzène	ZnNaL ₃₅ HL	-13.86	[32]
	CdL ₂₄ HL	-9.43	
	CdNaL ₃₅ HL	-14.00	
	CdNaL ₃₇ HL	-14.8	

Le Cuivre (II) est extrait comme un dimère Cu₂A₄(HA)₂ dans des solvants non-polaires [35], une espèce monomérique est extraite avec le dimère. À cause de la grande solvatisation par les alcools et les cétones, l'espèce monomérique et dimérique sont en équilibre dans ces solvants.

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



La constante d'extraction est formulée comme :

$$\log K_{ex(262)} = \beta_{26} K_{D,Cu_2A_4(HA)_2} K_{D,(HA)_2}^{-3} \quad (\text{I-21})$$

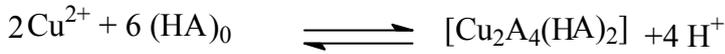
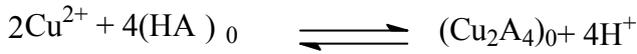
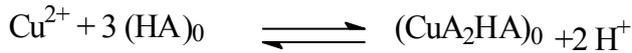
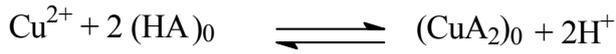
Où β₂₆ est la constante de formation complète de Cu₂A₄(HA)₂ dans la phase aqueuse, donc

$$\beta_{26} = [\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2] [\text{H}^+]^4 [\text{Cu}^{2+}]^{-2} [(\text{HA})_2]^{-3} \quad (\text{I-22})$$

K_{D,Cu₂A₄(HA)₂} et K_{D,(HA)₂} sont les constantes de distribution du dimère caprat de cuivre.

Kojima et coll. [24] ont trouvé que les constantes d'extraction pour Cu₂A₄(HA)₂ est dans la gamme de -11.5 à -11.6, tableau- I.7.

Dans l'extraction de cuivre (II) par l'acide caprique dans l'octanol-1, Yamada et coll. [47] a montré que le monomérique et dimérique caprates de Cu (II) étaient responsables de l'extraction :



Plus loin dans l'extraction du caprate de cuivre (II) par divers alcools [48] et cétones [49], Yamada a révélé que le monomérique decanoate de Cu (II) a été extrait ensemble avec le dimérique. Ainsi, la dimérisation du caprate de cuivre (II) dans le solvant organique est fortement influencée par la solvation de solvant. La différence entre la solvation de caprate de cuivre (II) dans les alcools et les cétones peut être principalement attribuable aux capacités de liaison d'hydrogène des deux types de solvant.

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

Tableau I.9: Extraction de métaux de transition par l'acide caprique [50].

Solvants	Espèce Extraite	
benzene	$\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$ $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2,$	-11.58
CCl_4	$\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$	-10.97
n-Hexn, cy-Hexn $\text{CCl}_4,$ toluène, benzène, chlore Benzène, 1,2dichloroéthan	$\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2,$	-11.88, -11.67, -11.61, -11.57, -11.36 , -11.30 , -11.10
1-octanol	$\text{CuA}_2, \text{CuA}_2\text{HA}, \text{Cu}_2\text{A}_4,$ $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$	-8.41, -8.65 -13.36, -13.77
1-Heptanol	$\text{CuA}_2,$ $\text{Cu}_2\text{A}_4,$ $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$	-8.26, -13.48, -13.72

1-Hexanol	CuA ₂ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂	Cu ₂ A ₄ ,	-8.25, -13.73 -13.77
1-Pentanol	CuA ₂ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂	Cu ₂ A ₄ ,	-8.13, -14.00 -14.03
Cyclohexanol	CuA ₂ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂	Cu ₂ A ₄ ,	-8.34, -14.45 - 14.19
2-Octanone	CuA ₂ , CuA ₂ HA, Cu ₂ A ₄ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂		-9.74, -9.33, -13.88,-14.22
5-Methyl-2- Hexanon	CuA ₂ , CuA ₂ HA, Cu ₂ A ₄ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂		-9.70, -9.50, -14.18, -14.44
MIBK	CuA ₂ , CuA ₂ HA, Cu ₂ A ₄ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂		-9.65, -9.47, -14.34, -14.58
2-Hexanone	CuA ₂ , CuA ₂ HA, Cu ₂ A ₄ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂		-9.54, -9.40, -14.35, -14.43
2-Pentanone	CuA ₂ , CuA ₂ HA, Cu ₂ A ₄ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂		-9.36, -9.39 -14.74, -14.74
3-Pentanon	CuA ₂ , CuA ₂ HA, Cu ₂ A ₄ , Cu ₂ A ₄ (HA) ₂		9.29, -9.37, -14.70, -14.50

Chapitre II

Nous entreprenons dans ce chapitre, l'étude du comportement en phase liquide-liquide d'acide caprique afin d'élucider le caractère acido-basique dans un système à deux phases à le chloroforme – eau $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$. L'étude en question sera réalisée par pH-métrie.

Après l'étude du comportement d'acide caprique dans un système à 2 phases, et à la lumière des résultats obtenus, nous nous proposons dans ce qui suit l'étude de l'extraction du cobalt(II) et nickel (II) par le même extractant en milieux aqueux (sulfate).

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du cobalt et nickel (II) par l'acide caprique. La connaissance complète du mécanisme d'extraction nécessite et la déterminer des coefficients stoechiométriques de la réaction globale de l'extraction du Co(II) et Ni(II).

L'étude de l'extraction du Co(II) et Ni(II) par l'acide caprique a été réalisée en faisant varier le pH, la concentration de l'extractant.

II.1. caractéristiques de l'acide caprique

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

Cet acide se comporte comme un tensio-actif. En effet, la chaîne carbonée est lipophile tandis que la fonction acide présente un caractère hydrophile du fait de sa polarité. Dans un mélange biphasique (huile - eau), cette molécule se disposera donc de sorte à minimiser les interactions négatives : la chaîne carbonée se placera dans l'huile tandis que la fonction carboxylique dans l'eau. Cet acide est donc intéressant notamment dans l'industrie du savon.

Il est employé dans la synthèse organique et industriellement dans la fabrication des parfums, des lubrifiants, des graisses, du caoutchouc, des colorants, des plastiques, des additifs et des pharmaceutiques.

II.1.1 Propriétés physiques

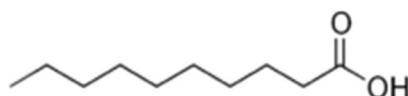


Figure II.1 : Formule semi-développée d'acide caprique

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

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

II.2 Etude du comportement de l'acide caprique en phase liquide – liquide

II.2.1 Partie Expérimentale

a. Produits et solutions

L'acide caprique decanoïque ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$) est commercialisé par panera sintesis de pureté 98%, utilisé sans purification.

b. Technique et appareillage

un pH-mètre de type NAHITA 903 avec une électrode de verre combinée .

II.3 Extraction du cobalt(II) par l'acide caprique a force ionique constante

II.3.1 Partie Expérimentale

a .Produits et solutions

Les solution de Co(II) et Ni(II) a été préparée à partir de sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Biochame), sulfate de nickel($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Biochame)et de sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Biochame) utilisé comme milieu ionique sulfate.

b. Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 40 ml d'une solution aqueuse contenant le cobalt et nickel de concentration 6.79×10^{-3} M et 6.81×10^{-3} M (400 ppm) respective a agité avec 40mL du solvant organique et l'extractant. L'agitation des phases est

assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.2 M de même force ionique dans le système. À l'about de 30 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint.

Après la séparation, le pH a été mesuré avec un pH-mètre de type NAHITA 903, qui a été normalisé en utilisant des solutions tampon de pH 6.5 et 8.8. Le dosage de cobalt et nickel dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible (ohotolab6100Vis(WTW)82362Weilheim). La concentration de cobalt et nickel dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de cobalt et nickel dans la phase aqueuse avant et après extraction.

II.4 Résultats et discussion

II.5 l'extraction du Cobalt(II)

II.5.1 Effet du pH

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



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

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

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

Le coefficient de distribution du métal est défini:

$$D = \frac{[CoL_n P(HL)_{org}]}{[Co^{+2}]}$$

D'où l'on tire :

$$\text{Log}D = \text{Log}K_{ex1} + \frac{(n+p)}{2} \text{Log}[(HL)_{2org}] + n \text{pH}$$

Les complexes polymériques existant dans la phase organique ne sont pas pris en considération car plusieurs auteurs rapportent que la formation de ce type de complexe lorsque le rapport $\frac{C_{HL}}{C_M}$ est faible [50].

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

Une étude de la variation de Log D en fonction du pH à $[HL_2]$ constant a été effectuée dans les milieux sulfate, nitrate ou perchlorate (force ionique $I=1$), pour diverses concentrations de l'acide caprique dans le chloroforme est représentées sur les figures (II.1)

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

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

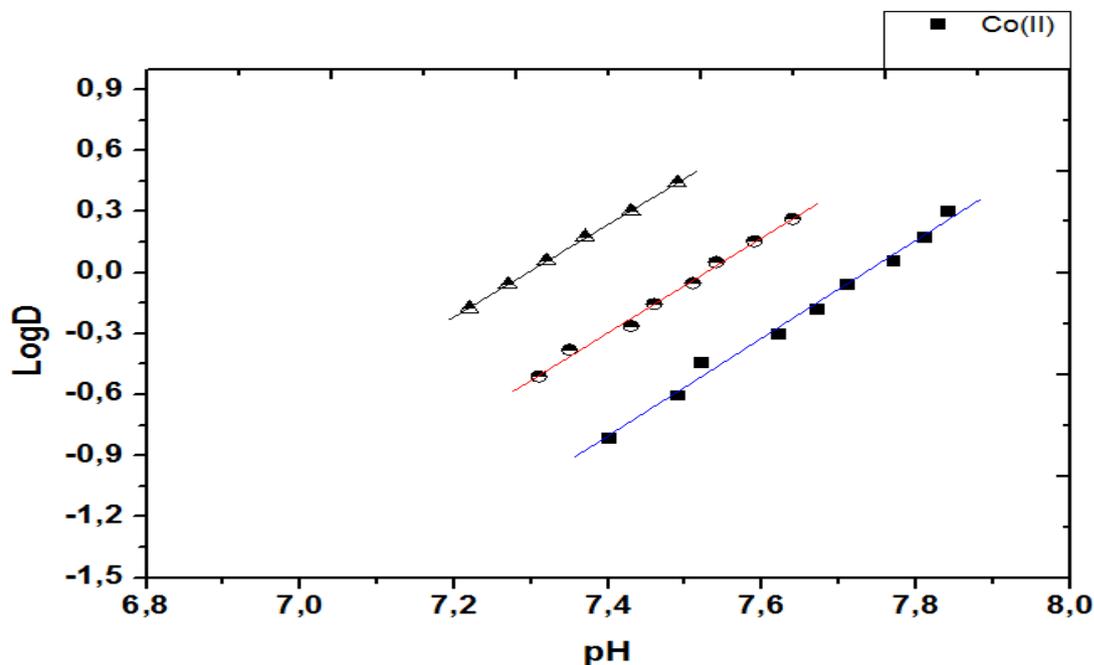


Figure II.2 : Influence du pH sur le coefficient de distribution.

Phase aqueuse: $CoSO_4$ et $Na_2 SO_4$

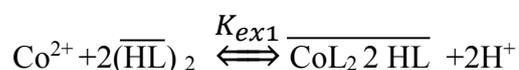
II.6 Effet de la concentration de l'acide caprique

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

Les figures (II.3) représentent les variations de $\text{Log}D=f(\text{Log}[(\text{HL})_{2\text{org}}])$ pour l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique dans le chloroforme en milieux sulfate.

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

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



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

$$\text{Log} D = \text{Log}K_{ex1} + 2 \text{Log}[(\overline{\text{HL}})_2] + 2 \text{pH}$$

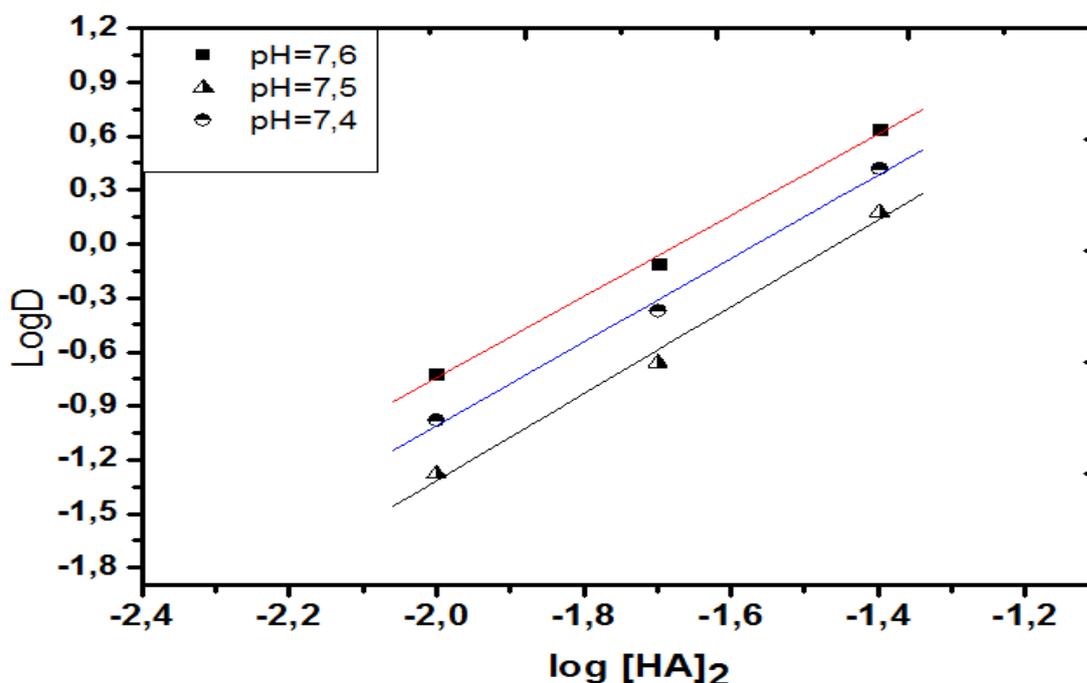


Figure II.3 : Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution D à pH constant.

II.7 Extraction du nickel (II)

II.7.1 Effet du pH

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de nickel (II) par l'acide caprique dans le chloroforme en milieu sulfate de force ionique $\mu=1$, a été réalisée par l'établissement des $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C, pour diverses concentration de l'extractant (figure II.3). On remarque aussi de l'extraction de nickel(II) dans chloroforme :

- L'extraction de nickel(II) augmente avec l'élévation du pH.
- L'extraction de nickel(II) augmente avec la concentration de l'extractant.
- Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 indiquant l'échange de deux protons entre l'extractant et l'ion métallique Ni(II) C.à.d. (n=2).

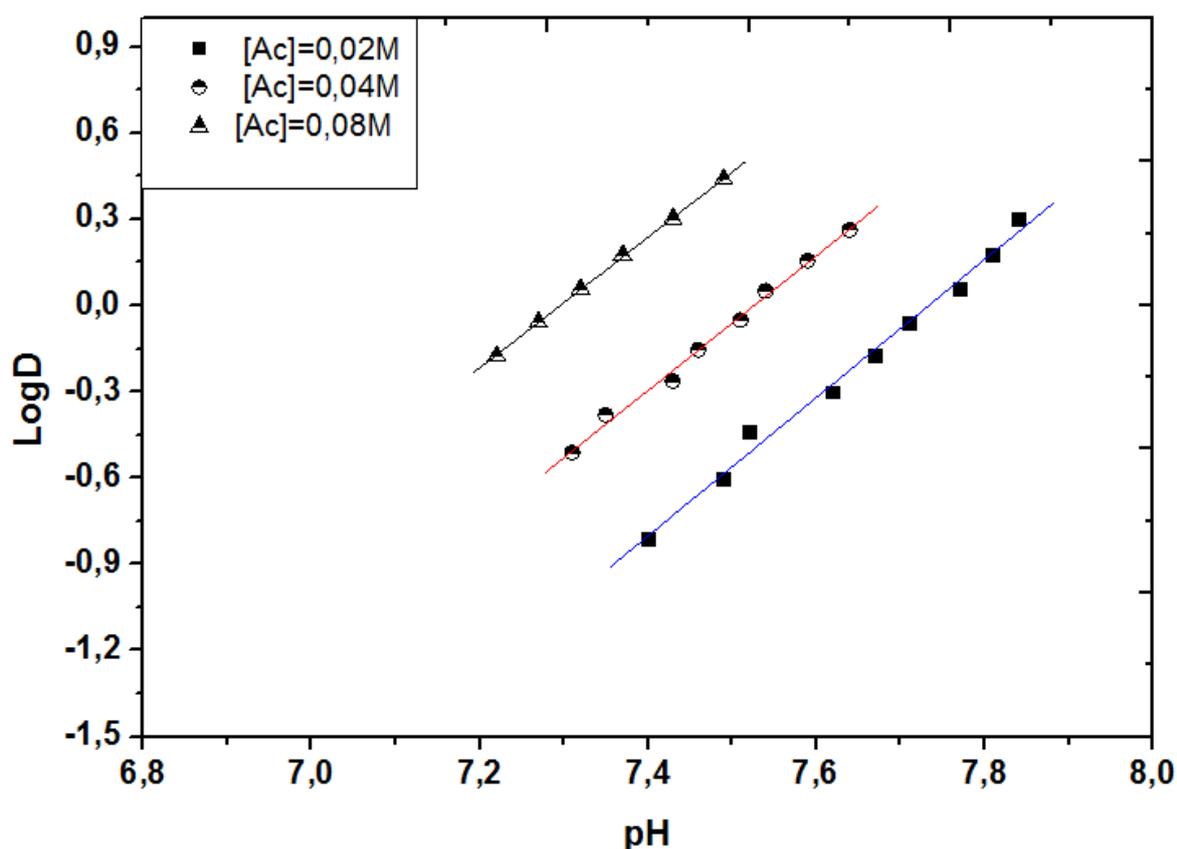


Figure II .4 : Influence du pH sur le coefficient de distribution.

Phase aqueuse: NiSO₄ et Na₂ SO₄

II.8 Effet de la concentration de l'extractant

Sur la figure (II .5) nous représentons de $\log D$ en fonction de $\log[(HL)_2]_{org}$ à pH=7,45 et pH= 7,5 de l'extraction du nickel (II) en milieu sulfate de force ionique unitaire par l'acide caprique dans le chloroforme .

Les deux courbes sont des droites de pente $(n+p)/2=1,74$, c.à.d, $p=1,48$ ce que confirme la participation d'un molécule d'extractant dans la formation de l'espace extraite (un mélange de deux complexes NiL_2 ou $NiL_2(HL)$).

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

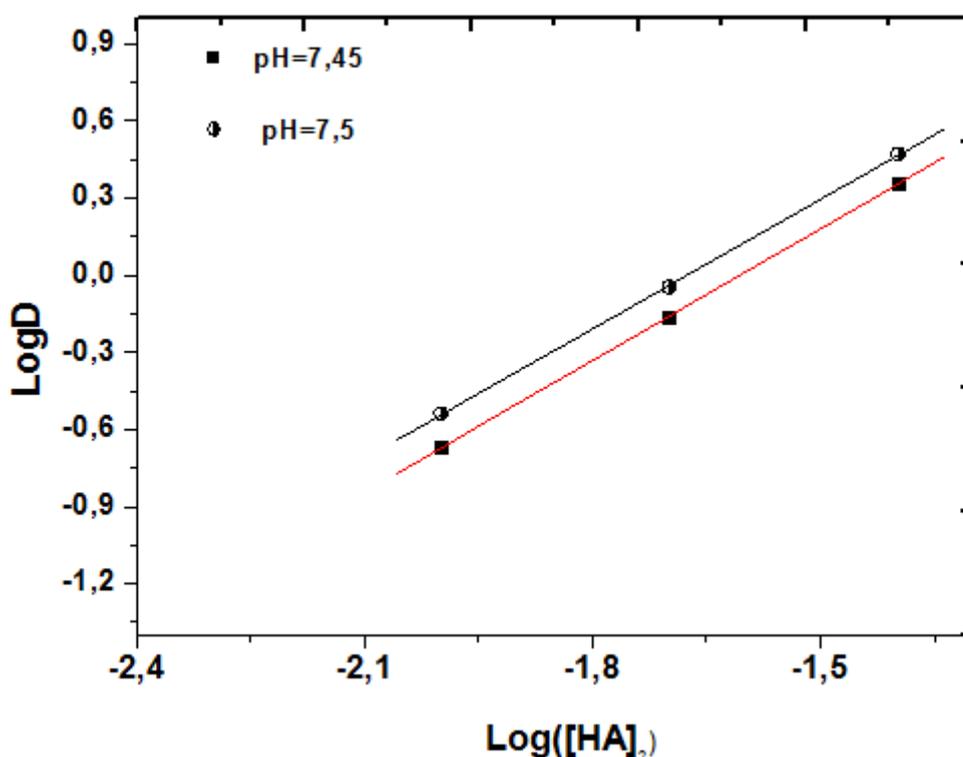
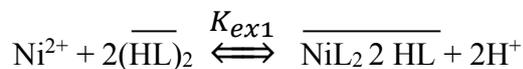


Figure II.5 : Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution D à pH constant.

II.9 Synthèses des complexes

II.9.1. Matériaux et mesures

Les mesures de conductivité ont été effectuées à $25 \pm 0,05$ ° C sur un conductimètre DDSJ - 308A avec une électrode. La constante de cellule a été déterminée par utilisation d'une solution aqueuse de KCl standard. La conductivité molaire (X_m) des complexes a été mesurée en utilisant $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3} solution dans le DMF. Les spectres électroniques de complexes dans $CHCl_3$ ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre Shimadzu UV VIS1240 dans l'intervalle de 1100 à 400 nm. IR spectres des ligands et leurs complexes métalliques ont été mesurées en utilisant des disques de KBr avec un SHIMADZU FTIR 8400 spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier couvrant la gamme 4000 -400 cm^{-1} .

II.9.2. Préparation des complexes

Une solution contenant de l'acide caprique (0,86 g, 0,005 mol) dissous dans du chloroforme (50 cm³) sous forme d'hydrates ajoutées respectives de sulfate de métal (, 0,97 g de Co (SO₄) . 7H₂O , et 0,016 mole de Ni (SO₄) 0,6 H₂O (0,9 g , 0,015 mole) dans 50 cm³ d'eau distillée. Ensuite, le pH de la solution est amené à pH = 9 par addition d' (0 . 4g, 0.01mol de NaOH) . Les complexes de micro -cristallins déposés après 30 min ont été séparés par filtration après avoir laissé reposer pendant une nuit.

Les structures des complexes synthétisés qui sont présentés sur la figure II.6

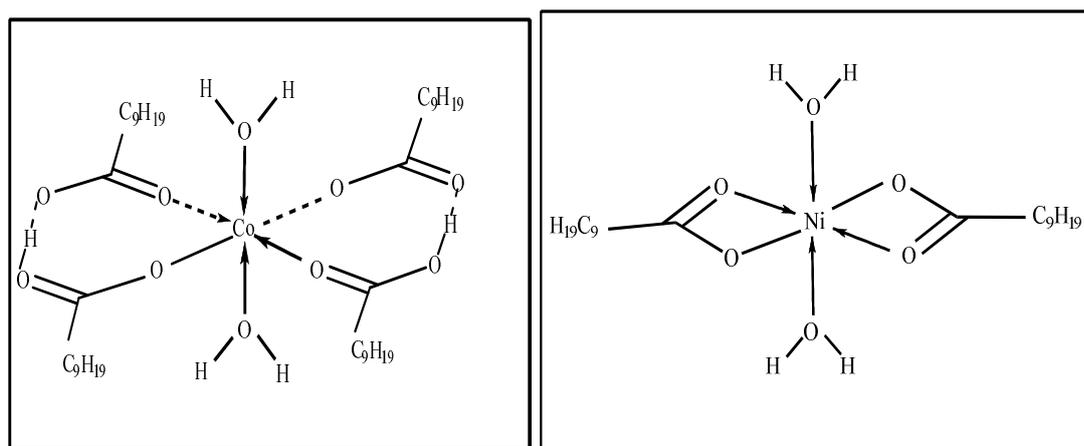


Figure II.6 : la structure des complexes

II.9. 3. Mesures de conductivité molaires

La très faible conductance molaire des complexes (11,27 et 7,09 S cm² mol⁻¹ pour le, Ni (II) et Co (II) , respectivement) sont mesurées dans une température de 25 ± 0,05 ° C indiquant que ces complexes sont électrolytes dans le DMF [51 , 52] .

II.10 Spectres UV-VIS

Les spectres d'absorption électronique sont souvent très utiles dans l'évaluation des résultats fournis par d'autres méthodes d'enquête structurale. Les mesures spectrales électroniques ont été utilisées pour affecter les chimies stéréo des ions métalliques dans les complexes basés sur les positions et le nombre de pics de transition d-d. Les spectres d'absorption électronique de complexes ont été enregistrés dans la gamme de 1100-400 nm, à température ambiante [53 .54]. Le spectre électronique de l'état solide de Ni (II) présente les complexes de caractéristiques de Ni²⁺(d⁸) ion de l'environnement octaédrique (Fig II.7).

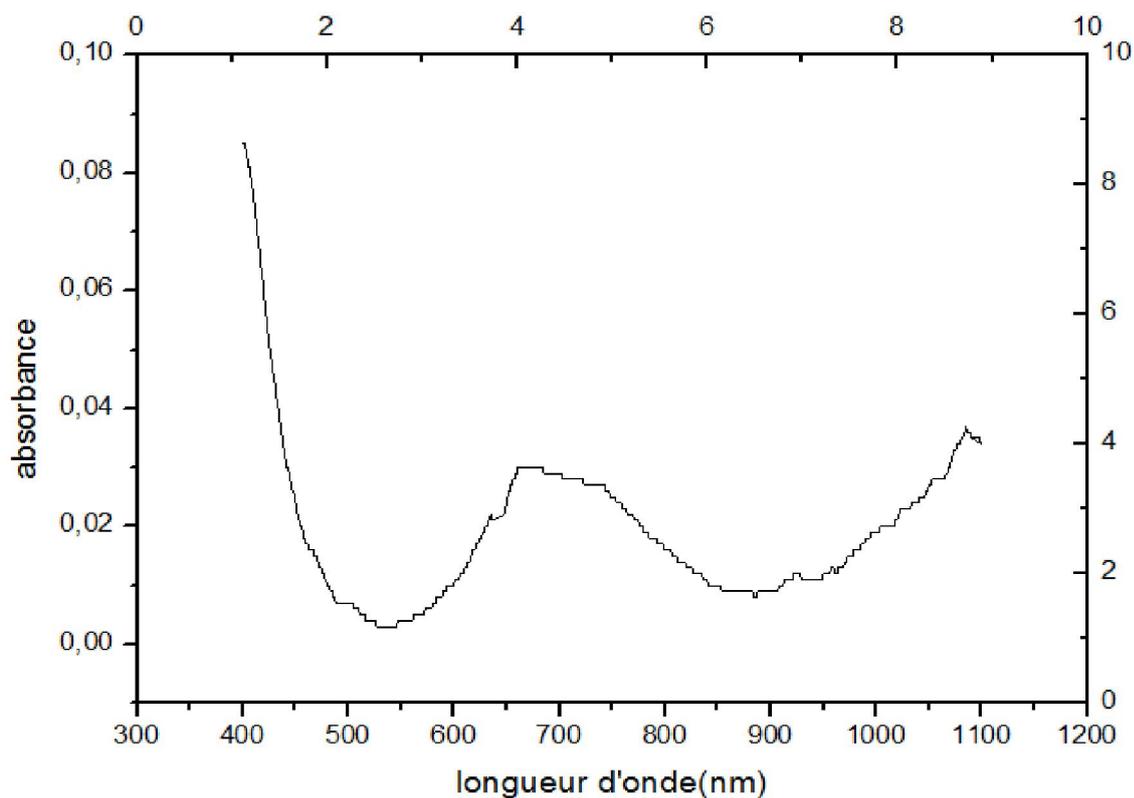


Figure II.7 : UV –VIS de Ni(II) decanoate

La bande se trouve dans les plages de 690 à 680 sont affectés à la transition [55.56] $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$. Le spectre de Ni (II) présente également une bande de transfert de charge dans la gamme de 400 à 390 nm de résidus dans la région visible [57].

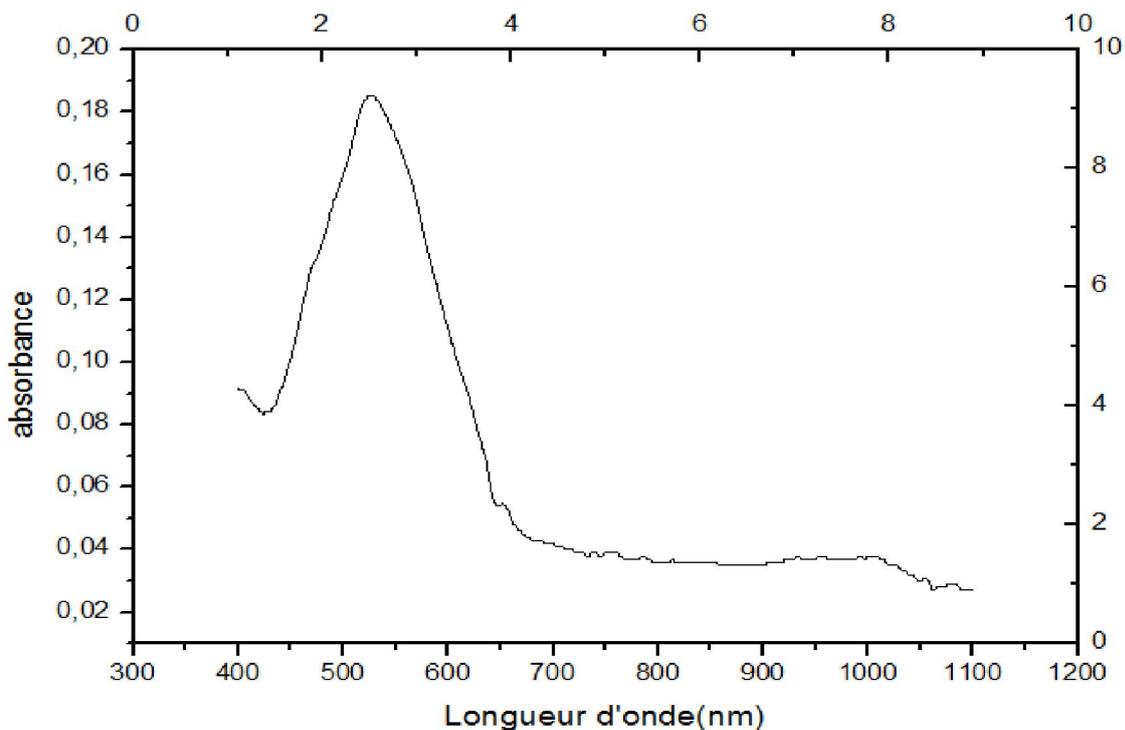


Figure II.8: UV –VIS de CO(II) decanoate

Les spectres électroniques de $[\text{Co}(\text{HL})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complexe montrer une large bande dans la région 530 - 520nm (Fig.II.8). Ceci a été attribué à ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ de transition, ce qui suggère une géométrie octaédrique déformée autour de Co (II) ion [58].

II.11 Les spectres IR

Les principaux groupes de la spectre IR du ligand et de ses complexes métalliques sont présentés dans le tableau II.2. Le spectre infrarouge du ligand présente une bande à 3411 cm^{-1} peut être attribuée à la OH group. Cette bande est absente dans tous les complexes. La forte bande de C = O à 1710 cm^{-1} , les bandes attribuées aux vibrations asymétriques et symétriques des groupes OCH₃ survenant à 2928 et 2851 cm^{-1} , respectivement (Fig. II.9).

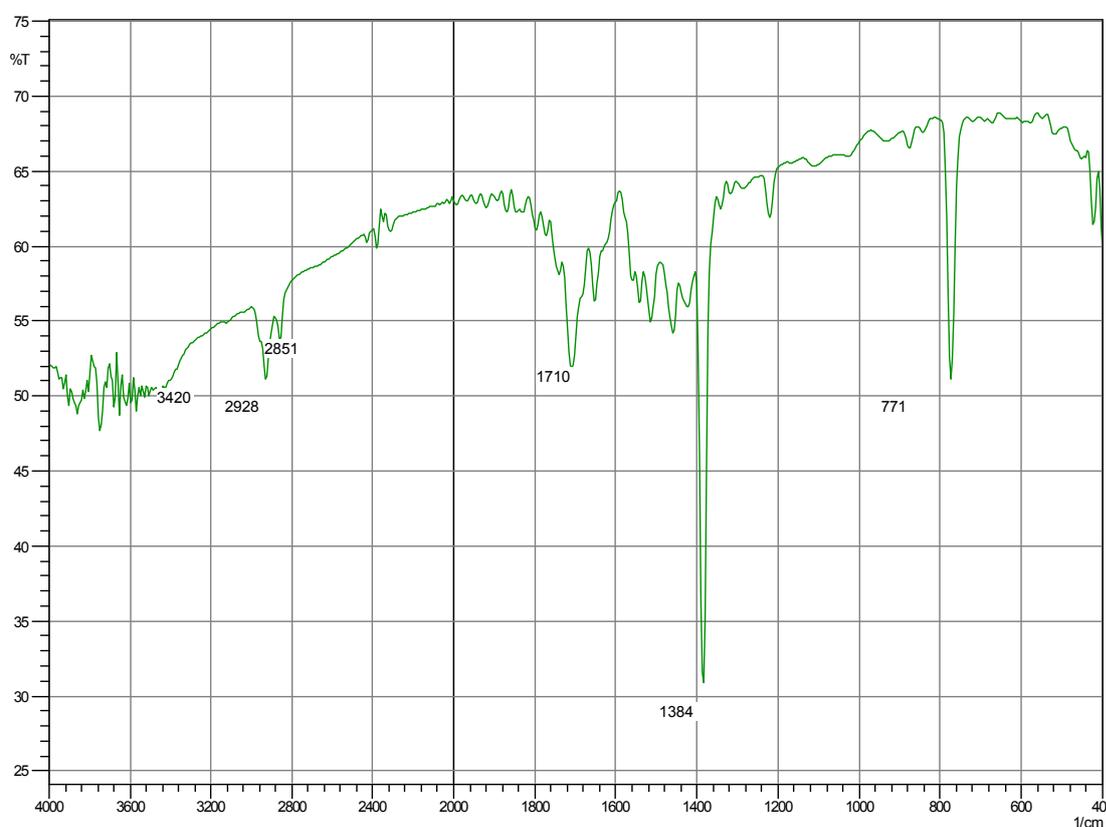


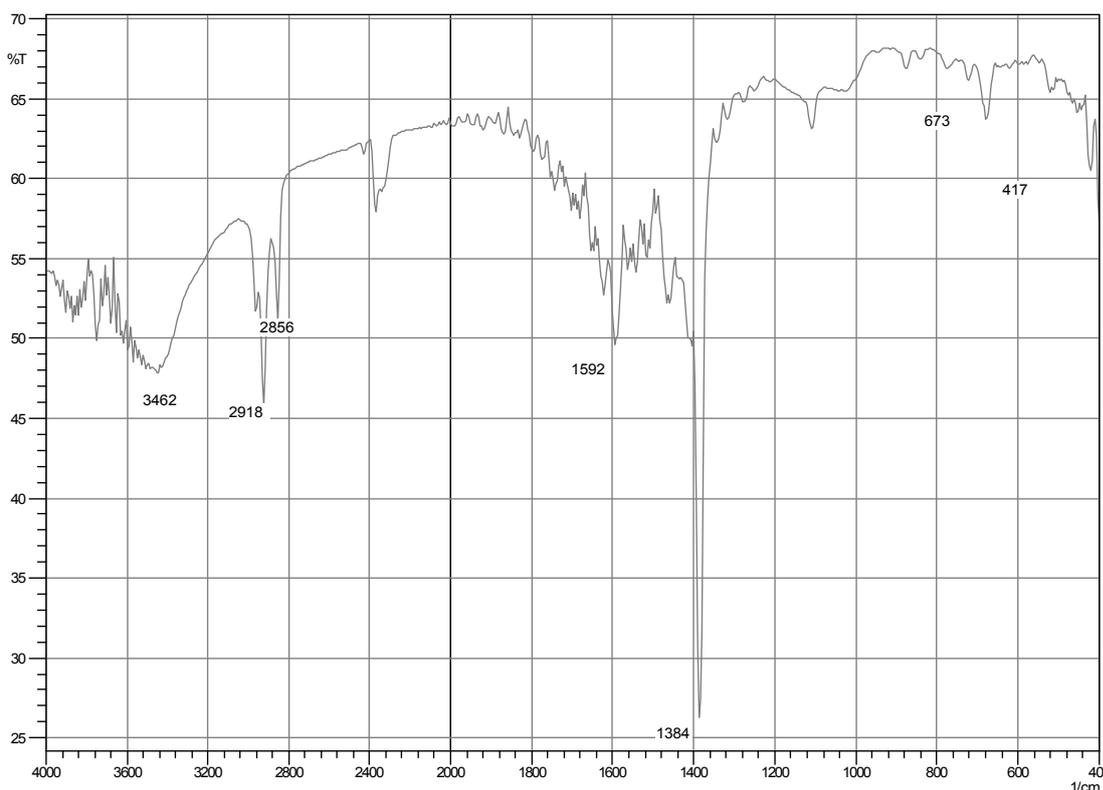
Figure II.9: spectre IR de l'acide caprique

Certains des résultats de IR analyse des spectres sont représentés dans le tableau II .2.

Tableau II .2 : Certains des résultats de IR analyse des spectres.

Complex	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{M-O})$
$\text{L}=\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2$					
HL	1710	-	-	-	
$[\text{NiL}_2].2\text{H}_2\text{O}$	-	1561	1384	177	420
$[\text{Co}(\text{HL})_2].2\text{H}_2\text{O}$	-	1592	1384	208	417

Dans les spectres IR de caprate de Ni (II) et Co (II), la bande à 1710 cm^{-1} a disparu, ce qui indique que C = O groupe n'est pas présent dans les complexes analysés [55]. Forts aliphatiques C -H tronçons sont observées dans la région 2918 et 2856 cm^{-1} . Ceux-ci sont à prévoir en raison de la grande longueur de la chaîne carbonée dans le ligand carboxylate. Lorscompère pour le spectre infrarouge pour l'acide décanoïque.

**Figure II.10** : spectre IR de cobalt(II) decanoate

Les absorptions dans la gamme de 1561 - 1384 et 1592 - 1384 cm^{-1} correspondent aux fréquences ν_{COO} asymétriques et symétriques des carboxylates de métal Ni(II) et Co(II) lié. La grande différence de fréquences $\Delta\nu_{\text{COO}}$ ($\Delta\nu > 170\text{ cm}^{-1}$) est indicative de coordination

monodentate à la fois des groupes carboxylate [52 ,59] . Tous les complexes du nickel de carboxylate de métal et de cobalt présentent de fortes bandes dans la région de 3462 cm^{-1} et 3446 cm^{-1} gamme assignables à des vibrations $\nu_{\text{O-H}}$ étirement des molécules d'eau coordonnées [60]. La faiblesse de la bande de complexes de Co (II) et Ni (II) (417 cm^{-1} et 420 cm^{-1}) sont résultats de $\nu(\text{M-O})$ vibration d'élongation [55] . tous résultats de IR de co(II) et Ni(II) decanoate sont obtenues dans les figures II .10 et II .11

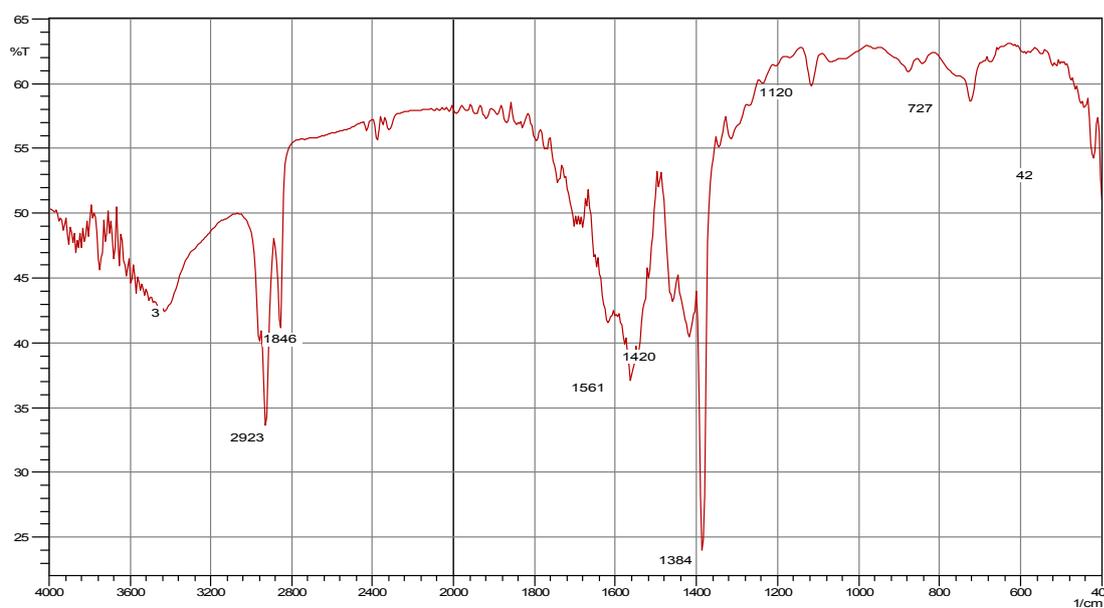


Figure II.11 : spectre IR de nickel (II) décanoate

II.12 Point de fusion

II.12.1 Définition du point de fusion

C'est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique. Cette valeur, notée T_f est caractéristique d'un composé et permet d'en vérifier sa pureté, la présence d'impuretés dans le composé entraînant une diminution de la température de fusion

Quelques valeurs de points de fusion :

Tableau II .3 : Résumé quelques valeurs de points de fusion .

Substance	T_f en $^{\circ}\text{C}$
Aluminium	660
Argent	961
Cuivre	1083

Or	1064,4
Etain	231,9
Plomb	327,5
Zinc	419,6
Fer	1535
Eau	0
Chlorure de sodium	801
Acide acétique	16,6
Ethanol	-114,1
Acétone	-94,7

II.12.2 Présentation du banc Kofler

Le banc Kofler est une plaque constituée d'un alliage métallique recouvert d'un acier anticorrosion.

L'alimentation électrique permet le chauffage d'une des extrémités à environ 260°C. L'autre extrémité n'est pas chauffée, il s'établit donc un gradient de température le long de la plaque.



Figure II .12. Banc Kofler

Le banc Kofler est avant tout une plaque chauffante, il est donc impératif de respecter les précautions suivantes :

- il doit être manipulé sans gants. En effet, un contact, même furtif, des gants en latex avec la partie chaude de la plaque peut les faire fondre sur la peau et provoquer des brûlures importantes.

- il doit être placé loin des solvants volatils et inflammables.

De plus, pour assurer la stabilité du gradient de température, il faut le placer à l'abri des courants d'air. Loin des fenêtres et des portes en particulier.

Le banc Kofler doit être allumé 30 à 45 minutes avant la mesure, ceci afin de permettre l'établissement du gradient de température le long de la plaque. Ce temps d'équilibration est une caractéristique du banc indiquée dans la notice du constructeur. Le voyant vert sert de témoin : son clignotement indique que le banc est équilibré.

II.12.3. Utilisation du banc Kofler :

a . Mesure et étalonnage

Pour effectuer la mesure, on commence par déposer une pointe de spatule de solide sec et finement broyé dans une zone de température inférieure à sa température de fusion. Si celle-ci est inconnue, on dépose le solide à l'extrémité froide de la plaque. En revanche, si elle est connue, le dépôt est fait à une température plus basse mais proche afin de gagner du temps. On commence alors à déplacer le solide vers la zone chaude. Pour cela on utilise la pointe de la petite spatule fournie avec le banc. Il faut que le déplacement du solide soit assez lent pour laisser à l'équilibre thermique entre le solide et la plaque le temps de s'établir. On repère la température de fusion à l'apparition de la première goutte de liquide. On la relève en déplaçant horizontalement le chariot jusqu'à ce que le curseur soit à la frontière entre solide et liquide.

La température de fusion est alors indiquée par l'index mobile. L'oeil est à la verticale de l'index pendant la lecture pour éviter l'erreur de parallaxe . Une fois la température de fusion relevée, on nettoie la plaque en deux temps :

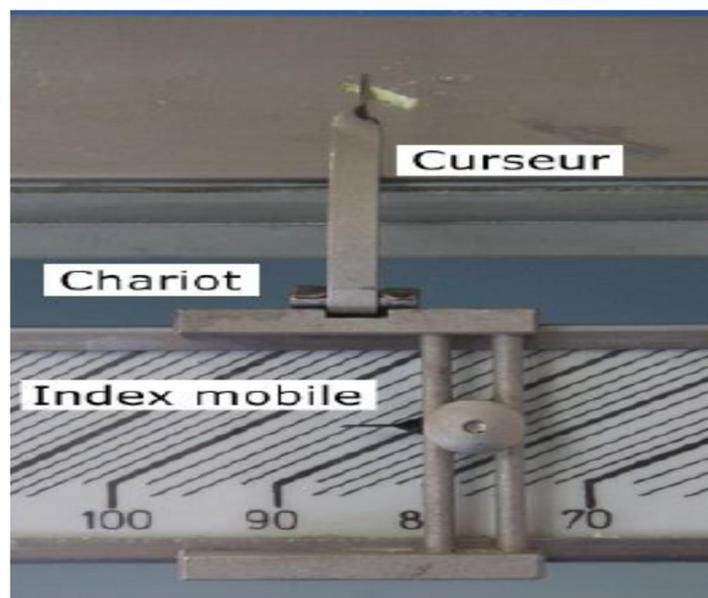
On déplace d'abord le liquide et le résidu solide vers la zone froide puis vers l'extérieur du banc avec un coton sec. Ensuite, on nettoie la surface parcourue lors de la mesure avec un coton imbibé d'une faible quantité d'éthanol. Il faut éviter de déplacer le résidu vers la zone chaude pour plusieurs raisons :

Ce la peut carboniser le produit sur la plaque et y laisser des traces indélébiles. Cela peut également vaporiser le produit dont les vapeurs peuvent être toxiques. Avant d'entreprendre une nouvelle mesure, on prend soin de vérifier que le banc est revenu à l'équilibre thermique.

b. Étalonnage

Afin de tenir compte de variations éventuelles du gradient de température d'une utilisation à l'autre, il est nécessaire d'étalonner le banc avant de procéder à la mesure. On utilise pour cela les solides étalons fournis par le constructeur : une dizaine d'échantillons de solides purs dont la température de fusion est connue précisément. Dans le cas le plus général, on n'a aucune idée a priori de la température de fusion du produit étudié, on procède alors en quatre étapes durant lesquelles chaque prise de point de fusion suit la procédure de mesure décrite précédemment.

1. On commence par étalonner le banc avec un des étalons (par exemple le benzanilide, qui présente une température de fusion de 163°C , soit vers le milieu du gradient de température). On déplace horizontalement le chariot jusqu'à ce que le curseur soit à la frontière entre solide et liquide. Puis on déplace verticalement l'index mobile jusqu'à ce qu'il indique la température de fusion de l'étalon. On ne déplace cet index que lors d'un étalonnage. Il reste fixe pendant une mesure.



2. On prend ensuite un premier point de fusion du produit étudié. Cette température étant inconnue, on dépose le solide à l'extrémité froide du banc d'où on l'amène vers la zone chaude. Cette mesure est imprécise car l'étalonnage est pour l'instant imparfait, mais elle nous permet d'avoir l'ordre de grandeur de la température de fusion, t_f [57].

3. On procède alors à un deuxième étalonnage, spécifique au produit étudié. On utilise cette fois le solide étalon dont la température de fusion est la plus proche de t_f . Le banc est maintenant étalonné le plus finement possible autour de t_f .

4. On peut maintenant mesurer précisément t_f . Puisque l'on connaît l'ordre de grandeur de t_f , on peut gagner du temps en déposant le solide étudié à une température proche de t_f tout en restant inférieure.

Dans les cas particuliers suivants, la procédure est simplifiée :

-si on effectue une série de mesures de température de fusion a priori inconnues, l'étape d'étalonnage "grossier", l'étape 1, ne s'impose qu'à la première mesure de la série.

-si la température de fusion du produit pur est connue, on peut commencer directement à l'étape d'étalonnage spécifique au produit étudié, l'étape 3.

II.12.4 Résultats et discussion

II.12.4.1 point de fusion par système kofler

Le tableau suivant représente les résultats du point de fusion :

Tableau II.3 : les résultats expérimentale du point de fusion

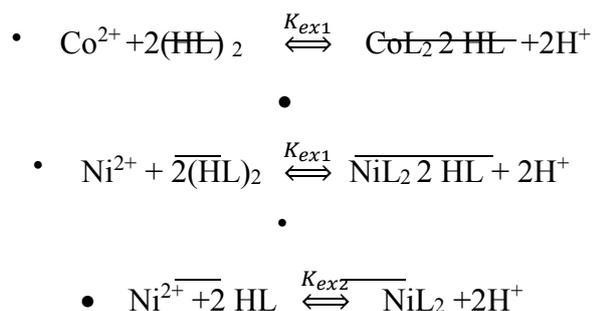
Substance	Point de fusion en °C
Complexe du Cobalt	186
Complexe du Nickel	198
Mixte Co+Ni	192

Conclusion générale

Conclusion Générale

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

- L'étude de l'effet de milieux aqueuse sur l'extraction du cobalt(II) et nickel (II) par l'acide caprique (decanoïque) dans le chloroforme a montré que l'efficacité d'extraction augmente avec la diminution de la concentration de sulfate de sodium La stoechiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes.
- Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type $\text{CoL}_2\text{2HL}$ et un mélange des complexes NiL_2 et NiL_2HL dans les milieux sulfate.
- Les équilibres de l'extraction peuvent être décrits comme suit:



Une la base des résultats obtenus, il apparaît que le décanoate de Co (II) et Ni (II) ont été synthétisés sous forme de complexes hydratés ou anhydres. Leurs couleurs sont suivantes: rose pour Co (II) et le vert pour Ni Composés .Tous les complexes sont avérés non electrolytic.les résultats des études de spectres électroniques des complexes suggèrent que le Ni et Co sont des complexes de géométrie octaédrique avec le nombre de coordination avec le 6 consistant propriétés thermiques et spectroscopiques

Références

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sarangi, K; Reddy, B. R.; Das, R. P., Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-cyanex 272. Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures. *Hydrometallurgy*, 52 (3),p.p 253-265,1999
- [2] Darvishi, D.; Haghshenas, D. F.; Alamdari, E. K; Sadrnezhaad, S. K; Halali, M., Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy*, 77 (3-4),p.p 227-238,2005
- [3] *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*. Chiranjib Kumar Gupta, W.-V. V. G. C. K, Weinheim
- [4] Mimura, K.; Uchikoshi, M.; Kekesi, T.; Isshiki, M., Preparation of High-Purity Cobalt. *Materials Science and Engineering A*, 334 (1-2),p.p 127-133,2002
- [5] W.W. Schulz, J.D. Navratil, *Science and technology of tributylphosphate*. Ed, CRC Press,Vol. 1, P.3, Florida, USA, 1984.
- [6] A. Oubouzar, Thèse de magister, USTHB-Alger, 1983.
- [7] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [8] A. Bouraqadi Idrissi, *Extraction par solvant : Etude et modélisation du système tributylphosphate-Acides monocarboxyliques*, Thèse de doctorat, Toulouse,France, 2006 .
- [9] Arnaud Buch, *Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction liquide-liquide du Nickel (II) par la 2-Ethylhexanal oxime et un mélange de 2- Ethylhexanal oxime et d'acide Di-2-(Ethylhexyl) phosphorique*, Paris 6, France , 2001.
- [10] John R. Dean, *extraction techniques in analytical sciences*, Wiley & sons Ltd,G.B, 2009

- [11] Tremillon B., *Electrochimie analytique et reactions en solution. Reactions de transfert de phase et separations par extraction*. Ed. Masson, Tome 1, p.p139-195, 1993.
- Marcus Y., Kertes A.S., *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, 1969.
- [12]
- [13] T.V. Healy, G. Hundbuch, Band 21 Teil D2 n° 21, Springer Verlag Berlin, p.360, 1975.
- [14] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, *Solvent Extraction Principe and Practice*, second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [15] Y. Marcus, Z. Kollarik, *J. Inorg. Nucl.Chem*, 38, p.p1069-1073, 1973.
- [16] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, *Solvent Extraction*, Vol.2. Ed. Elsevier Scientific PublishingCompany, Amesterdam, Netherlands, p.167, 1979.
- [17] C. W. Hahn, P. G. Rasmussen and J. C. Bayon, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 1963.
- [18] Yamada, H.Hayashi, Y.Fujii, M.Mizuta, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 59,p.p 789-794, 1986.
- [19] M.A. Didi, A. Elias, L. Meddour, M. Attou. A. Azzouz, «Science et technologie des agents
- [20] E. Jääskeläinen, E. Paatero, *Hydrometallurgy*, 55,p.p 181-200, 2000.
- [21] E. Jääskeläinen, E. Paatero, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, p.p 421-426, 1996.
- [22] N. Nakasuka, M. Nakai, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 32, p 3667, 1970.
- [23] Kojima, M. Yoshida; M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 32, p 987 1970.

- [24] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Goto, Solvent Extraction Chemistry, D. Dyrssen, 154, North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [25] M. Kyrns, Radiochim. Acta, 2,p 202, 1964.
- [26] K. Kimura, Bulletin of The Chemical Society of Japan, 33(8),p.p 1038-1046, 1960.
- [27] A. Ringbom, «Complexation in Analytical Chemistry», Wiley(Interscience), New York, 38, 1963.
- [28] H. Yamada, K. Tanaka, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 37,p 2016, 1975.
- [29] H.Yamada, M.Tanaka, Advances Inorganic Chemistry and Radiochemistry 29,p.p143-168,
- [30] N. Nakasuka, K.Hirose, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem,35,p.p 265-269, 1973
- [31] N. Nakasuka, M. Nakai, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 32, p3667, 1970.
- [32] N. Nakasuka, Y. Mitsuoka, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 36,p.p 431-438, 1974.
- [33] K. Kimura, Bulletin of The Chemical Society of Japan, 33(8), p.p1038-1046, 1960.
- [34] N. Nakasuka, Y. Mitsuoka, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 36,p.p 431-438, 1974.
- [35] H. Yamada, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 35, p3307,G.K. Schweitzer, M,1973.
- [36] M. Tanaka, N. Nakasuka, H. Yamada, J. Inorg. Nucl. Chem, 32, p.p2759-2766, 1970.
- [37] R. Pietsch, H. Anal. Chim. Acta, 53,p 287, 1971.
- [38] R. Pietsch, H. sinic, Anal. Chim. Acta ,p.p 49, 51, 1970

-
- [39] R. Pietsch, H. sinic, Mikrochim. Acta, 1968, p1287 , 1968.
- [40] F. I. Lobanov, V. N. Glad'shev, A. K. Nurtaeva, N. N. Andreeva, Zh. Neorg. Khim, 26, p 209, 1981.
- [41] A. Bartecki, W. Apostoluk, J.Mager J. Inorg. Nucl. Chem, 41,p 1461, 1979.
- [42] A.I. Gorddon, Z.N. Tsvetkova, N.L. Sobol, R.V. Kalm'kova, Izu. Akad. Nauk SSSR, Met, 47, 1975.
- [43] T. Sato, K. Sato, M. Ito, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 1, p.p 665-670, 1996.
- [44] N. Nakasuka, A.Onishi, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem,40,p 1598, 1978.
- [45] S. Kopach, Y. Shantulya, Y. Kalem'kevich, T. Pardelya, Zh. Neorg. Khim, 26,p 1625, 1981.
- [46] N. Nakasuka, T. Ito, M. Tanaka, Chem.Lett, ,p 553, 1973.
- [47] H. Yamada, S. Suzuki, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 43, p.p1873-1879, 1981.
- [48] H. Yamada, R.Kitazaki, I. Kakimi, Bull. Chem. Soc. Jpn, 56, p.p 3302-3305, 1983.
- [49] H. Yamada, K. Takahashi, Y. Fujii, M. Mizuta, Bull. Chem. Soc. Jpn, 57, p.p 2847-2851, 1984.
- [50] T. Sato, T. Nakamura, J. Inorg. Nucl. Chem, 34,p.p 3721-3730, 1972 .
- [51] S.Gurunath, S. Kurdekar, M. Sathisha ,Srinivasa Budagumpi ,NaveenV. Kulkarni, Vidyanand K. Revankar and D. K. Suresh, Med Chem Resdoi 10.1007/s00044-011p-9749-3(2011).
- [52] Gagendra Kumar, Amit Kumar, Nupur Shishodia, Y.P. Garg and B.P. Yadav, Journal of

- Chemistry 8(4),p.p 1872-1880 ,(2011).
- [53] T.Premkumar and S. Govindarajan, J. Therm. Anal. Cal, Vol. 84 2,p.p 395–399(2006).
- [54] Srinivasa Budagumpi, M. P. Sathisha ,NaveenV. Kulkarni ,S.Gurunath ,S.Kurdekar and Vidyanand K. Revankar ,J Incl Phenom Macrocycl Chem 66:p.p327–333(2010).
- [55] S.K Sandra, C.R Blaga and K. Aleksandra, J. Therm. Anal. Cal. 90, p.p 525–531 (2007).
- [56] A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, (1968).
- [57] H.Olmez, F. Arslan and H. Icbudak, J.Therm.Anal.Calorim, 76,p.p 793–800 (2004).
- [58] T.Premkumar, S. Govindarajan, W. P. Pan and R.C. Xie, J. Therm. Anal. Cal, 74 p 325(2003).
- [59] W.J Geary, The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization⁹ of coordination compounds. Coord. Chem. Rev. 81, p.p 81–122 (1971).
- [60] K. Nakamoto, “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”, fourth Edition, John Wiley & Sons, 1986.