

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



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
الكيمياء الصناعية :

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

Option : Génie Chimique

Effet du diluant sur l'extraction nickel(II) par l'acide caprique en milieu sulfate

Présentée par :
Lebaal Samiha

Devant le jury composé de :

Président : M^{me} Ghebghoub Fatima

Encadreur : M^{me} Rehali Hanane

Examinatrice : M^{me} Adjale Fatima



Dédicace

Je tiens à dédier ce mémoire :

A ma très chère Mère et ma Père en témoignage et en gratitude de leur dévouement, de leur soutien permanent durant toutes mes années d'études, leur sacrifice illimité, leur réconfort moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation, mon instruction et pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affections sans limite.

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail surtout mon enseignante et ma sœurs rehali hanane qui très loin à mon cours et ma petit soeurs dans la famille hanane.

A tout mes camarades Fatza, Asma, Sabrina.



Remerciements

Avant tout je tiens à remercier Allah qui nous a incité à acquérir le savoir et qui m'a aide à terminer mon travail.

En premier lieu nous désirons rendre hommage à qui assister M^{me} ReHALI HANANE dont la compétence, la patience et l'honnêteté scientifique ont contribués à enrichir nos connaissances durant la réalisation de cette étude.

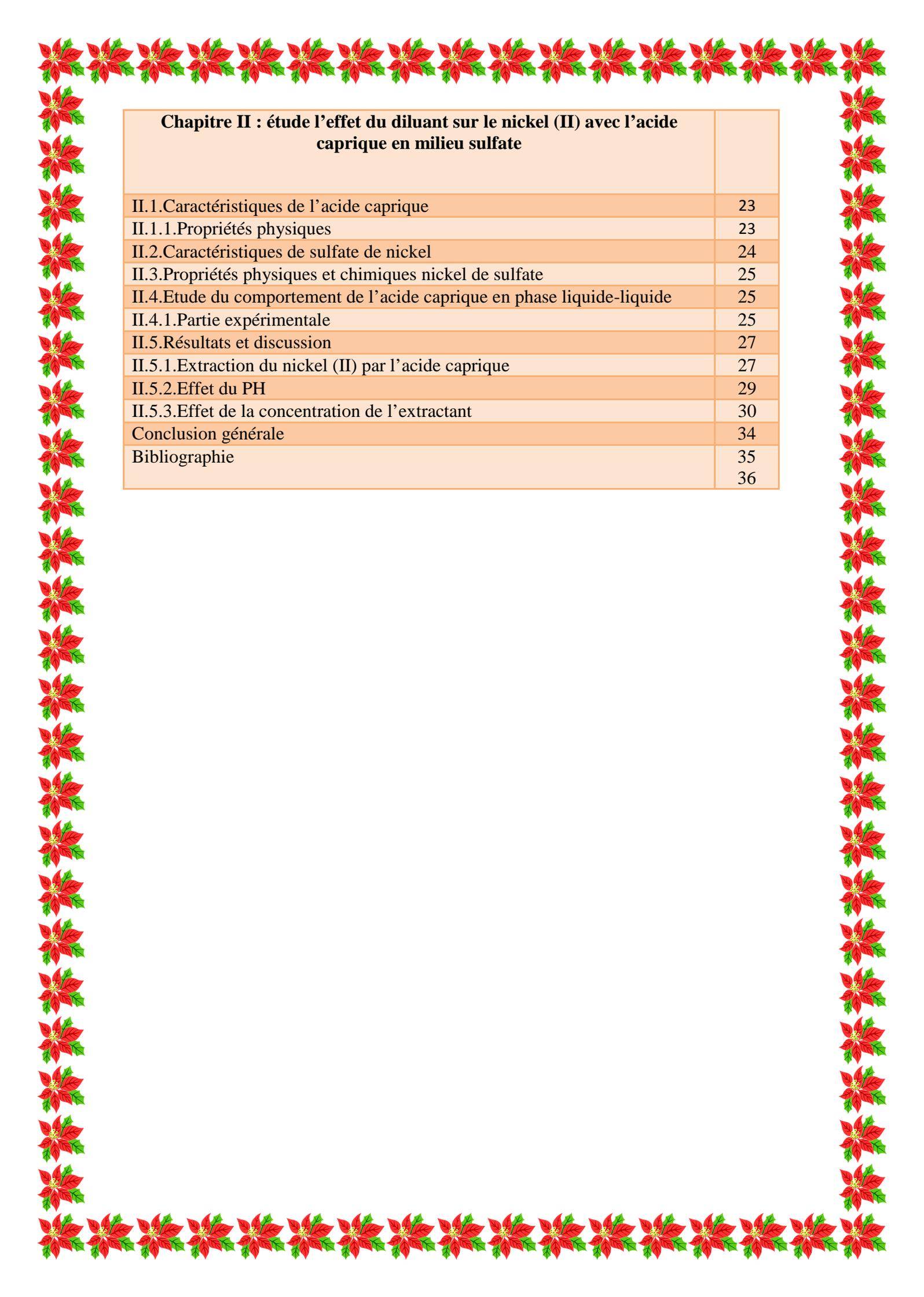
Nous remerciment vivement tous les membres du juger ghebghoub fatima, Adjale fatima notre travail.

Nous exprimons toute notre reconnaissance à nos professeurs pour les aides considérables qu'ils ont offerts pour la réussite de notre formation.

En fin un grand merci pour ceux qui nous ont encouragé à poursuivre et à aller jusqu'au bout INCHa ALLAH.

Sommaire

Introduction général	1
Chapitre I : généralité et rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide	
I.1.Introduction	2
I.2.Principe de base de l'extraction liquide-liquide	2
I.3.Paramètres d'extraction	3
I.3.1.Expression du partage	3
I.3.2.Coefficient de distribution DM	4
I.3.3.Facteur de séparation $\propto M$	4
I.3.4.Efficacité d'une extraction (EM) ou rendement	4
I.3.5.Dimèrisation de la molécule extractant en phase organique	4
I.4.Classification des différents systèmes d'extraction	6
I.4.1.Extraction par solvataion	6
I.4.2.Extraction par échange de cations	6
I.4.3.Extraction par chélation	7
I.4.4.Extraction par échange d'anion	7
I.5.Choix d'un solvant d'extraction et leur classification	8
I.5.1.Choix du solvant	8
I.5.1.1.Densité	10
I.5.1.2.Point d'ébullition	10
I.5.1.3.Viscosité	11
I.5.1.4.Sélectivité	11
I.5.1.5.Capacité	11
I.5.1.6.Faciliter de récupération	11
I.5.1.7.Cout	12
I.5.1.8.Point de congélation	12
I.5.1.9.Corrosivité	12
I.5.1.10.Tension de vapeur	12
I.5.1.11.Chaleur de vaporisation	12
I.5.1.12.Constante électrique	13
I.5.2.Classification des solvants	13
I.5.2.1.Solvants organique	14
I.5.2.1.1.Les hydrocarbures halogénés	14
I.5.2.1.2.Les hydrocarbures	14
I.5.2.1.3.Les solvants oxygénés	14
I.6.Les diluants et leur rôle	16
I.7.Les avantages et les inconvénients de l'extraction liquide-liquide	18
I.8.Application industrielle de l'extraction liquide-liquide	18
I.9.Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acide carboxyliques	19



Chapitre II : étude l'effet du diluant sur le nickel (II) avec l'acide caprique en milieu sulfate

II.1.Caractéristiques de l'acide caprique	23
II.1.1.Propriétés physiques	23
II.2.Caractéristiques de sulfate de nickel	24
II.3.Propriétés physiques et chimiques nickel de sulfate	25
II.4.Etude du comportement de l'acide caprique en phase liquide-liquide	25
II.4.1.Partie expérimentale	25
II.5.Résultats et discussion	27
II.5.1.Extraction du nickel (II) par l'acide caprique	27
II.5.2.Effet du PH	29
II.5.3.Effet de la concentration de l'extractant	30
Conclusion générale	34
Bibliographie	35
	36

Liste des figures

Figure I.1	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide	2
Figure I.2	Structure dimérique des acide carboxyliques (RCO_2H) dans les solvants non polaires	5
Figure I.3	Courbes de $\log \text{CM}_o$ en fonction de $(\log[\text{M}^+] - n\log[\text{H}^+])$ pour l'extraction d'ions métallique avec l'acide caprique dans le benzène	20
Figure II.1	Formule semi-développé d'acide caprique	23
Figure II.2	Extraction de nickel (II) en milieu sulfate 0.33 par l'acide caprique dans le chloroforme à $T = 25^\circ\text{C}$	29
Figure II.3	Extraction du nickel (II) en milieu sulfate 0.33 M par l'acide caprique dans le dichlorométhane à $T = 25^\circ\text{C}$	30
Figure II.4	Extraction de nickel (II) en milieu sulfate 0.33 M par l'acide caprique dans le cyclohexane à $T = 25^\circ\text{C}$	30
Figure II.5	Extraction de nickel (II) en milieu sulfate 0.33M par l'acide caprique dans le chloroforme à PH constant	31
Figure II.6	<i>Extraction de nickel (II) en milieu sulfate 0.33 par l'acide caprique dans le cyclohexane à pH constant</i>	32
Figure II.7	Extraction de nickel (II) en milieu sulfate 0.33 par l'acide caprique dans le dichlorométhane	32

Liste des tableaux

Tableau I.1	Principaux solvants organiques utilisées dans l'extraction liq-liq	8
Tableau II.1	Propriétés physico-chimiques d'acide caprique	24
Tableau II.2	Les valeurs des logarithmes des constants d'extraction K_{ex} du nickel (II) par l'acide caprique dans les différents diluants	33

Introduction générale

Les méthodes d'extraction ont été adoptées dès la préhistoire par les hommes qui avaient recours à la filtration de l'eau. Ce sont les industries nucléaires et pharmaceutiques dans les années 1940–1950 qui les premières ont développé massivement ces techniques de purification.

Tout au long du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques. De par leurs multiples applications, occupent une place prépondérante dans les procédés d'extraction liquide-liquide. Les acides carboxyliques ont été largement utilisés comme extractants dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification d'un certain nombre de métaux. Parmi ces derniers, l'acide caprique (decanoïque) a été largement utilisé et son pouvoir extractif établi.

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'effet de milieux aqueux sur l'extraction du Nickel(II) par l'acide caprique. Le but consiste à déterminer les principaux paramètres d'extraction de ce métal.

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

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

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

Le second chapitre traite de l'étude de l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique en fonction de la variation du pH, de la concentration de l'effet du diluant. [1]

Liste des abréviations

D_M : Coefficient de distribution

α_{MN} : Facteur de séparation

E_M : Efficacité d'une extraction ou rendement

k_d : coefficient de dimérisation

K_{ext} : constante d'équilibre d'extraction

C_{HL} : concentration initial de l'acide caprique

C_M : la concentration totale du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.

C_{Morg} : La concentration totale du métal dans la phase organique à l'équilibre

C_{Maqu} : La concentration totale du métal dans la phase aqueux à l'équilibre



CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉ ET RAPPELS
BIBLIOGRAPHIQUES SUR
L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I-1. Introduction

L'extraction liquide-liquide constitue une opération unitaire de génie chimique. Elle doit son origine à la chimie analytique dont les méthodes d'identification des espèces en solution sont fondées sur des techniques de séparation. Plus précisément, l'extraction liquide-liquide est un procédé qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles [2].

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

Généralement, on met en contact intime une **solution d'alimentation**, contenant les constituants à séparer (**solutés**) avec une seconde phase liquide appelée **solvant** qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'**extrait**, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée **raffinat** (figure1).

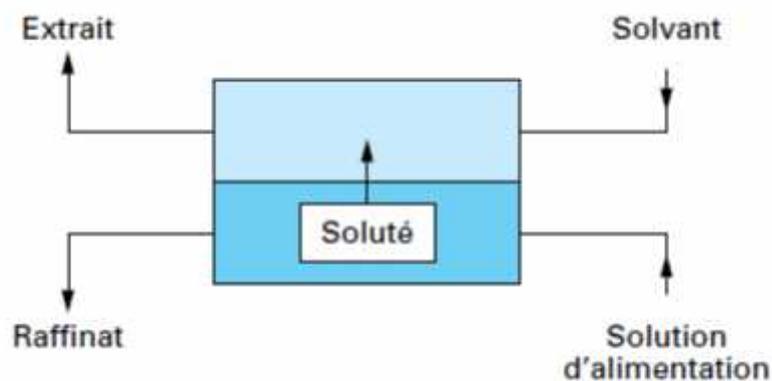


Figure I.1 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- ✓ une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation dans le solvant. À l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé rapport (Ou coefficient) de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases ;
- ✓ après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en

œuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique, etc. Depuis maintenant près d'un demi-siècle, l'extraction liquide-liquide est largement utilisée dans l'industrie au même titre que d'autres techniques de séparation dont la distillation, l'échange d'ions, la précipitation et plus récemment les techniques membranaires.

Ce sont les industries nucléaire et pharmaceutique qui permirent ses premiers développements industriels au cours des années 1940-1950, puis l'industrie pétrolière et pétrochimique au cours des années 1955-1965. C'est à partir de 1960 qu'elle a connu un réel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie en permettant la récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses variées (cuivre, uranium, gallium, terres rares, etc.)[2]

I -3.Paramètres d'extraction

I-3.1.Expression du partage

Lors du partage d'une espèce chimique M entre deux phases liquides non miscibles, mises en contact par agitation, on observera un transfert de M d'une phase à l'autre jusqu'à égalité des potentiels chimiques μ de M dans les deux phases : $\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(org)}$. Les indices aqu et org désignent respectivement les phases aqueuse et organique [3]. Par définition :

$$\mu_{M(aqu)} = \mu^0_{M(aqu)} + RT \ln a_{M(aqu)}$$

$$\mu_{M(org)} = \mu^0_{M(org)} + RT \ln a_{M(org)}$$

a et μ^0 sont respectivement l'activité et le potentiel chimique standard de M dans les phases aqueuse et organique. A l'équilibre d'extraction on a :

$$\tilde{M}_{(aqu)} = \tilde{M}_{(org)} \Leftrightarrow a_{M(org)} / a_{M(aqu)} = e^{+\Delta\mu^0/RT} = P_M \quad (\text{I.1})$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits 8,314 (J.K⁻¹.mol⁻¹) ;

T : température absolue (Kelvin) ;

μ^0 : enthalpie libre standard de transfert d'une mole d'une phase à l'autre (J.mol⁻¹).

La loi (I.1), dite loi de distribution implique qu'à température et pression constante, le rapport $a_{M(org)}/a_{M(aqu)}$ soit constant à l'équilibre :

$$a_{M(org)}/a_{M(aqu)} = P_M.$$

P_M : est la constante de distribution.

L'activité a_M dans chaque phase est liée à la concentration C_M par la loi de Berthollet Nernst :

$$a_M = f_M \cdot C_M$$

f_M : est le coefficient d'activité.

$$\text{On aura : } P_M = f_{M(\text{org})} \cdot C_{M(\text{org})} / f_{M(\text{aqu})} \cdot C_{M(\text{aqu})} = e^{+ u_0/RT} \quad (\text{I.2})$$

La détermination de la constante de distribution P_M pourra être réalisée si l'on connaît les coefficients d'activité calculés par la loi de Dubay-Huckel. Mais si on travaille avec des solutions très diluées alors $f_M \approx 1$ et on aura :

$$P_M = C_{M(\text{org})} / C_{M(\text{aqu})} \quad (\text{I.3})$$

I-3.2.Coefficient de distribution D_M

Les équations (1.2) et (1.3) ne sont valables que si le soluté se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un paramètre plus utile est alors utilisé; le coefficient de distribution D_M :

$$D_M = C_{M(\text{org})} / C_{M(\text{aqu})} \quad (\text{I.4})$$

C_M : Concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse ou Organique. [3]

I-3.3.Facteur de séparation α_{MN}

Le facteur de séparation (α_{MN}) de deux éléments est défini comme le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions [3] :

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N \quad (\text{I.5})$$

I-3.4.Efficacité d'une extraction(EM) ou rendement

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité ou taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%) [3].

$$\begin{aligned} \text{EM} &= 100 \frac{C_M(\text{org})V_M(\text{org})}{[C_M(\text{org})V_M(\text{org}) + C_M(\text{aqu})V_M(\text{aqu})]} \\ &= 100 \frac{D_M}{[D_M + (V_M(\text{aqu}) / V_M(\text{org}))]} \end{aligned}$$

Soit quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_M(\text{aqu}) / V_M(\text{org}) = 1$)

$$\text{EM} = 100 \frac{D_M}{(D_M + 1)}. \quad (\text{I.6})$$

I-3.5.Dimèrisation de la molécule extractant en phase organique.

Dimères à l'équilibre quelques molécules en phase organique.	$K_2 = \frac{\overline{2HL}}{(\overline{HL})_2}$
Il ya formation dimères $(HL)_2$ dans solvant organique constante d'équilibre.	$K_2 = \frac{[(HL)_2]}{[HL]^2}$

Le rapport de distribution (forme alternative du coefficient de distribution)	$d = ([\overline{HL}]_{\text{monomère}} + [\overline{HL}]_{\text{dimère}})/[HL]$ <p>Ou</p> $d = \frac{[\overline{HL}] + 2[(\overline{HL})_2]}{[HL]}$
Coefficient de dimérisation K_d	$K_d = \frac{[\overline{HL}]}{[HL]}$

Exemples plusieurs acides carboxyliques forment des sels avec certains métaux, incluant les alcalins et les alcalino-terreux.

Les sels d'acides avec plus de cinq atomes de carbone au niveau de chaîne sont insolubles dans l'eau. Dans les solvants organiques apolaires, les acides carboxyliques forment des dimères ;

On suppose que l'augmentation de cette dimérisation avec la longueur des chaînes est due à une interaction hydrophobe provenant de l'entrelacement des chaînes alkyles.

La formation d'espèces extraites dimérisées a d'abord été mise en évidence lors de l'extraction du cuivre (II).

Ces systèmes d'extraction carboxyliques sont quelque peu similaires aux systèmes alkylphosphoriques.

Puisqu'un anion carboxylate dissocié, $R-COO^-$, a une charge négative et deux atomes d'oxygène, on pourrait supposer que les sels de métal sont des complexes chélatés stables [5].

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

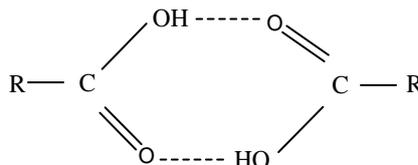


Figure I.2 : Structure dimérique des acides carboxyliques (RCO_2H) dans les solvants non polaires.

I-4. Classification des différents systèmes d'extraction

La formation des complexes métalliques électriquement neutres (et lipophiles) est nécessaire au transfert de phase. Elle peut être obtenue grâce à une interaction chimique entre l'ion métallique et la molécule organique extractants. Selon la nature chimique de l'extractants et le type d'interaction, on classe les phénomènes d'extraction en quatre catégories :

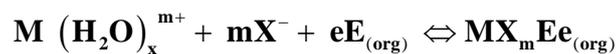
- Extraction par solvation (extractant neutre) ;
- Extraction par échange de cations (extractant acide) ;
- Extraction par chélation (agent chélateur) ;
- Extraction par échange d'anions (extractant basiques) [6].

I-4.1. Extraction par solvation

Les extractants les plus utilisés sont des composés neutres ayant un ou plusieurs atomes donneurs d'électrons (O, N, S, P) susceptibles de former une liaison de coordination avec un acide de Lewis (proton ou cations métalliques). L'espace extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre.

La réaction d'extraction d'un cation M^{m+} par ce type d'extraction peut s'écrire. [6]

$M^{m+} + H_2O \rightleftharpoons M(H_2O)_x^{m+}$ le cation M^{m+} est hydrate en phase aqueuse)



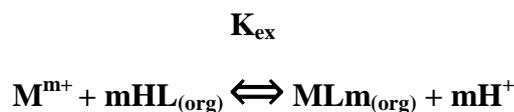
E: extractant neuter.

X⁻: (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ect)

I-4.2. Extraction par échange de cations

Selon ce processus d'extraction, les acides organophosphorés, les dicétones tels que l'acyl-4-Pyrazones-5 et les acides carboxyliques sont capables d'extraire les ions métalliques avec échange de protons [6].

L'extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant acide noté HL s'effectue selon l'équilibre suivant :



$$K_{ex} = \frac{[ML_{m(org)}][H^+_{(aqu)}]^m}{[M^{m+}_{(aqu)}][HL_{(org)}]^m}$$

Et le coefficient de distribution D_M :

$$D_M = [ML_{m(org)}] / [M^{m+}_{(aqu)}]$$

D'où la relation:

$$\text{Log } D_M = \text{log } K_{ex} + m\text{pH} + m \text{ log } [HL_{(org)}] \quad (\text{I.7})$$

A pH constant, les courbes d'extraction $\text{log } D_M = m \text{ log } [HL_{(org)}]$ sont des droites de pente m , à concentration d'extractant HL constant, les courbes d'équation $\text{log } D_M = f(\text{pH})$ sont également des droites de pente m , l'extraction est généralement d'autant plus élevée que HL est plus acide.

Ce type d'extractant échangeur de cations est surtout intéressant pour la séparation de métaux de valence différente [6].

Le facteur de séparation α_{MN} de deux cations métalliques M^{m+} et N^{n+} s'écrit :

$$\text{Log } \alpha_{MN} = \text{Log } D_M / D_N = \text{Log } K_{ex}^M / K_{ex}^N + (m-n) \text{pH} + (m-n) \text{Log } [HL_{(org)}] \quad (\text{I.8})$$

L'expression $\text{log } \alpha_{MN}$ montre que la séparation augmente avec le pH et la concentration en HL si $n > m$ [6].

1-4.3. Extraction par chélation

Dans ce système, le métal est extrait sous forme de chélate métallique très stable. La molécule organique extractante possède à la fois un groupement fonctionnel acide-OH ou -SH et un atome donneur d'électrons (oxygène, azote, soufre), elle peut donc se comporter à la fois comme échangeur de cations et comme savant. Dans un tel extractant, l'hydrogène acide est remplacé par une charge de cation métallique à extraire et les atomes donneurs d'électrons saturant les sites de coordination de cation. Le chélate ainsi formé est particulièrement stable s'il comporte cinq à six chaînons [6]

Cette famille d'extractant comprend :

- les hydroxy-oxines, la 8-hydroxyquinoléine et ses dérivés (oxines), les thiocarbonates.
- les dicétones.
- les acyl-4-pyrazolones-5 ;

Les équilibres mis en jeu par ses extractants sont identiques aux équilibres qui décrivent l'extraction par les échangeurs de cations [6].

I-4.4. Extraction par échange d'anion

Dans certains cas, l'interaction entre un cation M^{m+} et un anion minéral X^- peut donner naissance à une espèce anionique



L'extraction d'une telle espèce en phase organique se fait par extractant échangeur d'anion (B^+ , X^-) l'équilibre d'extraction s'écrit :



Les extractants les plus courants sont les sels d'ammonium à haut poids moléculaire. [6]

I -5.Choix d'un solvant d'extraction et leur classification

I-5 .1. Choix du solvant

La plupart des solvants organiques non miscibles à l'eau utilisée en extraction liquide-liquide ont un constant diélectrique (ϵ) faible ($\epsilon < 15$). Dans des solvants la dissociation ionique est peu prononcée et les espèces stables sont surtout les molécules neutres et les agrégats d'ions (paires d'ions par exemple).

L'ensemble de ses caractéristiques (choix du solvant, les extractants utilisés) constitue le système d'extraction. De nombreuses classifications rigoureuses des systèmes ont été proposées [5].

En plus du coût, les propriétés physico-chimiques, reliées intimement à la performance techniques, sont les paramètres cruciaux qui déterminent les types d'utilisation industrielle des solvants et leur mise en œuvre. [7]

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 [8,9]

	<u>Masse volumique</u> (g.cm ⁻¹)	<u>Constante</u> <u>diélectrique</u> —	<u>Solubilité dans</u> <u>l'eau</u> (g/l d'eau)
Hydrocarbures :			
n-hexane	0.66	1.9	0.15
n-heptane	0.68	1.9	0.05

Cyclohexane	0.78	2.0	0.1
Benzène	0.89	2.3	1.8
Toluène	0.86	2.4	0.5
Mésitylène	0.86	2.0	<0.1
Hydrocarbures substitués :			
Dichlorométhane	1.33	9.1	20
Chloroforme	1.50	4.8	10
Tétrachlorure de carbone	1.60	2.2	0.8
Dichloroéthane 1,2	1.26	10.4	9
Nétraméthane	1.14	36	10
Nétrobenzène	1.204	34.78	
m-dichlorobenzène	1.28	5.0	0.1
Alcools :			
Hexanol-1	0.82	13.3	7
Octanol-1	0.82	10.34	
Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
2-Ethyl-1-hexanol		4.4	
Ethers :			
Diéthylique	0.72	4.2	75
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.7
di(2-chloroethyl) éther		21.2	
Cétones :			

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

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

1-5.1.1. Constante électrique

La constante d'électricité ou permittivité relative d'un solvant est sa capacité à stocker une énergie potentielle électrique sous l'influence d'un champ électrique. Elle se définit comme le rapport de capacité d'un condensateur comportant le solvant comme diélectrique, sur la capacité qu'aurait le même condensateur qui utiliserait le vide (ou l'air) comme diélectrique [10]. Le constant diélectrique est sans unité. Plus ce paramètre augmente, plus le solvant a un pouvoir d'ionisation élevé ou de solubilisation pour les substances ioniques. Les solvants dont le constant diélectrique est élevé sont utilisés dans les revêtements appliqués par pulvérisation électrostatique.

I-5.1.2. Densité :

La densité d'une substance est définie par sa masse par unité de volume et est exprimée dans le système international (SI) en Kg/m^3 . En pratique, on utilise plutôt (g/cm^3 , système CGS). Le poids spécifique d'un liquide est le rapport du poids d'un volume quelconque du liquide à 25°C au poids d'un volume égal d'eau à 4°C ; Les températures de référence peuvent différer. Le poids spécifique est une variable sans unité. Les substances possédant un poids spécifique inférieur à l'unité sont plus légères que l'eau et flottent sur l'eau si elle n'y sont plus légères que l'eau et flottent sur l'eau si elle n'y sont pas miscibles. A l'exception des solvants halogénés la plupart des solvants sont plus légers

que l'eau. Ceci explique pourquoi la majorité des feux de solvants ne peuvent être étouffés par l'eau, ceux-ci étant plus légers que l'eau et y étant insolubles. La densité des solvants affecte leur mode de stockage ainsi que le prix de vente des formulations. [10]

I-5.1.3. Point d'ébullition

Le point d'ébullition est la température à laquelle la pression de vapeur du liquide est égale à celle de la pression atmosphérique normale (101,3kPa), soit la température à laquelle la substance (le solvant) passe de l'état liquide à l'état gazeux. L'unité de mesure de cette variable dans le système international est le degré Kelvin mais, en pratique, on utilise le degré Celcius. En l'absence de données sur la tension de vapeur ou le taux d'évaporation, le point d'ébullition permet une première évaluation de la volatilité d'un solvant. Il permet également, par exemple, d'évaluer son utilisation possible dans les machines de dégraissage à la vapeur (un point d'ébullition trop élevé étant défavorable au point de vue énergétique) et son recyclage possible par distillation (un point d'ébullition élevé pouvant nécessiter une distillation sous vide pour éviter la dégradation thermique). [10]

I-5.1.4. Viscosité

Ce paramètre permet d'évaluer la difficulté d'un fluide à s'écouler. Le coefficient de viscosité ou viscosité dynamique se définit comme étant la force nécessaire au déplacement d'une surface plane de liquide de 1 cm^2 avec une vitesse de 1 cm/s par rapport à une autre surface plane de même liquide qui lui est parallèle à une distance de 1 cm [10] ; l'unité de viscosité dynamique dans le système international est la pascal seconde (Pa.s). La viscosité est importante lors de la formulation d'un mélange ainsi que lors du choix du mode d'application, par exemple par pulvérisation.

I-5.1.5. Sélectivité

Une grande sélectivité de l'extraction du soluté A vis-à-vis d'un autre soluté B, caractérisée par le facteur de séparation $\alpha_{A/B}$; ces facteurs peuvent atteindre des valeurs de 10^4 à 10^6 , impossibles à obtenir par d'autres procédés de séparation, comme dans le cas de l'élimination des produits de fission de l'uranium irradié par extraction au tri(n-butyl)phosphate ; mais ils peuvent aussi être très proches de 1 comme dans le cas des terres rares pour lesquelles des valeurs de l'ordre 1,5 à 5 sont typiques ;[2]

I-5.1.6.Capacité

Une forte capacité d'extraction pour les solutés recherchés, associée à des valeurs élevées des rapports de distribution D (en hydrométallurgie, on travaille de préférence avec des valeurs de D de 5 à 50, mais des valeurs voisines de 1 restent encore exploitables si la sélectivité est grande) ; [2]

I-5.1.7.Faciliter de récupération

Des caractéristiques physico-chimiques permettant une récupération facile :

- soit du soluté : dés extraction par changement de pH, précipitation ou cristallisation d'un sel métallique ;
- soit du solvant : grande volatilité ou capacité thermique faible pour une distillation économique, comme dans presque tous les procédés de la chimie organique ; [2]

I-5.1.8.Cout

Une solubilité négligeable dans le raffinat : quelques ppm à quelques dizaines de ppm, qui éviteront une récupération coûteuse, imposée pour des raisons économiques ou de sécurité de l'environnement ; [2]

I-5.1.9.Point de congélation

- du point de vue de la cinétique du transfert de masse (mise en équilibre après un contact inférieur à quelques minutes) ;
- du point de vue économique : produit bon marché et disponible commercialement ;
- du point de vue de la sécurité d'emploi : produit à faible toxicité, point d'éclair élevé (supérieur à 55 °C), donc peu inflammable ou peu volatil, et peu corrosif vis-à-vis des matériaux de construction courants. [2]

I-5.1.10 .Corrosivité

Des caractéristiques physiques fournissant des temps de dispersion et de séparation des phases après contact acceptables ; pratiquement, les solvants industriels présentent des viscosités réduites (1 à 3 mPa.s), des tensions interfaciales faibles ou moyennes (5 à 40 mN/m) et une importante différence de masse volumique par rapport à la phase d'alimentation (200 à 300 kg/m³) ; [2]

I-5.1.11.Tension de vapeur

La tension ou pression de vapeur saturante d'un solvant est la pression exercée par sa vapeur lorsqu'elle est à l'équilibre avec le liquide. L'unité de mesure de cette variable

est le kilopascal (KPa) quoique l'on utilise encore souvent le millimètre de mercure (mmHg ou Torr ; $1\text{KPa} = 7,5\text{ mmHg}$). La tension de vapeur est rapportée le plus souvent à 25 C° . plus la tension de vapeur est élevée et plus le solvant a une tendance naturelle à s'évaporer. A partir de la tension de vapeur saturante, on peut évaluer pour une température donnée quelle serait la concentration maximale de vapeurs de solvants qui pourrait être atteinte, c'est-à-dire celle immédiatement au dessus de la phase liquide. Il suffit, pour un calcul rapide, de multiplier la tension de vapeur en mmHg par 1300, ou celle en KPa par 10000, pour obtenir la concentration de vapeur saturante en ppm. [8]

I-5.1.12. Chaleur de vaporisation

La chaleur de vaporisation ou chaleur latente de vaporisation d'un solvant est la quantité de chaleur requise pour vaporiser une quantité définie de solvant. Elle varie inversement en fonction de la température. Ses unités sont KJ/mol en SI et Kcal/mol en CGS, ce paramètre est utile à connaître notamment pour la comparaison des solvants quant à leur exigence énergétique dans le domaine du dégraisse à la vapeur de surfaces métalliques. [8]

I-5.2. Classification des solvants

Les solvants sont indispensables au bon fonctionnement de nombreux produits de notre vie quotidienne. Chaque jour, nous profitons des avantages d'un large éventail de solvants ayant chacun ses qualités propres.

L'industrie des solvants s'engage à veiller au respect des principes de bonne gestion des produits ainsi qu'à la santé et à la sécurité de tous les utilisateurs.

Un solvant est une substance capable de dissoudre d'autres substances. Si le sucre se dissout dans le café, c'est parce que l'eau est un solvant. Mais pourquoi existait-il autant de solvants industriels alors que l'eau est facilement disponible et simple d'utilisation?

Le premier niveau de réponse est que l'eau ne dissout pas tout. Cependant, le choix d'un solvant ne repose pas uniquement sur la question de savoir s'il dissout ou pas un produit (« pouvoir solvant »). Il faut également tenir compte d'autres paramètres, tels que la vitesse d'évaporation, le point d'ébullition, la viscosité, la tension superficielle et bien d'autres propriétés du solvant qui interviennent dans les procédés industriels mettant en œuvre des solvants. La diversité des propriétés recherchées et des composés à dissoudre montrent l'importance de disposer d'une palette variée de solvants. Dans de nombreux procédés de fabrication, les besoins sont complexes car les propriétés requises changent selon les différentes phases du procédé. A titre d'exemple, l'obtention d'une belle finition. brillante

sur une surface requiert l'utilisation de deux types de solvants : un solvant qui s'évapore rapidement au début et un autre qui s'évapore lentement en fin du procédé. [10]

I-5.2.1.Solvants organique

Un solvant est une substance ayant la propriété de dissoudre d'autres substances. Les solvants organiques, utilisés pour le dégraissage, peuvent être classés en 3 familles :

- Les hydrocarbures halogénés qui sont efficaces, ininflammables et aussi connus pour leur toxicité et leur impact sur l'environnement
- Les hydrocarbures (aliphatiques et aromatiques) qui sont très inflammables et dont la toxicité dépend de leur teneur en dérivés aromatiques
- Les solvants oxygénés (alcools, cétones, esters...) qui sont peu utilisés mais qui présentent des avantages environnementaux

I-5.2.1.1. Les hydrocarbures halogénés

Les hydrocarbures halogénés de formule $C_iH_jX_k$ où X est un halogène, regroupent les hydrocarbures chlorés, fluorés et bromés. Ces solvants commercialisés sont généralement stabilisés par des additifs antioxydants. Ils permettent ainsi d'éviter la dégradation des produits en présence d'air, de lumière, d'humidité, ou encore lors du contact avec l'aluminium et les métaux légers. Cependant, les produits non stabilisés peuvent être corrosifs sur les surfaces métalliques.

Les hydrocarbures halogénés (le trichloroéthylène, le perchloroéthylène, chlorure de méthylène) sont utilisés en tant que solvant pour le dégraissage des métaux, le nettoyage à sec et l'extraction de principes actifs en pharmacie. Ils sont également utilisés comme intermédiaire de synthèse pour la fabrication d'insecticides et de matières plastiques, anesthésiques (chloroforme)...

I-5.2.1.2. Les hydrocarbures

La plupart des solvants pétroliers commercialisés sont des mélanges composés d'atomes de carbone et d'hydrogène obtenus par séparations physiques du pétrole brut (crackage, distillation et fractionnement). Ils sont caractérisés par une plage de températures de distillation. Ils sont très largement utilisés comme solvants de peintures, d'adhésifs, de vernis, de laques... et comme agents de dégraissage à froid ou à chaud en machine.

I-5.2.1. 3. Les solvants oxygénés

- Les alcools

Les alcools sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupements $-OH$, sur une chaîne hydrocarbonée.

Les alcools (méthanol, éthanol) sont utilisés comme diluants des encres d'imprimerie, des résines, des vernis, des peintures et des colles à moquette. Ce sont d'excellents agents déshydratants possédant une bonne action dégraissante. Ils sont donc utilisés comme agents de séchage en mécanique ou en optique et pour les nettoyages difficiles (encres, silicones...). Les alcools sont aussi largement utilisés comme excipients pour les produits pharmaceutiques ou cosmétiques.

- Les cétones

Les cétones présentent un groupement carbonyle ($-C=O$) sur une chaîne hydrocarbonée linéaire ou cyclique.

Les cétones (acétone, méthyléthylcétone) sont aussi utilisées comme solvant de peintures, laques, vernis, colles et adhésifs et comme intermédiaires de synthèse des matières plastiques. Elles sont parfois imprégnées sur des lingettes pour de petits nettoyages ou utilisées à froid en machines pour éliminer les graisses, huiles, cires ou encres. Les cétones sont de bons agents séchant pour des pièces humides. Elles sont utilisées dans le nettoyage des métaux, des pièces de précision ou des composants électroniques.

- Les esters

Les esters organiques présentent un ou plusieurs groupements carboxyles ($-CO-O$) sur une chaîne de carbone et d'hydrogène plus ou moins longue et complexe.

On peut les classer en trois types :

- les acétates
- les esters d'acides dicarboxyliques
- les agrosolvants qui regroupent les esters d'acides gras, issus d'huiles végétales, et le lactate d'éthyle, issu de la fermentation du sucre.

Les acétates de méthyle ou d'éthyle sont les esters les plus utilisés comme solvants. Ils sont généralement mélangés à d'autres solvants, par exemple dans les peintures et les laques dans l'industrie du bois ou dans les produits anticorrosifs.

Les esters d'acides dicarboxyliques sont quant à eux utilisés en formulation de peinture ou dans des préparations décapantes ou de nettoyage.

Les esters issus d'huiles végétales sont utilisés en tant que carburants. Ils ont également des applications comme solvants, pour le nettoyage des presses offset en imprimerie, le nettoyage de pièces métalliques, le nettoyage de façades ou de graffiti mais aussi pour le décapage de peintures sèches. Le lactate d'éthyle est aussi utilisé à froid comme solvant de résines techniques.

- Les cétones

Les éthers sont caractérisés par la présence d'un atome d'oxygène servant de lien entre deux chaînes carbonées : groupement R-O-R' où R et R' sont des chaînes plus ou moins complexes et ramifiées, qui peuvent se joindre pour former un cycle.

Les éthers aliphatiques saturés sont généralement des solvants réactionnels ou des solvants de graisses, d'huiles ou de peintures. Certains éthers ont des applications plus particulières. L'éther diéthylique est utilisé en tant qu'antiseptique dans le secteur médical ou d'anesthésique pour les animaux. Le MTBE (méthyl tert-butyl éther) et l'ETBE (éthyl tert-butyl éther) sont utilisés comme additifs antidétonants dans les carburants.

Parmi les éthers cycliques, on peut citer le THF (tétrahydrofurane) qui est utilisé comme solvant réactionnel, dissolvant de matières plastiques, de colles PVC, de peintures, d'encres et de vernis.

Le 1,4-dioxane est utilisé comme solvant de résines ou comme stabilisant de solvants chlorés.

I-6. Les diluants et leur rôle

Le diluant représente le constituant principal d'un solvant d'extraction industriel (60 à 95 %) et son coût est un facteur économique essentiel. On a longtemps considéré qu'il s'agissait d'un constituant dont le rôle était surtout d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques de l'extractant : masse volumique, viscosité, volatilité, émulsivité, tendance aux entraînements mécaniques, etc. Diverses études ont cependant montré que les diluants jouent un rôle fondamental dans la thermodynamique et la cinétique des échanges liquide-liquide. [On utilise industriellement comme diluants des mélanges complexes d'hydrocarbures issus de la distillation du pétrole. Ils sont caractérisés notamment par leurs teneurs relatives en hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques. En règle générale, les fortes proportions d'hydrocarbures aromatiques, comme les diluants polaires, favorisent l'homogénéité de la phase solvant (suppression ou retardement de l'apparition d'une troisième phase). [11]

I-7. Les avantages et les inconvénients de l'extraction liquide-liquide

- **Avantages**

Elle est présentée de nombreux avantages parmi lesquels :

- Le coût : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs. Le matériel nécessaire à la mise en oeuvre de ces techniques est du matériel de base de laboratoire comme de la verrerie, des pipettes, une centrifugeuse et une hotte à solvants. [12]
- La concentration des échantillons : l'utilisation de solvants organiques volatiles permet la concentration du soluté par évaporation du solvant. Si l'on part d'une prise d'essai de 1 mL, et que si l'extrait est repris par un volume final de 100 μ L, le soluté est alors concentré d'un facteur 10.
- La purification : l'utilisation d'un solvant organique judicieusement choisi permet de solubiliser la substance d'intérêt et de laisser dans la matrice les molécules interférentes, permettant par exemple de limiter les effets de matrice (extinction ou facilitation d'ionisation) en chromatographie liquide, couplé, à un spectromètre de masse en tandem en mode electrospray. [12]
- La possibilité de travailler sur des matrices très variées (sang total laqué post mortem, viscères ou cheveux) qui ne sont pas toujours compatibles avec l'extraction en phase solide. [12]
- La possibilité d'extraire une gamme très étendue de molécules qui couvre une multitude d'applications allant au-delà des nos laboratoires (industrie pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique . . .). [12]

- **Inconvénients et solutions**

- La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples : cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise d'essai qui épargne le solvant et est rendue possible par des outils de détection plus performants disponibles dans nos laboratoires.
- La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gant adaptés (nitrile), de lunettes, et qui nécessitent des manipulations sous une hotte.
- Difficultés d'extraire les molécules très polaires de part les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques). Pour quantifier

de telles molécules, d'autres méthodes de traitements d'échantillons devront être appliquées comme la précipitation.

- Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables. Ces modes opératoires demandent une certaine technicité qui ne s'acquière qu'au bout de quelques mois. [12]

I-8. Application industrielle de l'extraction liquide-liquide

Actuellement, ce procédé de séparation des constituants d'un mélange et/ou de concentration est tout particulièrement utilisé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour :

- ✓ la séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques) ;
- ✓ la séparation d'azéotropes eau-acides minéraux ;
- ✓ la séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques) ;
- ✓ la concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium) ;
- ✓ la substitution à la cristallisation fractionnée (séparation tantale- niobium) ;
- ✓ la séparation d'éléments ayant des propriétés chimiques voisines (séparation uranium-vanadium et hafnium-zirconium) ;
- ✓ L'obtention de produits de haute pureté (sels d'uranium de pureté nucléaire, sels de terres rares destinés à l'industrie optique ou électronique) ;
- ✓ Des séparations devant être effectuées de manière automatisée dans un environnement hostile (traitements des combustibles nucléaires irradiés).

Ce mode de séparation a deux domaines d'application principaux : la grande industrie chimique organique et la pharmacie d'une part, l'hydrométallurgie et l'industrie nucléaire d'autre part :

- Dans l'industrie pétrochimique, l'extraction liquide-liquide permet en effet de séparer des composés de températures d'ébullition voisines (hydrocarbures aliphatiques et benzéniques) grâce à leurs propriétés physico-chimiques différentes. La distillation, du fait des tentions de vapeur très voisines, exigerait un appareillage beaucoup plus important, donc plus coûteux.

- Dans le de produits instables ou thermosensibles, tels la pénicilline, l'extraction liquide-liquide permet des séparations rapides qui ne dégradent pas thermiquement les produits considérés comme le ferait une distillation à température élevée.
- L'hydrométallurgie enfin et son domaine de prédilection : séparation de métaux en solution, traitement des combustibles nucléaires irradiés, concentration de solutions sans apport d'énergie trop important (contrairement à la distillation ou à l'évaporation). [13]

I-9. Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acide caprique

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 [14].

Le diagramme, 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-9) donne directement la relation suivante :

$$\log C_{M,0} - j(\log[M^{n+}] - n \log[H^+]) = \frac{a}{2} \log[(HA)_2]_0 + \log j + \log K_{ex(jah)} \quad (I-9)$$

Le côté gauche de l'équation (I-9) 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-9) avec les résultats pris dans les mêmes références que dans la figure I.3 et dans les mêmes conditions.

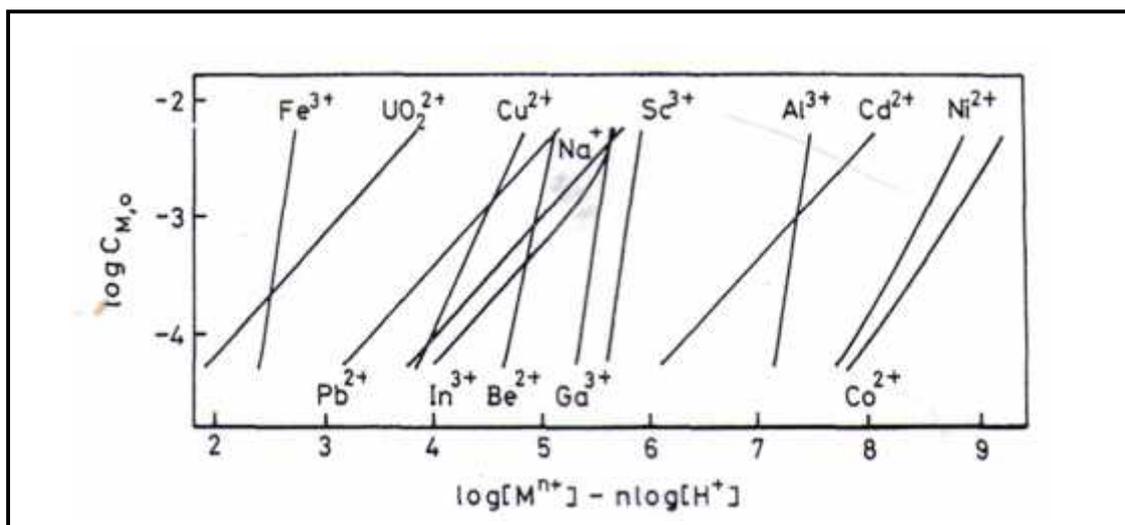
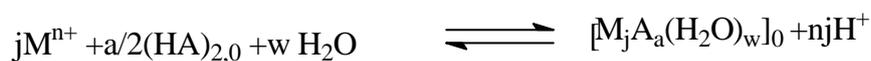


Figure I.3: courbes de $\log C_{M,o}$ en fonction de $(\log[M^{n+}] - n \log[H^+])$ pour l'extraction d'ions métallique avec l'acide caprique dans le benzène.

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 $\log K_{ex}(j,h)$. Quand deux (ou plus) espèce impliquant un nombre différent de ligand d'acide caprique responsable à l'extraction, la diagramme du côté gauche d'équation (I-9) en fonction de $\log[(HA)_2]_o$, 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 ligand carboxylate impliqués dans l'espèce extraite et la constante d'extraction correspondante peut être déterminée [15-17].

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 :

$$K = \frac{[M_j A_a H_h (H_2O)_w]_o [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HA)_2]_o^{-a/2}}{1} \quad (I-10)$$

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

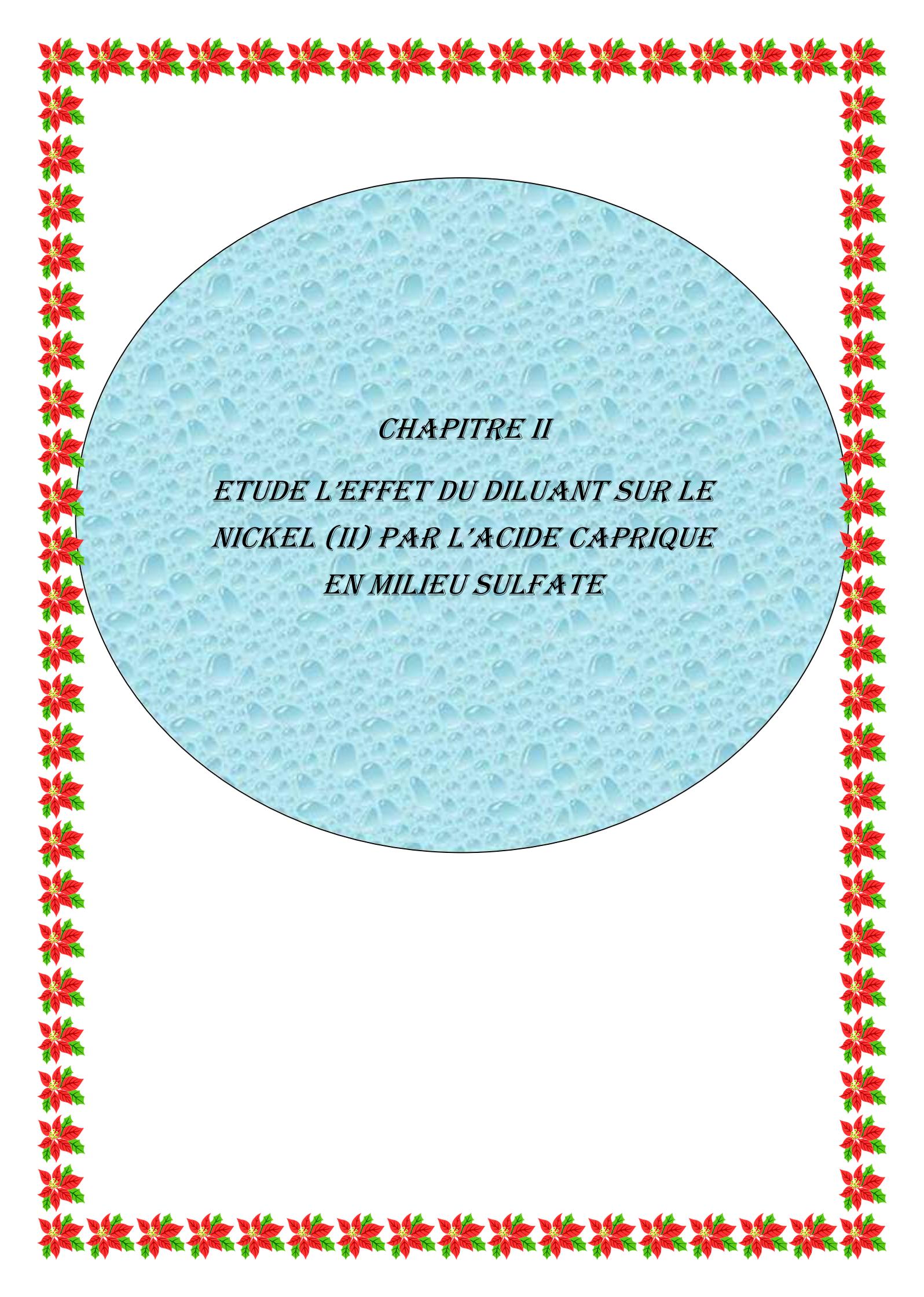
cas, la détermination d'eau est indispensable dans la découverte de la composition correcte de l'espèce extraite. Si nous trouvons h molécules d'eau pour M_jAaH-h .

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.

F. MILLER dire L'extraction de Fe (III), Cu (II), Zn (II), Mn (II) et Co (II) à partir de solutions de sulfate aqueux à 25 °C par des acides naphthéniques dans l'essence a été étudiée en fonction du pH. Le pH a été modifiée par neutralisation progressive de la des solutions avec de l'hydroxyde de sodium, le pH, deux valeurs obtenues étant du Fe 2,1, Cu 2,9, Zn 5,3 à 5,7, Mn et Co 5,9 à 6,1. Une étude de la séparation de Cu, Zn et Na sulfates avec des acides naphthéniques dans du kérosène (LM) a montré que le cuivre peut être séparé à un pH de 5,5 à 6,0 ou 5,5, puis du zinc à un pH de 7 à 8,3 La composition du naphthénate de cobalt était obtenue par mesure de la distributioncoefficient entre l'eau et l'éther de pétrole et à divers pH acide (RH) concentrationvalues organiques et était CdR, H, R, et COR ~ H ~ R. En présence de sodium Na thecompounds [CdR, (HR),] et Na, [CdR, (RH),] J ont été obtenus. Avec le même acide

M. TANAKA, N. NAKASUKA dire dans l'extraction du cuivre (II) avec de l'acide caprique dissous dans le benzène, les espèces extraites a été trouvé pour être le dimérisé caprate de cuivre mono (acide caprique) [1]. Un résultat similaire a été rapporté de façon indépendante par Fletcher et Flett pour l'extraction de cuivre (II) avec l'acide naphthénique [18]. Les mêmes auteurs ont également proposé la composition des espèces extraites dans l'extraction de nickel et de cobalt: Ni_2R_4HR naphthénates et Co_2R_n4HR [18]. Récemment Haffenden Lawson et [19] ont étudié la distribution de cuivre (II) entre une phase aqueuse et un mélange toluène contenant un grand excès d'acide pivalique et déterminé la composition moyenne de l'espèce extraites. Les présents auteurs ont également étudié les équilibres impliqués dans le cobalt (II) extraction et de caprate déterminé la constante de dimérisation de cobalt (II) dans le caprate benzène contenant de l'acide caprique en excès [20]. La constante d'équilibres monomère-dimère de cuivre (II) de l'acétate a été déterminée en cinétique solutions d'acide acétique [21]. Le présent document décrit les résultats sur les espèces extraites dans l'extraction de nickel (II)

caprates et les constantes de l'équilibre monomère-dimères pour les caprates dans les solutions de benzène.



CHAPITRE II

*ETUDE L'EFFET DU DILUANT SUR LE
NICKEL (II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE
EN MILIEU SULFATE*

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 deux phases, et à la lumière des résultats obtenus, nous nous proposons dans ce qui suit l'étude de l'extraction nickel (II) par le même extractant en milieux aqueux (sulfate).

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction 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 Ni(II).

L'étude de l'extraction du Ni(II) et l'effet du diluant 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.Caractéristiques de sulfate de nickel

Le sulfure de nickel hexahydraté existe sous 2 formes allotropes (bleue et verte) ; en solution aqueuse à chaud, il peut être réduit par l'hydrogène, l'hypophosphite de sodium, l'aluminium activé ou l'hydrazine (en présence, dans ce cas, de platine ou de cadmium comme catalyseur). des sulfates doubles peuvent être préparés à partir de ses solutions, notamment celui de nickel et d'ammonium qui est très employé en galvanoplasie.

II-3. Propriétés physiques et chimiques nickel de sulfate

Nom du produit	sulfate de nickel(II)
	NiSO ₄ .6H ₂ O
Synonymes	Nickel sulfate hexahydrate, Nickel(II) sulfate hexahydrate, Sulfuric acid nickel(2+) salt hexahydrate, Nickel monosulfate hexahydrate, AC-6505, AC-6505T, 62369, 62381
Poids moléculaire	262.84
État physique et apparence / odeur	Cristaux vert. Inodore.
pH (sol. 1%/eau)	4.5 (Solution)
Seuil de l'odeur	Non disponible
Volatilité	0% à 21°C
Point de congélation	Se déshydrater à 100°C. Se décompose à 764°C.
Gravité spécifique	2.07 (Eau = 1)
Solubilité	Facilement soluble dans l'eau froide. (65g/100ml) soluble dans l'éthanol et le méthanol.

II-4. Etude du comportement de l'acide caprique en phase liquide – liquide.

II-4.1. Partie Expérimentale

A. Produits et solutions

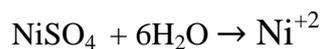
Les solution de Ni(II) a été préparée à partir de sulfate de nickel(NiSO₄.6H₂O) (Biochame) et de sulfate de sodium (Na₂SO₄) (Biochame) utilisé comme milieu ionique sulfate.

B. Technique et appareillage

Un pH-mètre de type AD1030 avec une électrode de verre combinée.

C .Préparation des solutions

- la solution aqueuse



$$262.85 \rightarrow 58.70$$

$$m \rightarrow 0.4$$

$$400\text{ml} \rightarrow 0.4\text{g/L}$$

$$m = \frac{(0.4 \times 262.85)}{5.7} = 1.791 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Dans une fiole de 500 ml $m_{\text{NiSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}} = 0.896\text{g}$

- la solution organique

On préparé la phase organique par l'acide caprique avec et les solvants à trois concentration (0.02, 0.04 et 0.08 M) comme suit :

$$C = N/V \Rightarrow C = m/(M.V) \Rightarrow m = M.V.C$$

$$m_{AC} = 172,27.0,02.0,05 = 0.69 \text{ g}$$

$$m_{AC} = 172,27.0,04.0,05 = 0.34 \text{ g}$$

$$m_{AC} = 172,27.0,08.0,05 = 0.17 \text{ g}$$

Concentration(M)	0.02	0.04	0.08
m	0.69	0.34	0.17
Acide caprique 50 ml			

D. Les diluants

Chloroforme(CH_2Cl_3) : Mr =119.4g/mol

Dichloromethane (CH_2Cl_2) : Mr = 85g/mol

Cyclohexane (C_6H_{12}): Mr = 84.16g/mol.

E. Procédure analytique de l'extraction

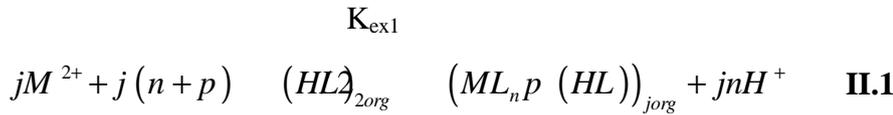
Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 35 ml d'une solution aqueuse contenant nickel de concentration et 6.81×10^{-3} M (400 ppm) respective a agité avec 35 mL du solvant organique et l'extractant. L'agitation des phases est assurée par un agitateur manétique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.2 M de force ionique dans le système. À l'about ou 30 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint.

Après la séparation, le pH a été mesuré avec un pH-mètre de type AD1030, qui a été normalisé en utilisant des solutions tampon de pH 4.56 et 6.55. Le dosage nickel dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible de type RS232/SECOMAM. La concentration nickel dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de nickel dans la phase aqueuse avant et après extraction.

II-5. Résultats et discussion

II-5.1. Extraction du nickel (II) par l'acide caprique

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique M^{2+} à partir d'un milieu sulfate par l'acide caprique dans les solvants moins polaire (cyclohexane; chloroforme et dichlorométhane) est décrite par l'équilibre suivant :



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

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

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

Le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_{Morg}}{C_M}$$

Avec

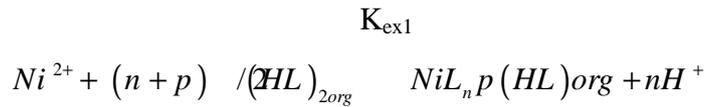
C_{Morg} : La concentration totale du métal dans la phase organique à l'équilibre et égale à la concentration des complexes extraits $\times j$.

C_M : la concentration totale du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.

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

L'équilibre d'extraction (II.1) devient donc, pour l'extraction du Nickel (II) par l'acide caprique :

- Dans les solvants non polaires :



De constante d'extraction :

$$K_{ex1} = \frac{[NiL_nP(HL)_{org}][H^+]^n}{[Ni^{2+}][(HL)_{2org}]^{(n+p)/2}}$$

Le coefficient de distribution du métal est :

$$D = \frac{[NiL_nP(HL)_{org}]}{[Ni^{2+}]}$$

D'où l'on tire :

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

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

II-5.2.Effet du PH

Les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ du nickel (II) en milieu sulfate (force ionique I=1), pour diverses concentrations d'acide caprique dans le chloroforme, dichlorométhane et le cyclohexane sont représentés sur les figures (II.2)-(II.4).

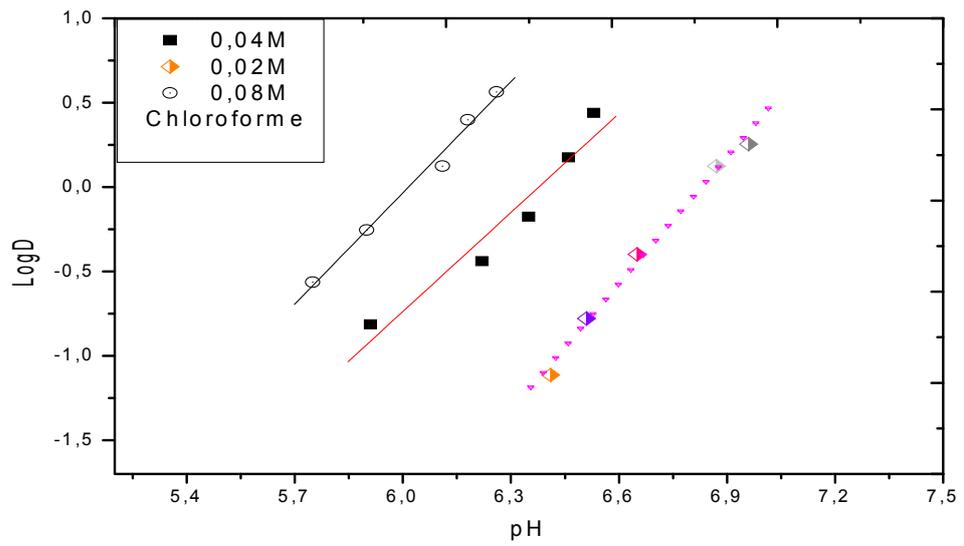


Figure II.2 : Extraction de nickel(II) en milieu sulfate 0,33M par l'acide caprique dans le chloroforme à T=25°C

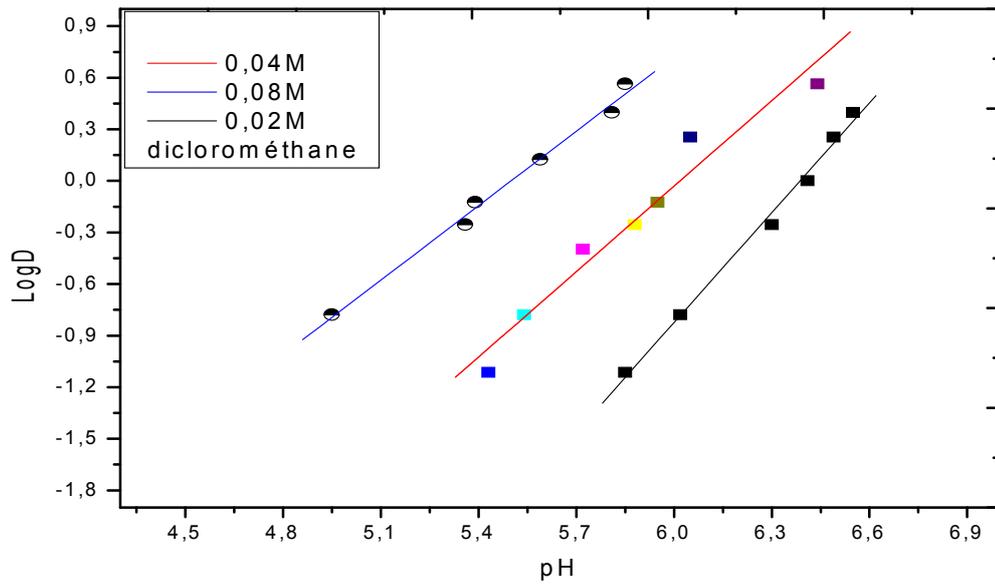


Figure II.3 : Extraction de nickel(II) en milieu sulfate 0,33M par l'acide caprique dans le dichlorométhane à T=25°C

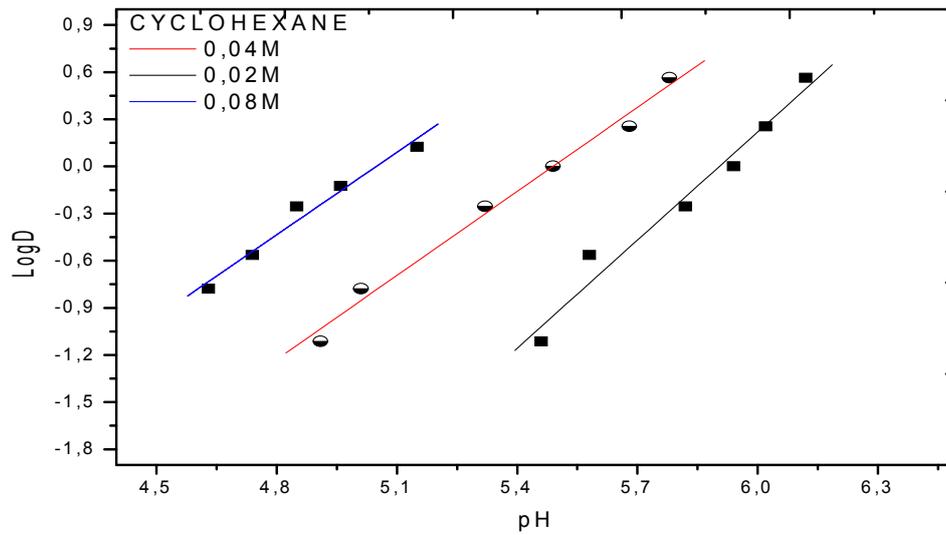


Figure 4 : Extraction de nickel(II) en milieu sulfate 0,33M par l'acide caprique dans le cyclohexane à T=25°C

On constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du nickel (II) dans ses solvants augmente.

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

II-5.3. Effet de la concentration de l'extractant

Afin de déterminer le nombre de molécules d'acide caprique qui participent à l'extraction du nickel (II) dans le cyclohexane dichlorométhane et le chloroforme, nous avons fait une étude de la variation de $\log D$ en fonction $\log [(HL)_{2org}]$ à pH constant.

Sur les figures (II.5-II.7) on représente, respectivement, les courbes de la variation de $\log D = f(\log [(HL)_{2org}])$ dans les solvants non polaire (dichlorométhane et chloroforme et cyclohexane), c'est-à-dire, $\log D$ en fonction de la variation de la concentration de l'extractant.

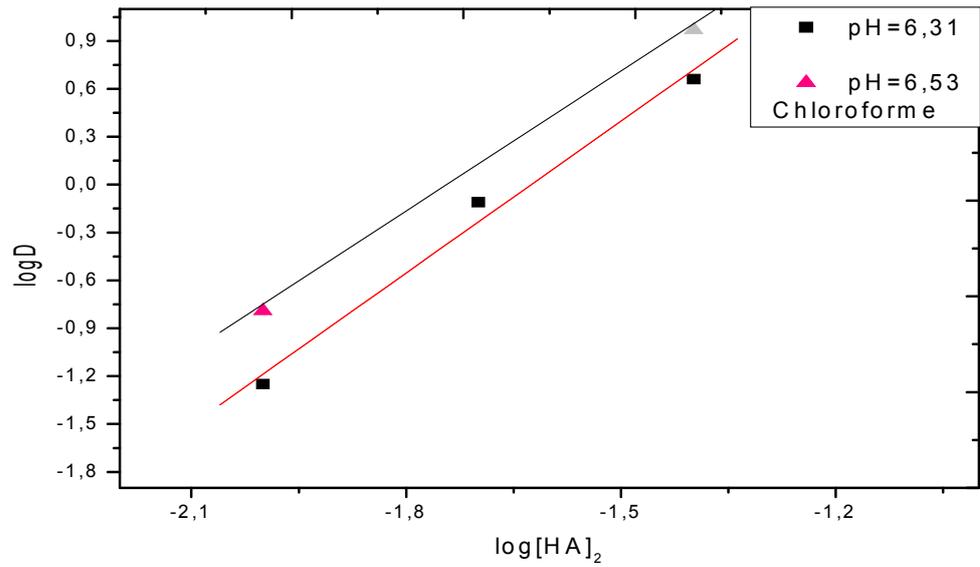


Figure 5 : Extraction de nickel(II) en milieu sulfate 0,33M par l'acide caprique dans le chloroforme à pH constant

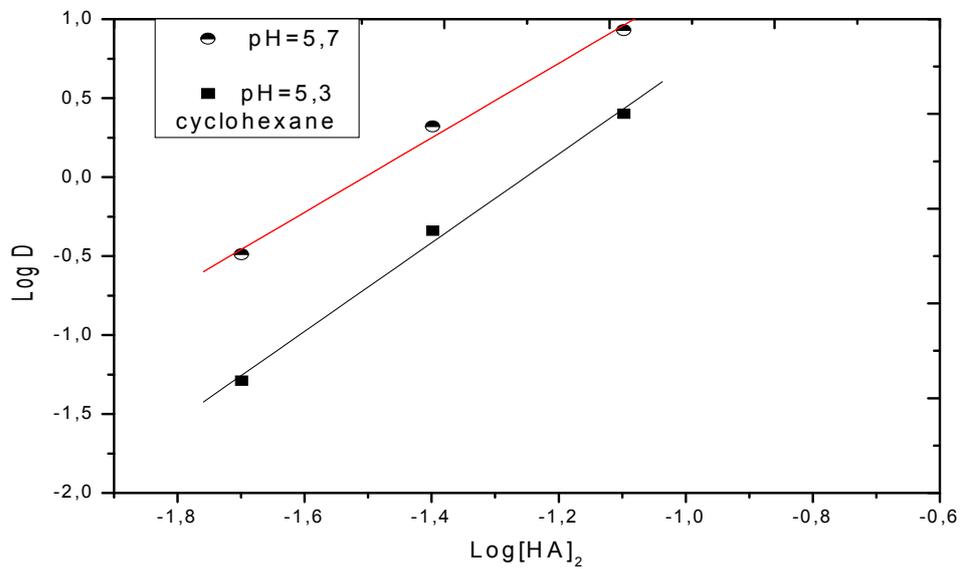


Figure 6 : Extraction de nickel(II) en milieu sulfate 0,33M par l'acide caprique dans le cyclohexane à pH constant

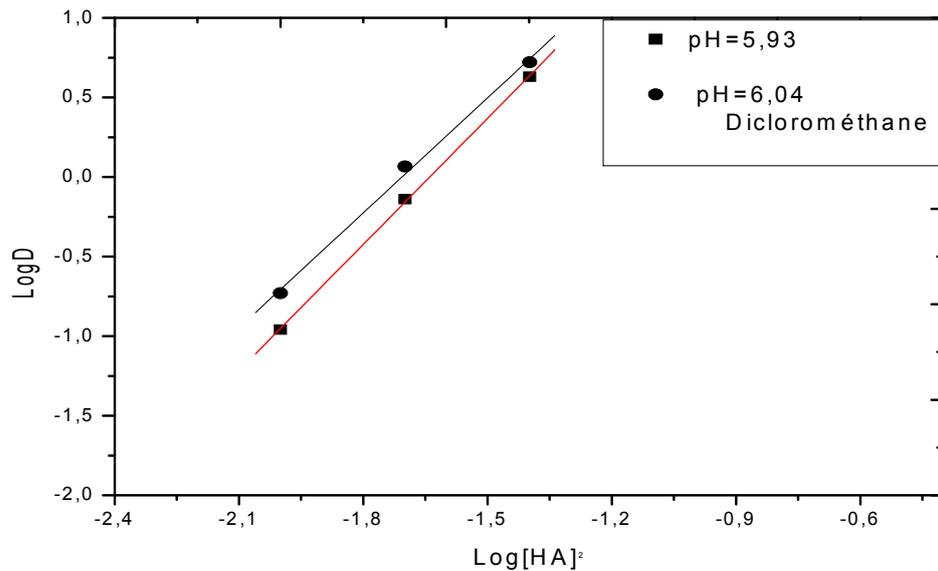


Figure 7 : Extraction de nickel(II) en milieu sulfate 0,33M par l'acide caprique dans le dichlorométhane à pH constant

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

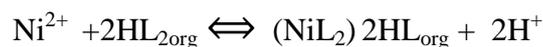
$$[(HL)_{2org}] = 0.5 C_{HL}$$

C_{HL} : concentration initial de l'acide caprique

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de $2((n+p)/2 = 2)$, c'est-à-dire, $p=2$. Ce qui confirme la participation de deux molécules d'acide caprique dimère dans la formation de l'espèce extraire. Ceci signifie que seulement le complexe $NiL_2(HL)_2$ est extrait dans le chloroforme et dans le dichlorométhane.

D'après ces résultats l'équilibre d'extraction du Nickel (II) comme suit :

$$K_{ex}$$



Les constantes d'extraction de Nickel (II) dans le chloroforme et dichlorométhane sont établies en utilisant par la relation suivante :

$$\text{Log } K_{ex} = \text{log } D - 2\text{log } [HL]_{2org} - 2 \text{pH}$$

Tableau II.2 : les valeurs des logarithmes des constants d'extraction K_{ex} du nickel (II) par l'acide caprique dans les différents diluants.

Diluant	L'équation d'équilibre	Log K_{ex}
Chloroforme	$Ni^{2+} + HL_{org} \Leftrightarrow NiL_2 HL_{org} + H^+$	-9.22
dichlorométhane		-8.47
cyclohexane		-8.15

Selon le tableau II.2, le logarithme de la constante d'extraction a diminué suivant l'ordre :

Cyclohexane > dichlorométhane > chloroforme

Conclusion générale

Nous nous sommes intéressées dans ce travail à l'étude de l'effet du diluant sur l'extraction du nickel (II) en milieu sulfate par l'acide caprique.

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

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

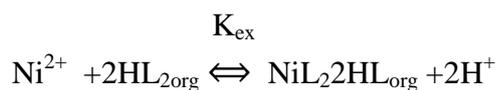
📌 Nature du diluant : l'extraction du nickel (II) a diminué suivant l'ordre :

Cyclohexane > dichlorométhane > chloroforme.

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

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type $\text{NiL}_2\text{2HL}$ dans les solvants non polaires respectivement.

Les équilibres de l'extraction du nickel (II) peuvent être décrits comme suit :



Les constantes d'extraction du nickel (II) pour chaque diluant ont été calculées.

- [1] A. Bartecki, W. Apostoluk, J. Inorg. Nucl. Chem, 40, 109-116, 1978.
- [2] RICE (N.M.), IRVING (H.M.N.H.) et LEONARD (M.A.) , Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction). Pure & Appl.Chem. (IUPAC), 65, n° 11, 1993 p. 2373-96.
- [3] Bernard Veynachter et Pascal Pottier, Centrifugation et décantation, Techniques de l'ingénieur, F2730, Mars 2007.
- [4] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, p.139-195,1993.
- [5] D. Dyrssen, Acta chem. Scand. 11, 1771 (1957).
- [6] Michel Robatel et Philippe Borel, Centrifugation, généralités. Théorie. Techniques de l'ingénieur, A5550, Mai 1989.
- [7] Baker J. Special Report Solvents : Holding the chemical industry together. European Chemical News, 1998, 69, 1830, 20.
- [8] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [9] Y. Marcus, The Properties of Solvents, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [10] Office de la langue française.- Le Grand Dictionnaire terminologique. Version 3.70 pour Windows. CEDROM-Sni,Outremont, 1997.
- [11] SLADEK (P.) et NAVRATIL (O.),Effect of the type of organic diluents on the solvent extraction of some rare earth elements by acidic m-imido phosphorus compounds. Solvent Extr. Res. Dev., Japan, 2, 1995, p. 1-7.
- [12] Emuri Abe, Stanilas Grassin Delyle, Jean Claude Alvarez ,Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés Liquid, Ann Toxicol Anal. 2010; 22(2): 51-59c Société Française de Toxicologie Analytique 2010
- [13] J.P.MOULIN, genie des procedes genie chimique opération unitaires idéales extraction liquide-liquide distillation ; l'école centrale paris reproduction interdite 2004-2005.
- [14] H.Yamada, M.Tanaka, Advances Inorganic Chemistry and Radiochemistry 29,143-168, 1985.
- [15] N. Nakasuka, K.Hirose, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 35, 265-269, 1973.
- [16] N. Nakasuka, M. Nakai, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 32, 3667, 1970.
- [17]H. Yamada, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 35, 3307, 1973.

- [18] A. Bartecki, W. Apostoluk, J. Mager J. Inorg. Nucl. Chem, 41, 1461, 1979.
- [19] A.I. Gorddon, Z.N. Tsvetkova, N.L. Sobol, R.V. Kalm'kova, Izu. Akad. Nauk SSSR, Met, 47, 1975.
- [20] A. I. Mikhailichenko, M.A. Klimenko, T. V. Fedulova, Zh. Neorg. Khim.17, 765, 1972.
- [21] A. Ringbom, «Complexation in Analytical Chemistry», Wiley(Interscience), New York, 38, 1963.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction liquide-liquide du nickel (II) en milieu sulfate par l'acide caprique dans différents solvants non polaires à 25°C.

La stoechiométrie du complexe extrait a été déterminée par la méthode des pentes.

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique dans le cyclohexane, dans dichlorométhane et le chloroforme, le complexe extrait a pour stoechiométrie $NiL_2(HL)$.

Les constantes d'extraction ont été calculées et suivant la nature du diluant l'extraction du nickel (II) par l'acide caprique a diminué dans l'ordre :

Cyclohexane > dichloroforme > chloroforme

Mots clés : *acide caprique, Nickel (II), solvant polaires, solvant non polaire.*

