

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



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

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

Option : Génie Chimique

*Extraction liquide-liquide et étude structurale de complexe du cuivre (II)
par l'acide caprique*

Présenté par :

MAHBOUB Lakhdar

Devant le jury composé de :

Président : M^{eme} AIDI Amel

Encadreur : M^{eme} REHALI Hanane

Examineur : M^{eme} GHEBGHOUB Fatima

Promotion Juin 2015

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma famille MAHBOUB

*A vous mes parents les plus chères au monde
Sur tout ma très cher mère pour ses encouragements en
toutes ma vie et ses sacrifices.*

A ma cher frère Fouaz et mes sœurs L et kh

*A mes amis : Walid, Zouhir, Seddik, Tayeb, Youcef,
Houssin ,Belkacem ,Khalil ,Daha , Amine ,Ahmed*

A tous ceux que je porte dans mon cœur.

Et toute la promotion chimie industrielle 2014/2015

Lakhdar


Remerciement

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné la force pour mener à terme ce travail

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} GHEBGHOUB FATIMA** 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.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE 02

CHAPITRE I

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

I-1-1-Introduction	4
I-1-2- Définition	5
I-1-3- Principe de l'extraction liquide-liquide	5
I-1-4- Paramètres de l'extraction	6
I-1-4-1- Expression du partage	6
I-1-4-2- Facteur de séparation	8
I-1-4-3- Efficacité d'une extraction	8
I-1-5-Classification des différents systèmes d'extraction	9
I-1-5-1- Extraction par solvation	9
I-1-5-2- Extraction par échange de cation	9
I-1-5-3- Extraction par échange d'anion	10
I-1-5-4- Extraction par chélation	10
I-1-6- Les diluants et leur rôle	11
I-1-7- Application industriels sur l'extraction liquide-liquide	13
I-1-8 -Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide	14
I-1-9 -Impact sur la santé	15
I-1-10- Contamination d'environnement	16
I-2- Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acide caprique	16

CHAPITRE II**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES DU
CUIVRE(II) AVEC L'ACIDE CAPRIQUE**

II-1- CARACTERISTIQUES DU CUIVRE (II)	22
II-1-1- Propriétés physiques et chimiques	22
I-2- CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE CAPRIQUE	23
II-2-1- Propriétés physiques	24
II-3- PARTIE EXPERIMENTALE	25
II-3-1- Produits et solutions	25
II-3-2- Technique et appareillage	25
II-3-3- Procédure analytique de l'extraction (Mode opératoire)	27
II-4- RESULTAS ET DISCUSSION	27
II-4-1- Effet du pH	27
II- 4-2 - Effet de la concentration de l'acide caprique	29
II-5- PREPARATION DES COMPLEXES	31
II-6- CARACTERISATION DES COMPLEXES DE CUIVRE (II)	31
II-6-1- Mesures de conductivité molaires	31
II-6-2- Spectres UV-VIS	31
II-6-3- Les spectres IR	32
II-6-4-Point de fusion	34
CONCLUSION GENERALE	37
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	39

**LISTE DES FIGURES ET DES
TABLEAUX**

LISTE DES FIGURES

Figure II-1. Formule semi-développée d'acide caprique.....	24
Figure II-2. Montage de l'extraction liquide-liquide.	27
Figure II-3. Effet du pH de l'extraction de Cu(II) avec l'acide caprique dans un chloroforme.....	29
Figure II-4. Effet du Concentration de l'extraction Cu(II) avec l'acide caprique dans le chloroforme.	30
Figure II-5. La structure des complexes	31
Figure II-6. UV –VIS de Cu(II) décanoate	32
Figure II-7. Spectre IR de l'acide caprique.....	33
Figure II-8. Spectre IR de complexe cuivre(II) décanoate	34
Figure II-9. Banc Kofler	35

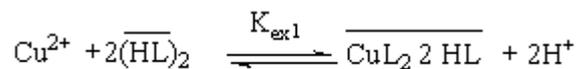
LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide.	12
Tableau I-2 : Application et activités de l'extraction liquide-liquide.	14
Tableau I-3 : Valeurs des constantes de dimérisation et distribution de l'acide caprique.....	17
Tableau I-4: Extraction de métaux de transition par l'acide caprique.....	17
Tableau I-5: Extraction de métaux de transition par l'acide caprique dans le benzène	18
Tableau I-6: Extraction de cuivre par l'acide caprique	19
Tableau II-1 : Les propriétés physico-chimiques de cuivre.	23
Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques d'acide caprique.	24
Tableau II-3 : Certains des résultats de IR analyse des spectres	33
Tableau II-4 : Résultat expérimentale du point de fusion.....	35

RESUME

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude l'extraction du cuivre (II) en milieu sulfate par l'acide caprique(acide décanoïque) à différentes concentrations(0.02, 0.04 et 0.08M) dans le chloroforme à 25 °C par la réaction suivante :



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

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

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

$$\text{Log } K_{ex1} = -7.06$$

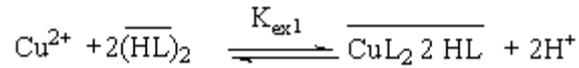
La géométrie des complexe de Cuivre (II) avec l'acide caprique est octaédrique et non électrolyte dans Diméthylformamide.

Mots clés : Acide caprique, Cuivre(II), UV-visible, infrarouge, Point de fusion.

ملخص:

هذا العمل يتناول دراسة استخلاص النحاس (II) في وسط سلفاتي بواسطة حمض الكابريك (حمض الديكانويك)

بتراكيز مختلفة 0.02، 0.04 و 0.08 مول/ل في الكلوروفور عند 25 °م حسب المعادلة التالية :



ثابت توازن الاستخلاص $\text{Log } K_{ex1}$ يحسب عن طريق العلاقة التالية:

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

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

$$\text{Log } K_{ex1} = -7.06$$

الشكل الهندسي لمعقدات النحاس (II) مع حمض الكابريك هو ثماني الاوجه وغير ناقل جيد للكهرباء في وجوده مع ثنائي مثيل فورماميد

كلمات مفتاحية: حمض الكابريك، نحاس (II)، فوق البنفسجية والمرئية، تحت الحمراء، درجة الانصهار.

INTRODUCTION GENERALE

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

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

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

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

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

Le travail réalisé, outre l'introduction et une conclusion générale se divise en deux chapitres dont le premier concerne les généralistes rappelés bibliographique que sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

Le second chapitre nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique en fonction des paramètres pH, concentration de l'extractant et ensuite, étude structurales des complexes du Cuivre (II) décanoate. Nous terminons cette présente mémoire par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

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

I-1- GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX**I-1-1-INTRODUCTION**

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

Le système comprend généralement :

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

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

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

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

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

I-1-2- Définition

Extraction: l'extraction liquide-liquide des métaux est un procédé de transfert de matière d'une ou de plusieurs espèces métallique (solutés), jouant sur leur distribution inégale entre deux phases liquides non miscibles [1].

Extractant : c'est un composé qui possède le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un complexe organométallique soluble dans la phase organique [1].

Diluant : c'est un composé qui n'aurait d'influence sur l'extractibilité des ions métalliques que par ces propriétés physiques conformément à la règle de Taube. [1].

Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extraction, minimise et stabilise la formation d'émulsions. Le diluant peut aussi changer la nature de l'extraction. Comme exemple, les acides organophosphorés sont dimères dans les hydrocarbures saturés et sont monomères dans les solvants polaires, ce qui leur confère des propriétés extractives différentes suivant le diluant utilisé.

Les diluants les plus employés sont les hydrocarbures aliphatiques (kérosène, hexane,...), aromatiques (benzène, toluène,...) et leurs dérivés halogènes (tétrachlorures de carbone, chlorobenzène, nitrobenzène...) [1].

I-1-3- Principe 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 complexation 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 inter facial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [2-3].

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 [4].

On peut donc écrire:

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

$$\mu_M = \mu_M^\circ + RT \ln a_M$$

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

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

a: activité chimique de M.

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

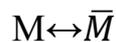
P: constante de partition.

I-1-4- Paramètres de l'extraction

I-1-4-1- Expression du partage

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

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



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

$$K = \frac{a_{\bar{M}}}{a_M} \quad (I-1)$$

avec :

a_M et \overline{a}_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

$$a_M = \frac{[M]}{C_0} \gamma_M$$

avec

γ_M : coefficient d'activité de M.

$[M]$: concentration molaire de M.

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

L'expression (I-2) devient alors :

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

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 :

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

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 :

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

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

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

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 :

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

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 ($D \gg 1$) [4].

I-1-4-2- 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

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (\text{I-4})$$

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 [4].

I-1-4-3- Efficacité d'une extraction

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

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

L'efficacité E met en évidence le rapport des phases organique et aqueuse. Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_M = V_M$) [4].

$$E\% = 100 \frac{D}{D+1} \quad (\text{I-6})$$

I-1-5- Classification des différents systèmes d'extraction**I-1-5-1- Extraction par solvation**

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison.

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre.

Les composés solvants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés.

Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante:



Où Ex: le composé organique extractant.

M^{+m} : l'ion métallique à extraire.

X^- : l'anion qui lui est associé.

Le coefficient de distribution du métal « M » s'écrit sous la forme:

$$\text{Log } E = m \text{ Log } [X^-] + e \text{ Log } [Ex] + \text{Cte} \quad (I-8)$$

L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques à l'équilibre.

I-1-5-2- Extraction par échange de cation

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques.

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide.

L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



et la relation suivante en appliquant le logarithme:

$$\text{Log } E = \text{Log } K + m \text{ Log } HE + m \text{ pH} \quad (\text{I-10})$$

Si on appelle α_{MN} le coefficient de séparation de deux métaux M et N on aura:

$$\alpha_{MN} = \frac{E_M}{E_N} \quad (\text{I-11})$$

d'où :

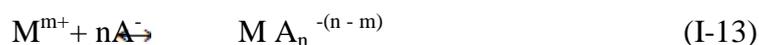
$$\text{Log } \alpha_{MN} = \text{Log } (K_M / K_N) + (m - n) \text{ Log } HE + (m - n) \text{ pH} \quad (\text{I-12})$$

Avec : m et n représentant les valences des deux métaux.

Pour $m = n$, la séparation ne dépend que des constantes d'équilibre d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait. L'extraction sera d'autant mieux réalisée que le pH sera plus élevé quand m est différent de n.

I-1-5-3- Extraction par échange d'anions

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant:



Avec : $n > m$

Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit:



Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées.

I-1-5-4-Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges; le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination.

En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate, on a le même équilibre: [5]



I-1-6- 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 [6]. 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 I-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 [7].

	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-dichlorobenzene	1.28	5.0	0.1
Alcools:			
Hexanol-1	0.82	13.3	7
Octanol-1	0.82	10.34	/
Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
2-Ethyl-1-hexanol	/	4.4	/
Ether:			
Diéthylique	0.72	4.2	7.5
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.5
di(2-chloroethyl)éther	/	21.2	/
Cétones:			
Diéthylecétone	0.8	17	16
Méthylisobutycéto	0.8	13.11	16
Cyclohexanone	0.95	6.02	86
Esters:			
Acétate d'éthyle	0.9	6.02	86
Butyl acétate	/	5.01	/
Tributyl phosphate (TBP)	0.97	8.91	6

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

I-1-7- Application industriels sur l'extraction liquide-liquide

Elle passe par l'exploitation de connaissances relevant des domaines traditionnels et divers de génie chimique (thermodynamique et cinétique de l'échange de matières, hydrodynamique, résistance et matériaux sous contraintes) mais aussi des domaines nouveaux dont elle a suscité les développements tels que la chimie des solvants et de solution, l'hydrodynamique et le coalescence des émulsions et de dispersion diphasique, la physicochimie de l'interface et des systèmes micellaires, la modélisation moléculaire.

Le tableau I-2 nous décrit quelques applications et activités de l'extraction liquide-liquide :

Tableau I-2 : Application et activités de l'extraction liquide-liquide [8].

Application et Etat d' Activités de L'extraction Liquide-Liquide		
Industrie	Applications	Activités
Pétrochimique	* Production d'aromatiques * Purification du pétrole * Alkylation	Optimisation de procédés
Chimique	* Synthèse de polymères Fibres, Pesticides, Herbicides....	Optimisation et développement du procédé
Alimentaire et Pharmaceutique	* Récupération des antibiotiques et vitamines * Purification des produits génétiques	Optimisation et développement du procédé
Métallurgique	* Récupération et purification des métaux	Recherche de solvants plus efficaces
Nucléaire	* Traitement des Déchets	Développement de procédés
Environnementale	* Traitement des eaux polluées * Récupération et recyclage de sous-produits	Optimisation et développement du procédé

I-1-8 -Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

a- Avantages

- Grande capacité de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple : séparation paraffiniques /aromatiques dans l'industrie pétrolière.
- Sélectivité, en particulier quand d'autre procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie) ; par exemple, cas de la production de pyridine anhydre.

- Des produits thermosensibles peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple, production de vitamines).

- Cas des produits lourds et très dilués, et en particulier pour des solutions aqueuses ; dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau évaporée représente beaucoup d'énergie, comme par exemple l'élimination du phénol dans les effluents aqueux [9].

b- 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 gants 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 (apolaires et aprotiques). Pour quantifier de telles molécules, d'autres méthodes de traitements d'échantillons devront être appliquées comme la précipitation ou la SPE

- 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. L'automatisation est possible néanmoins par l'emploi de cartouche d'extraction liquide-liquide sur support solide et quelques robots (ALLEX, Mettler Toledo) capables d'effectuer ces manœuvres apparaissent sur le marché. Ces derniers demandent cependant un investissement supplémentaire en matériel [10].

I-1-9 -Impact sur la santé

La plupart des solvants organiques s'évaporent facilement et l'exposition se fait ordinairement par l'inhalation de vapeurs. Certains solvants sont facilement absorbés par la peau et c'est là une autre source d'exposition appréciable. De plus, ils dégraissent et fragilisent la peau, ouvrant ainsi la voie à d'autres contaminations. Une fois dans l'organisme, ces solvants agressent le foie, les reins, les yeux, le nez, les voies respiratoires. Ils peuvent également provoquer de violentes réactions allergiques et induire tous les degrés de troubles nerveux. Certains sont cancérigènes ou peuvent porter atteinte à la fertilité et au fœtus

(l'exposition prolongée pendant le premier trimestre de la grossesse peut conduire à des anomalies congénitales). Les symptômes sont des maux de tête, fatigue, dermatose, irritabilité, perte de mémoire, ...

Parmi les solvants les plus toxiques, citons : le perchloréthylène, le trichloréthylène (trichlo), le white-spirit, le monochlorobenzène [11].

I-1-10- Contamination d'environnement

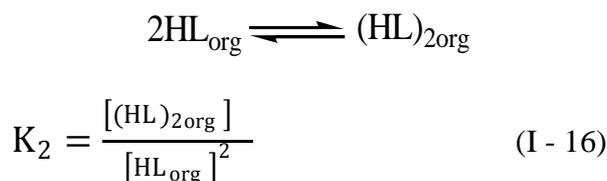
Leur production et leur utilisation impliquent des risques pour l'environnement, certains solvants contribuent à la formation d'ozone et de smog photochimique dans les basses couches de l'atmosphère. Ils interviennent aussi dans la dégradation de la couche d'ozone dans les hautes couches de l'atmosphère (stratosphère). Ils peuvent également contaminer les nappes phréatiques, les eaux de surface (grande toxicité pour les organismes aquatiques) et les sols [11].

I-2- Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acide caprique

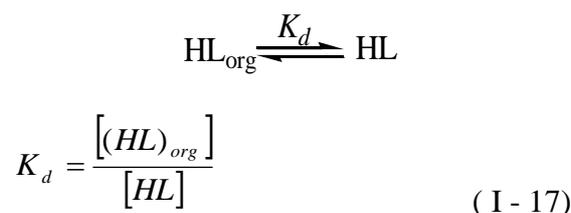
Nous nous sommes ensuite intéressés dans cette partie à l'extraction du cuivre(II) et tous les métaux de transition qui lui sont plus ou moins proches par l'acide caprique.

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 [12].

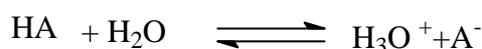
La dimérisation de HA dans la phase organique est donnée par



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 :



$$K_a = [H_3O^+] [A^-] [HA]^{-1} \quad (I-18)$$

On donne deux valeurs de log K_d dans deux systèmes différents dans le tableau I-3

Tableau I-3 : Valeurs des constantes de dimérisation et distribution de l'acide caprique

Phase aqueuse	Diluent	Log (K ₂) M- 1	Log(K _d)	Ref.
0.1M (Na ⁺ , H ⁺) ClO ⁻⁴	Benzène		2.4	[13]
	méthyl-4 pentanone-2	2.85	4.04	[14]

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 :

- La concentration des cations métalliques.
- La nature des solvants organiques.
- L'acidité de la phase aqueuse.
- Type de cations extraits [15].

Dans le tableau I.4 on résumé l'extraction des métaux par l'acide caprique

Tableau I-4: Extraction de métaux de transition par l'acide caprique.

Solvants	Espèce Extraite	Log K _{ex}	Référence
Heptane	CoA ₂ (HA) ₂	-11.26	[16]
	CoA(HA)(HA) ₂ .H ₂ O		
benzène	CoA ₂ (HA) ₄	-11.2	[17]
	Co ₂ A ₄ (HA) ₄	-19.7	
	CoA ₂ (HA) ₄	-11.21	[18]
	Co ₂ A ₄ (HA) ₄	19.28	

	$\text{NiA}_2(\text{HA})_4$	-11.27	
	$\text{Ni}_2\text{A}_4(\text{HA})_4$	-19.17	
	$\text{NiA}_2(\text{HA})_4$	-11.34	[19]
	$\text{Ni}_2\text{A}_4(\text{HA})_4$	-19.15	
	$\text{CoA}_2(\text{HA})_4$	-11.26	

Dans le tableau I-5 on résumé La composition et la constante d'extraction des divers métaux de transition par l'acide caprique.

Tableau I-5: Extraction de métaux de transition par l'acide caprique dans le benzène.

Solvants	Espèce Extraite	LogKex	Référence
Benzène	ZnNaL35HL	-13.86	[20]
	CdL24HL	-9.43	
	CdNaL35HL	-14.00	
	CdNaL37HL	-14.8	

Le Cuivre (II) est extrait comme un dimère $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$ dans Solvants non- polaires [21, 22, 23, 24], une espèce monomérique est extraite avec le dîmer. À cause de la grande solvation par les alcools et les cétones, l'espèce monomérique et dimerique sont en l'équilibre dans ces solvants .

Plus loin dans l'extraction du caprate de cuivre (II) par divers alcools [25] et cétones [26], Yamada a révélé que le monomérique decanoate de Cu (II) a été extrait ensemble avec le dimerique. Ainsi, la dimérisation du caprate de cuivre (II) dans le solvant organique est fortement influencée par la solvation de solvant. La différence entre la solvation de caprate de cuivre (II) dans les alcools et les cétones peut être principalement attribuable aux capacités de liaison d'hydrogène des deux types de solvant.

Dans le tableau I-6 on résume la composition et la constante d'extraction de cuivre par l'acide caprique dans différents solvants.

Tableau I-6: Extraction de cuivre par l'acide caprique.

Solvants	Espèce Extraite	$\log K_{ex}$	Référence
Benzène	$Cu_2A_4(HA)_2$ $Cu_2A_4(HA)_2,$	-11.58	[22] [23]
CCl_4	$Cu_2A_4(HA)_2$	-10.97	[21]
n-Hexn, cy-Hexn CCl_4 , toluène, benzène, chlore benzène 1,2dichloroéthan	$Cu_2A_4(HA)_2,$	-11.88, -11.67, -11.61, -11.57, -11.36, -11.30, -11.10	[24]
1-octanol	$CuA_2,$ $CuA_2HA,$ $Cu_2A_4,$ $Cu_2A_4(HA)_2$	-8.41, -8.65 -13.36, -13.77	[27]
1-Heptanol	$CuA_2,$ $Cu_2A_4,$ $Cu_2A_4(HA)_2$	-8.26, -13.48 - 13.72	[25]
1-Hexanol	$CuA_2,$ $Cu_2A_4,$ $Cu_2A_4(HA)_2$	-8.25, -13.73 -13.77	
1-Pentanol	$CuA_2,$ $Cu_2A_4,$ $Cu_2A_4(HA)_2$	-8.13, -14.00 -14.03	
Cyclohexanol	$CuA_2,$ $Cu_2A_4,$ $Cu_2A_4(HA)_2$	-8.34, -14.45 -14.19	
2-Octanone	$CuA_2,$ $CuA_2HA,$ $Cu_2A_4,$ $Cu_2A_4(HA)_2$	-9.74, -9.33, -13.88 -14.22	[26]

5-Methyl-2-Hexanon	CuA_2 , CuA_2HA , Cu_2A_4 , $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$	-9.70, -9.50, -14.18, -14.44	[26]
MIBK	CuA_2 , CuA_2HA , Cu_2A_4 , $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$	-9.65, -9.47, -14.34, -14.58	
2-Hexanone	CuA_2 , CuA_2HA , Cu_2A_4 , $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$	-9.54, -9.40, -14.35, -14.43	
2-Pentanone	CuA_2 , CuA_2HA , Cu_2A_4 , $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$	-9.36, -9.39 -14.74, -14.74	
3-Pentanon	CuA_2 , CuA_2HA , Cu_2A_4 , $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$	9.29, -9.37, -14.70, -14.50	
chloroforme	$\text{CuL}_2(\text{HL})_2$	-7,53	[28]

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE COMPLEXE DU CUIVRE(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE

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

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

Synthèse et étude structurales des complexes du cuivre (II) avec l'acide caprique

II-1- CARACTÉRISTIQUES DU CUIVRE (II)

II-1-1- Propriétés physiques et chimiques

Le cuivre est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique $3d^{10} 4s^1$ a des degrés d'oxydation égaux à I, II et III, sa structure est cubique à face centrée (CFC), il réagit très lentement avec l'acide chlorhydrique concentré.

La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu $[(Cu(H_2O)_6)]^{+2}$ et $(CuCl_2, 2H_2O)$.

Le cuivre a une grande aptitude à la construction d'alliage dont les laitons et les bronzes sont les plus répandus, et c'est le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent, aussi il confère des débouchés très importantes dans l'industrie et le bâtiment à cause des propriétés remarquables anti corrosion. On peut obtenir plusieurs complexes de cuivre (II) en traitant les solutions hydratées avec des ligands [29].

Les propriétés physico-chimiques de cuivre sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau II-1 : Les propriétés physico-chimiques de cuivre.

Propriétés	valeur
Numéro atomique Z	29
Masse molaire	63.54g/mol
Masse volumique	8.96g.cm ⁻³ à 20 °C
Point d'ébullition	2562 °C
Point de la fusion	1084,62 °C
Volume molaire	7.11 cm ³ /mol
Structure cristalline	CFC
Etat physique	solide
Potentiel standard	+0.522 V (Cu ⁺ /Cu) +0.345 V (Cu ⁺² /Cu)
Classification d'élément	1 metal
Etat d'oxydation	+1, +2, +3
Conductivité thermique	401 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Isotope	⁶³ Cu , ⁶⁵ Cu

II-2- CARACTÉRISTIQUES DE L'ACIDE CAPRIQUE

L'acide decanoïque (déca = 10 atomes de carbone) ou acide caprique est un acide carboxylique. Sa formule est CH₃(CH₂)₈COOH .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-2-1- Propriétés physiques

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

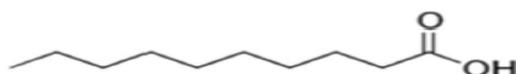


Figure II-1. Formule semi-développée d'acide caprique

L'acide caprique est un cristal blanc, avec une odeur terrible, d'autres propriétés physico-chimiques d'acide caprique sont présentées dans le tableau II-1.

Tableau II-2 : 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 (mm Hg)à 160°C	15
Point d'éclair (°C)	112

II-3- PARTIE EXPERIMENTALE

II-3-1- Produits et solutions

- L'acide caprique décanoïque ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$) est commercialisé par panera sintesis de pureté 98%, utilisé sans purification.
- Le chloroforme est pré-équilibré avec une solution aqueuse ne contenant pas le métal
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4) fournit par Biochem utilisé comme milieu ionique.
- Sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) fournit aussi par Biochem utilisé comme le métal extrait à partir de la phase aqueuse.

II-3-2- Technique et appareillage

- Les valeurs de pH sont mesurées à l'aide d'un pH mètre de types Adwa AD 1030 avec une électrode de verre combinée.
- L'agitation du système est assurée par un agitateur/chouffée de type Hotplate Setirrer .
- Spectroscopie électronique UV-visible :

Le dosage de cuivre (II) dans la phase aqueuse à été réalisé a l'aide d'une spectroscopie visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).

- La spectrométrie ultraviolet-visible(ohotolab6100Vis(WTW)82362 »Weilheim) est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1 400 nm).

Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition électronique Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité.

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'extinction molaire est connu. [30].

- Infrarouge à transformée de Fourier :

Techniques spectroscopiques d'absorption, utilisées. Cette technique de caractérisation par des vibratoires de molécules, et, en particulier hétérogènes. étudiés représentent soit leur absorbance, ion du nombre d'onde dans un domaine de 400 échantillon dans du KBr. Les pastilles ont été coatrique rencontre des remettent à l'aide qu'on dissout dans as. a sonores être techniques permet d'obtenir dessers, sur la chimie des soit leur cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

L'intensité rayonnement de masse du produit compactées sous une pression de 10 Tonnes par cm^2 (10 k bars) pendant 15 minutes, de façon à obtenir des pastilles translucides de 13 mm de diamètre

L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide d'une pastille de KBr pur, bien séchée auparavant dans une étuve à 150°C , car il est hygroscopique. L'attribution des bandes aux différents modes de vibration se fait par comparaison avec celles citées dans la littérature.

Tous les échantillons ont été analysés par spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier FTIR-8400s, sur un spectromètre PYE UMCAMPHILIPS, dont l'étendue est située entre 4000 et 400 cm^{-1} . Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (environ 1 mg d'échantillon et de 200 mg de KBr ont été employés pour la préparation des granules) [30].

- Conductimètre :

Les mesures de conductivité ont été effectuées à $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$ 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 $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ solution dans le DMF.

- Utilisation du banc Kofler de type (HEIZBAO , WME).

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

Dans un bêcher 35 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre (II), (100 ppm) a agité avec 35 mL du solvant organique (chloroforme) et l'extractant (acide caprique) de concentration (0.02, 0.04 et 0.08 M). L'agitation des phases est assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.1 M de même force ionique dans le système, à l'about de 20 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint.

Après la séparation, le pH a été mesuré avec un pH-mètre de type Adwa AD 1030, qui a été normalisé en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7. Le dosage de cuivre dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'une spectroscopie visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS). La concentration de cuivre(II) dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations cuivre dans la phase aqueuse avant et après extraction.



Figure II-2. Montage de l'extraction liquide-liquide.

II-4- RESULTAS ET DISCUSSION

II-4-1- 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 :

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

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

Le coefficient de distribution du métal est défini:

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

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 [31].

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

Une étude de la variation de $\text{Log} D$ en fonction du pH à $[HL]_2$ constant a été effectuée dans les milieux sulfate, nitrate ou perchlorate (force ionique $\mu=1$), pour diverses concentrations de l'acide caprique dans le chloroforme est représentées sur la figure (II-3).

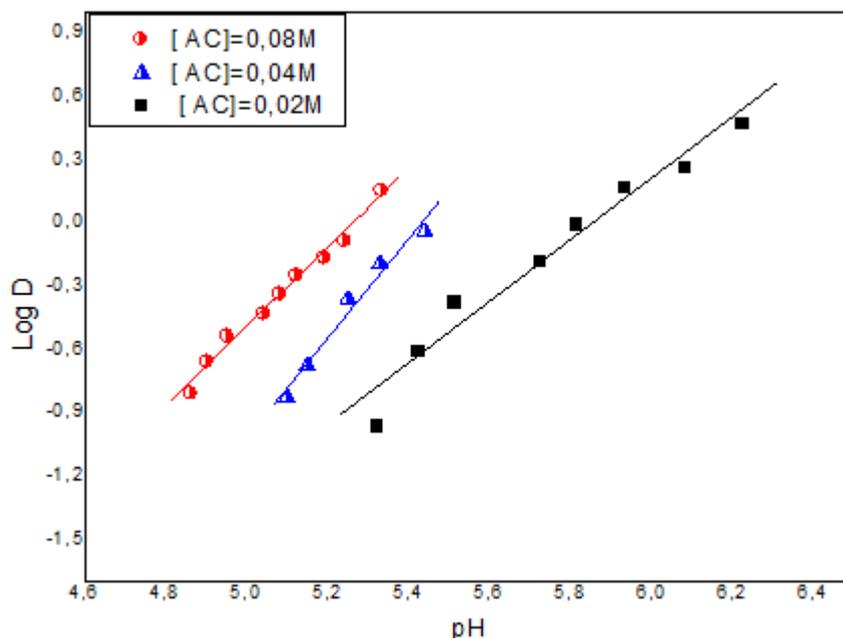


Figure II-3. Effet du pH de l'extraction de Cu(II) avec l'acide caprique dans un chloroforme.

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

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

II- 4-2 - Effet de la concentration de l'acide caprique

Pour étudier l'influence de la concentration d'acide caprique et déterminer le nombre de molécules d'acide caprique qui participent à l'extraction du cuivre (II), nous avons suivi les variations de Log D en fonction de Log $[(HL)_2]_{org}$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du différents milieu aqueuse a force ionique unitaire dans le chloroforme.

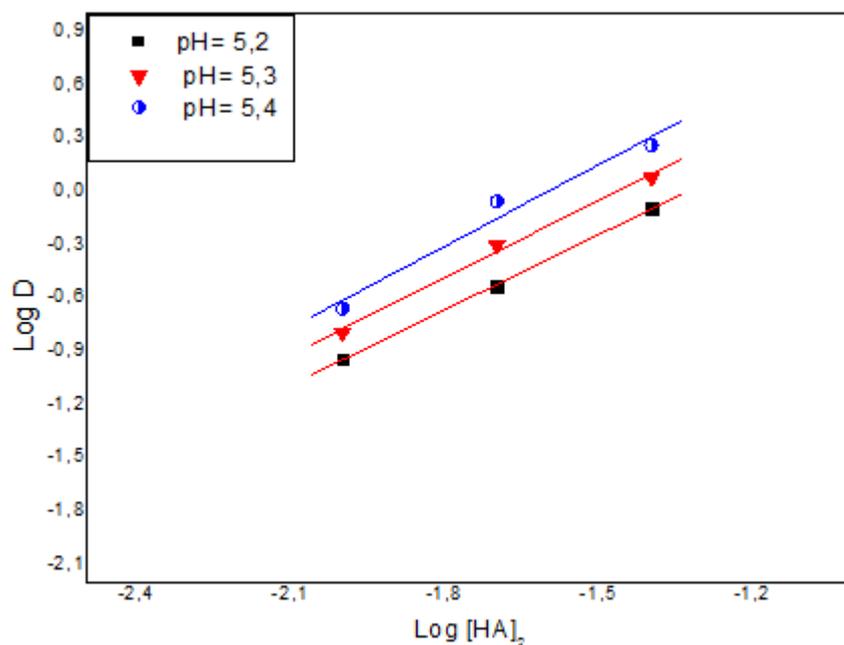
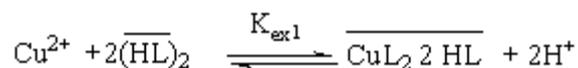


Figure II-4. Effet du Concentration de l'extraction Cu(II) avec l'acide caprique dans le chloroforme

La figure (II-4) représente les variations de $\text{Log } D = f(\text{Log}[(\text{HL})_{2\text{org}}])$ pour l'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique dans le chloroforme en milieu 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 stœchiométrie $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$.

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



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

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

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

$$\text{Log } K_{\text{ex1}} = -7.06$$

II-5- PRÉPARATION DES COMPLEXES

Une solution contenant de l'acide caprique (0,86g, 0,005mol) dissous dans du chloroforme (50 cm³) sous forme d'hydrates ajoutées respectives de sulfate de métal (0,20 g de sulfate de cuivre) dans 50 cm³ d'eau distillée. Ensuite, le pH de la solution est amené à pH=7 par addition d' (0,2g, 0,005mol 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-5

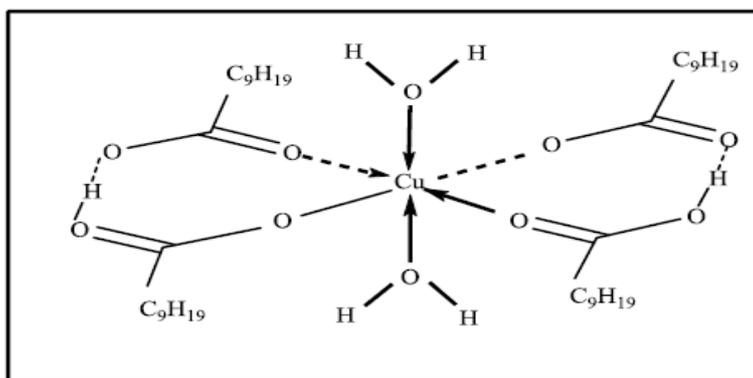


Figure II-5. La structure des complexes

II-6- CARACTÉRISATION DE COMPLEXE DU CUIVRE (II)

II-6-1- Mesures de conductivité molaires

La très faible conductance molaire des complexes (7,63 S cm² mol⁻¹ pour le Cu (II)), est mesurée dans une température de 25 ± 0,05 ° C indiquant que ces complexes ne sont pas électrolytes dans le DMF.

II-6-2- 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. Le spectre électronique de l'état solide de Cu (II) présente les caractéristiques de Cu²⁺ ion de l'environnement octaédrique. La bande se trouve dans les plages de 690 à 680 (Figure II-6).

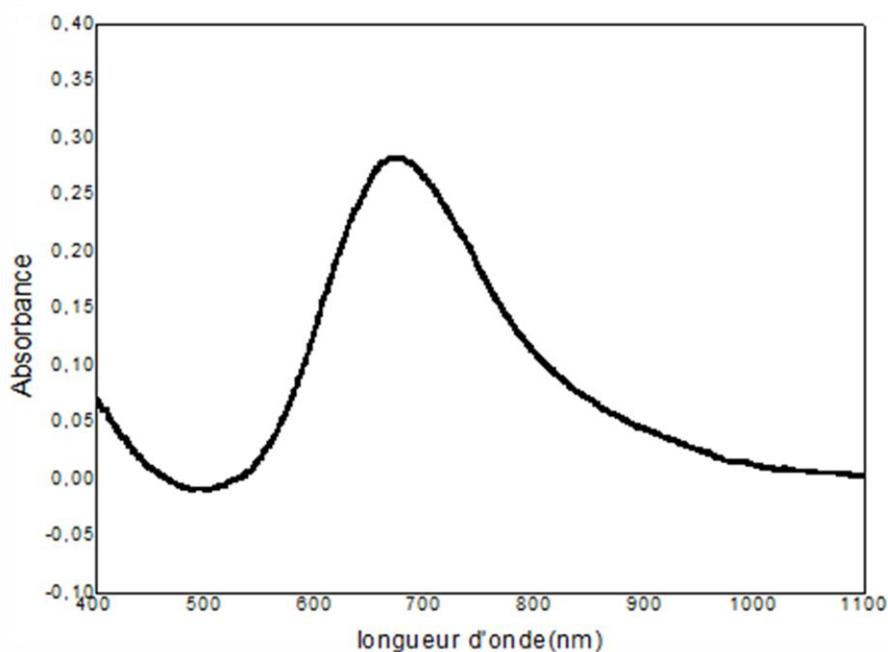


Figure II-6. UV –VIS de Cu(II) décanoate.

II-6-3- Les spectres IR

Les principaux groupes du spectre IR du ligand et de ses complexes métalliques sont présentés dans le tableau II-3.

Le spectre infrarouge du ligand présente une bande à 3420cm^{-1} peut être attribuée à la OH group. Cette bande est absente dans les complexes de cuivre (II). La forte bande de C = O à 1710cm^{-1} , les bandes attribuées aux vibrations asymétriques et symétriques des groupes OCH_3 survenant à 2928 et 2851cm^{-1} , respectivement (Figure II-7).

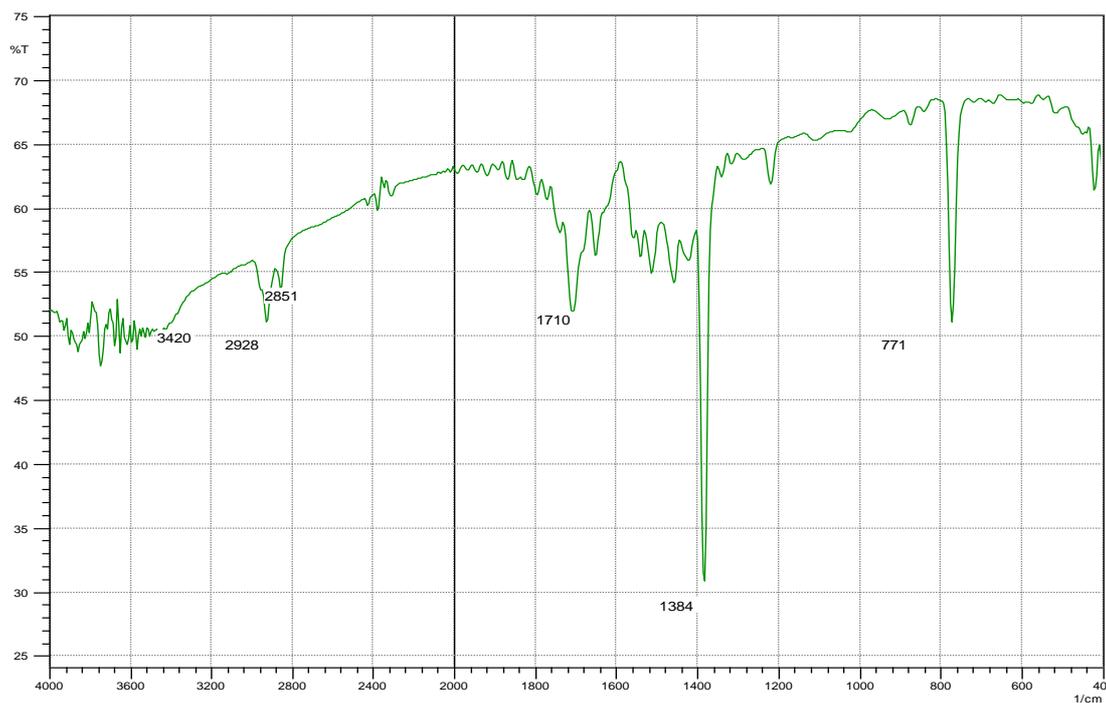


Figure II-7. Spectre IR de l'acide caprique.

Certains des résultats de IR analyse des spectres sont représentés dans le tableau II-3.

Tableau II -3 : Certains des résultats de IR analyse des spectres.

Complexe	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{M-O})$
HL($\text{L}=\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2$)	1710	-	-	-	-
$[\text{Cu}_2(\text{HL})_2].2\text{H}_2\text{O}$	-	1584	1317	267	470

Dans les spectres IR de caprate de Cu (II), la bande à 1710 cm^{-1} a disparu, ce qui indique que C=O groupe n'est pas présent dans les complexes analysés, Forts aliphatiques C-H sont observées dans la région 2928 et 2851 cm^{-1} . Ceux-ci sont à prévoir en raison de la grande longueur de la chaîne carbonée dans le ligand carboxylate. Lorsque compère pour le spectre infrarouge pour l'acide décanoïque.

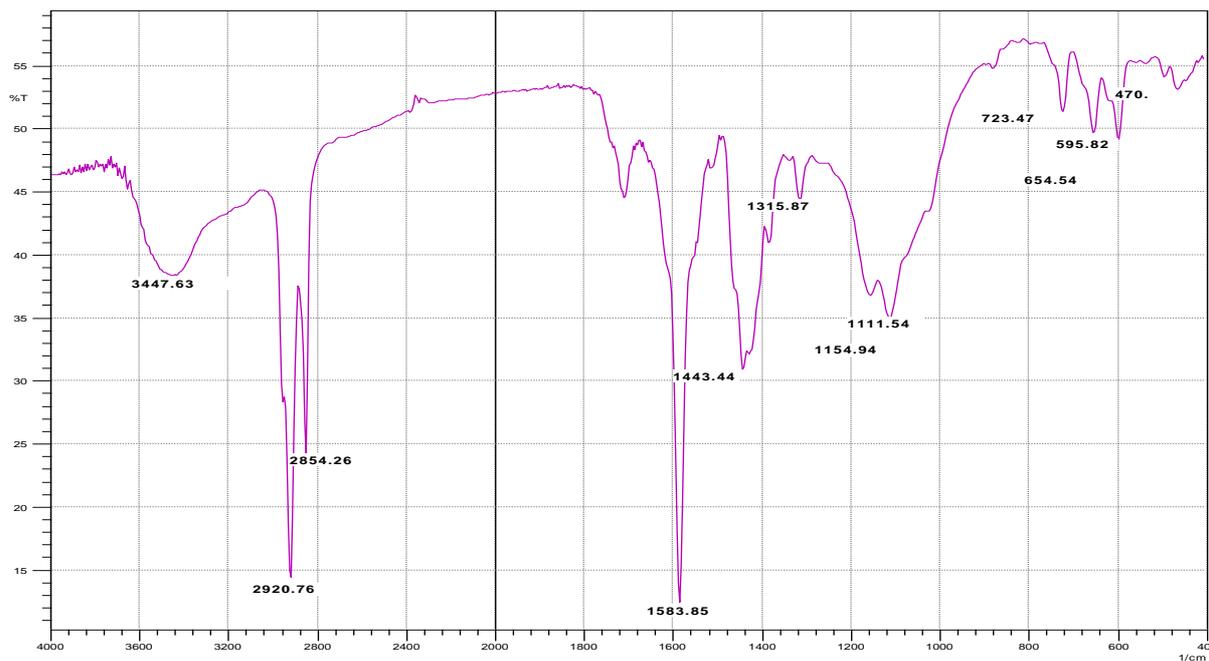


Figure II-8 : Spectre IR de complexe cuivre(II) décanoate.

Les absorptions dans la gamme de $1584 - 1317 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux fréquences ν_{COO} asymétriques et symétriques des carboxylates de métal Cu(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. Le complexe du Cuivre de carboxylate de métal présente de forte bande dans la région de 3447 cm^{-1} gamme assignables à des vibrations $\nu_{\text{O-H}}$ étirement des molécules d'eau coordonnées. La faiblesse de la bande de complexes de Cu (II) (470 cm^{-1}) sont résultats de $\nu(\text{M}-\text{O})$ vibration d'élongation.

II-6-4-Point de fusion

a- 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-9. 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.

Le tableau suivant représente les résultats du point de fusion :

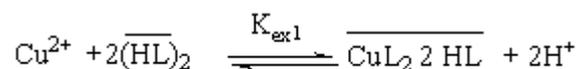
Tableau II-4 : Résultat expérimentale du point de fusion.

Substance	Point de fusion en °C
Complexe du cuivre	128

CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à étudier l'extraction du Cu (II) par l'acide caprique en fonction des paramètres suivants:

- Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$ dans les milieux sulfate.
- Les équilibres de l'extraction peuvent être décrits comme suit:



Sur la base des résultats obtenus, il apparaît que le décanoate de Cu (II) ont été synthétisés sous forme de complexes hydratés. Leurs couleurs sont suivantes: bleu pour Cu (II) composé. Le complexe est avéré non électrolyte. Les résultats des études de spectres électroniques des complexes suggèrent que le Cu est le complexe de géométrie octaédrique avec le nombre de coordination avec le 6 consistant propriétés thermiques et spectroscopiques. Le point de fusion de ce complexe est 128°C.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bara. Aicha, Thèse de magister, Université Mohamed Khider-biskra.
- [2] W.W. Schulz, J.D. Navratil, Science and technology of tributylphosphate. Ed, CRC Press, Vol. 1, P.3, Florida, USA, 1984.
- [3] A. Oubouzar, Thèse de magister, USTHB-Alger, 1983.
- [4] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [5] J. A. Adam, E. Booth and, J. D. H. Strickland, Anal. Chem; Acta, 6, 462 (1952).
- [6] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [7] Y. Marcus, Z. Kollarik, J. Inorg. Nucl. Chem, 38, p.p1069-1073, 1973.
- [8] Cusack Rw, Glatz Dj .apply liquid-liquid extraction to today's problems. chem eng. july:94-103. 1996
- [9] Schulz+Partner GmbH Verfahrenstechnik Carl-Zeiss-Str.11 D-79331 Teningen.
- [10] Jordan S, Moshiri B, Durand R. Automation of Liquid-liquid extraction using phase boundary detection. JALA. 2002; 7(1): 74–77.
- [11] <http://www.ecoconso.be> ,en 15/01/2015 à 14 :00
- [12] I.Kojima, M. Yoshida; M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 32, p 987 1970.
- [13] Hok-Berstrom, B, Sven. Kem. Tidskr. 68, 34 1956.
- [14] G. Koehly, c, Madic, R. Berger, Solvent Extr. Proc. Int. Solvent Extr. Conf, p 768, 1971
- [15] K. Kimura, Bulletin of The Chemical Society of Japan, 33(8), p 1038-1046, 1960.
- [16] S. Kopach, Y. Shantulya, Y. Kalem'kevich, T. Pardelya, Zh. Neorg. Khim, 26, p 1625, 1981.
- [17] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Goto, Solvent Extraction Chemistry, D. Dyrssen, 154, North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [18] N. Nakasuka, T. Ito, M. Tanaka, Chem. Lett, , p.p 553, 1973.
- [19] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Goto, Solvent Extraction Chemistry, D. Dyrssen, p154, North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [20] N. Nakasuka, Y. Mitsuoka, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 36, p.p 431-438, 1974.
- [21] A. Bartecki, W. Apostoluk, J. Inorg. Nucl. Chem, 40, p.p 109-116, 1978.
- [22] I. Kojima, M. Uchida, M. Tanka, J. Inorg. Nucl. Chem, 32, p.p 1333-1340, 1970.
- [23] M. Tanaka, T. Niinomi, J. Inorg. Nucl. Chem, 27, p.p 431-437, 1965.
- [24] H. Yamada, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 35, p3307, 1973.
- [25] H. Yamada, R. Kitazaki, I. Kakimi, Bull. Chem. Soc. Jpn, 56, p.p 3302-3305, 1983.

- [26] H. Yamada, K. Takahashi, Y. Fujii, M. Mizuta, Bull. Chem. Soc. Jpn, 57, p.p 2847-2851, 1984.
- [27] H. Yamada, S. Suzuki, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 43, p.p1873-1879, 1981.
- [28] F.Adjel, D. Barkat, Journal of coordination Chemisry, 64, p.p 574-582, 2011.
- [29] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Fifth ed. John Wiley
- [30] Mohammad Yazdanbakhsh, Iman khosreavi et hamman tavakkolis, synthesis and characterization of novel oxo-bridge, trincular mixed-metal complexes of Cr(III) and Fe(III), J,Serb.Chem.Soc 74(4) 401-406 2009).
- [31] T. Sato, T. Nakamura, J. Inorg, Nucl. Chem, 34, 3721-3730, 1972