

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



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

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

Option : Génie Chimique

Extraction synergique de nickel (II) par l'acide caprique en présence de DMSO

Présenté par :

Tannech Sohila

Devant le jury composé de :

Président : M^{me} A.Slimani

Encadreur : M^{me}F.Adjel

Examineur : M^{me} A.Aidi

Promotion Juin 2016

REMERCIEMENTS

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

J'aimerais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à mon encadreur, Dr laajel Fatima, pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail.

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

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

Que toutes les personnes et tous mes amis qui m'ont soutenu moralement soient assurés de l'expression de ma reconnaissance.

Dédicace

*Je dédie humblement comme preuve d'amour de reconnaissance ce
mémoire à tous ceux qui me sont chers*

*A mes chers parents M'hamed et Saadia pour leur amour,
leur sacrifice, leur patience*

A mes très chers frères Hicham et Fiaid

*A mes très chères sœurs Amel, Nassima Kalloum, Fatima,
Linda Pour leurs présence, leurs amours, leurs soutiens,*

dans ma vie

A mes très chères amies: Saïda, Saliba,

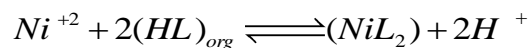
Hadjira, Amina, Chaima

Sohila

RESUME

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction synergique de nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique en présence DMSO dans le chloroforme.

On absence du DMSO, le complexe nickel(II) extrait dans la phase organique a pour stœchiométrie, NiL_2 conformément au équilibres d'extraction suivant :



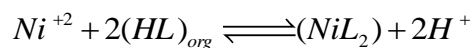
L'étude de l'extraction du nickel(II) par le mélange synergique de l'acide caprique et le diméthylsulfoxyde (DMSO) dans le chloroforme a montré un effet antagoniste pour tout les concentration de DMSO dans la phase organique.

Mots clés: extraction liquide-liquide, synergique, antagoniste

ABSTRACT

This work focuses on The study of the synergistic extraction of nickel (II) from sulfate media with capric acid in absence and in the presence of DMSO into chloroform.

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



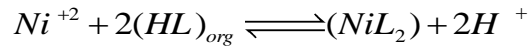
The study of the extraction of nickel (II) by the synergistic mixture of capric acid and dimethylsulfoxide (DMSO) in chloroform showed an antagonistic effect for all DMSO concentration in the organic phase.

Key words: liquid-liquid extraction, synergistic, antagonistic

ملخص

يركز هذا العمل على دراسة الاستخلاص التآزري للنيكل (II) في وسط كيرينات الصوديوم بواسطة حمض الكابريك في غياب وفي وجود DMSO في الكلوروفورم.

في غياب عنصر التآزر وجد ان المركبات المستخلصة بالنسبة للنيكل في الطبقة العضوية هي NiL_2 و التفاعل الحادث في عملية الاستخلاص يكتب على الشكل التالي



أظهرت دراسة استخلاص النيكل (II) من خلال مزيج تآزري من حمض الكابريك وثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) في الكلوروفورم أن هناك تأثير عدائية لجميع تراكيز DMSO في المرحلة العضوية.

الكلمات المفتاحية : استخلاص سائل- سائل ، تآزر ، عدائية

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE

02

CHAPITRE I

GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.1. Introduction	04
I.2. Définition de l' extraction liquide-liquide	05
I.3. Principe de base de l'extraction liquide – liquide	05
I.4. Paramètres de l'extraction liquide- liquide	06
I.4.1. Coefficient de distribution	06
I.4.2. Rendement ou efficacité de l'extraction	07
I.4.3. Facteur de séparation	08
I.5. Classification des systèmes d'extraction	08
I.5.1. Extraction par solvatation	08
I.5.2. Extraction par échange de cations	09
I.5.3. Extraction par échange d'anions	09
I.5.4. Extraction par chélation	10
I.6. Choix du solvant	10
I.7. Les diluants et leur rôle	10
I.8. Phénomène de synergie et antagonisme	13
I.8.1. Définition	13

I.8.2. Systèmes synergique	13
I.9. Facteurs qui influencent l'extraction des métaux	15
I.9.1. Influence de la nature du chélateur	15
I.9.2. Influence de la concentration du chélateur	15
I.9.3. Influence du pH	15
I.9.4. Influence de la nature du métal	17
I.10. Avantages et Inconvénients de l'extraction liquide-liquide	18
I.10.1. Avantages de l'extraction liquide-liquide	18
I.10.2. Inconvénients	18
I.11. Domaine d'application de l'extraction liquide-liquide	18
I.12. Conclusion	19

CHAPITRE II

EXTRACTION SYNERGIQUE DU NICKEL(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN PRESENCE DE DMSO

II.1. Partie expérimental	21
II .1.1. Techniques et Appareillages utilises	21
II.1.2. Les produits utilises	22
II.1.3. Caractéristique de l'acide capriqu(Décanoique)	22
II.1. 4. Caractéristique de Nickel (II)	23
II.1.5. Caractéristique de DMSO	24
II.1.6. Préparation d'une solution 400 ppm de sulfate de N ickel	26
II.1.7. procédure analytique de l'extraction	26

II.2. Résultats et discussion	27
II.2.1.Extraction du Nickel (II) par l'acide caprique seul	27
II.2.1.1.Effet du pH	28
II.2.1.2.Détermination de degré de polymérisation du complexe	31
II.2.1.3.Effet de la concentration de l'extractant	32
II.2.2.Extraction du Nickel (II) par le mélange AC-DMSO	35
CONCLUSION GENERALE	41
REFERANCE BIBLIOGRAPHIQUE	

Chapitre I

- Figure I.1:** Influence du pH sur le taux de répartition .Concentration en agent chélateur 0.1M 17
- Figure I.2:** Efficacité d'une extraction en fonction de pH 17

Chapitre II

- Figure II.1:** Spectroscopie électronique UV-VIS SECOMAM RS 232 21
- Figure II.2:** Formule semi-développée d'acide caprique 22
- Figure II.3:** Montage de l'extraction liquide-liquide 27
- Figure II.4:** Influence du pH sur l'extraction du nickel (II) par l'acide caprique dans le chloroforme, $[Na_2 SO_4]=0.33M$ 30
- Figure II.5:** Détermination de degré de polymérisation du complexe extrait de nickel dans le chloroforme en milieu sulfate 31
- Figure II.6:** Influence de la concentration de $(HL)_2$ sur le coefficient de distribution D à pH constant 33
- Figure II.7:** Spectre électronique visible de la phase organique lors de l'extraction du Ni(II) par l'acide caprique seule en milieu sulfate 34
- Figure II.8:** Structure du complexe NiL_2 35
- Figure II.9:** Extraction du Nickel (II), milieu sulfate 0.33 M , par des mélange Acide caprique –DMSO dans le chloroforme à 25°C 39

Chapitre I

Tableau I.1 :	Principaux solvant organique utilisés dans l'extraction liquide-liquide	11
----------------------	---	----

Chapitre II

Tableau II.1:	Propriétés physico-chimiques d'acide caprique	23
Tableau II.2:	Propriétés physico-chimiques du nickel	24
Tableau II.3:	Propriétés chimiques de DMSO	25
Tableau II.4:	Propriétés physiques de DMSO	25
Tableau II.5:	Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [AC]=0.02 M	29
Tableau II.6:	Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [AC] = 0.04 M	29
Tableau II.7:	Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [AC] = 0.08 M	29
Tableau II.8:	Effet de la concentration de l'extractant pour pH =7.37	32
Tableau II.9:	Effet de la concentration de l'extractant pour pH =7.53	32
Tableau II.10:	Effet de la concentration de l'extractant pour pH =7.63	32
Tableau II.11:	Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0.01 M	36
Tableau II.12:	Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0.02 M	37
Tableau II.13:	Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0.04 M	37
Tableau II.14:	Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0.08 M	37
Tableau II.15:	Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0.2 M	37
Tableau II.16:	Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0.4 M	37
Tableau II.17:	Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0.8 M	38

Tableau II.18: Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 2 M

38

L'extraction liquide – liquide est une technique qui permet d'extraire une ou plusieurs espèces chimiques, d'une phase aqueuse vers une phase organique. La phase organique est constituée par un agent complexant ou une molécule extractante spécifique, dissoute dans un diluant.

L'extraction liquide - liquide a connu au cours de la seconde moitié du XX^{ème} un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ses applications touchent des domaines variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie, le traitement des effluents industriels,...

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.

L'objectif de ce travail est Déterminer les principaux paramètres et amélioration d'extraction de métal

Le travail réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale se divise en deux chapitres:

dans le premier chapitre, nous aborderons une description générale des notions de base concernant l'extraction liquide-liquide, leur classification, et le phénomène de synergie.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique en absence et en présence de DMSO.

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

I.GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet la séparation et la purification d'une ou plusieurs espèces chimiques. Elle est basée sur le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse (source) vers une phase organique non miscible (réceptrice).

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

L'extraction liquide-liquide a été élargie par la suite à la séparation et la récupération d'éléments métalliques non radioactifs [2].

I.2. Définition de l' extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide, appelée aussi extraction par solvant, est une méthode physico-chimique de séparation et de concentration d'éléments chimique. Elle est basée sur la distribution d'un soluté métallique entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique. La phase organique constituée par un ou plusieurs extractants dissous dans un diluant est encore appelée solvant.

C'est une méthode de choix qui permet de résoudre de multiples problèmes de séparation et de purification des métaux grâce à son efficacité et sa sélectivité [3].

I.3. Principe de base de l'extraction liquide – liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble un sel ou un 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 phases liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexants dont les groupement hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [4-5].

L'extraction liquide –liquide est fondée sur la distribution de soluté 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 les deux phases [6].

On peut donc écrire:

$$\mu_{M, aq} = \mu_{M, org} \quad (I.1)$$

$$\mu_{M, aq} = \mu_{M, aq}^0 + RT \log a_{M, aq} \quad (I.2)$$

$$\mu_{M,org} = \mu_{M,org}^0 + RT \log a_{M,org} \quad (I.3)$$

$$\frac{a_{M,org}}{a_{M,aq}} = e^{-\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right)} = k_M \quad (I.4)$$

a : activité chimique de M,

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

K_M : constante thermodynamique appelé constante de distribution ou de partage.

I.4. Paramètres de l'extraction liquide- liquide

I.4.1. Coefficient de distribution

On peut relier les activités thermodynamique (a) du soluté à ses concentrations $C_{M, aq}$ et $C_{M, org}$ dans les deux phases grâce aux facteurs d'activité γ_M par la loi de Berthollet Nernst:

$$a_M = \gamma_M C_M \quad \gamma_M : \text{facteur d'activité} \quad (I.5)$$

$$K_M = \frac{a_{M,org}}{a_{M,aq}} = \frac{\gamma_{M,org} C_{M,org}}{\gamma_{M,aq} C_{M,aq}} = e^{-\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right)} \quad (I.6)$$

On définit souvent un coefficient analytique, le coefficient de distribution ou de partage K_d par la relation suivante

$$K_d = \frac{C_{M,org}}{C_{M,aq}} \quad (I.7)$$

$$K_M = \frac{\gamma_{M,org}}{\gamma_{M,aq}} K_d \quad (I.8)$$

Dans le cas des solutions infiniment diluées, le facteur d'activité tend vers 1 et donc :

$$a_M = C_M \quad (\text{I.9})$$

Alors:

$$K_M = K_d \quad (\text{I.10})$$

La constante de distribution K_M est la constante de la réaction chimique qui a lieu entre le soluté et l'extractant lors du transfert de ce soluté d'une phase à l'autre.

Les relations (I.6) et (I.10) ne sont pas valables que si l'espèce métallique se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un nouveau paramètre D plus utile est alors utilisé; le coefficient de distribution D_M .

$$D_M = \frac{\sum C_{M,org}}{\sum C_{M,aq}} \quad (\text{I.11})$$

où $\sum C_{M,org}$ désigne la somme des concentrations du cation métallique M sous toutes ses formes en phase organique et $\sum C_{M,aq}$ la somme des concentrations du cation métallique M sous toutes ses formes en phase aqueuse.

I.4.2. Rendement ou efficacité de l'extraction

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité où le taux cette espèce extraite en phase organique s'exprime en pourcentage (%)

$$E_M = 100 \frac{C_{M,org} V_{M,org}}{C_{M,org} V_{M,org} + C_{M,aq} V_{M,aq}} \quad (\text{I.12})$$

$$= 100 D_M / [D_M + (V_{M,aq} / V_{M,org})] \quad (\text{I.13})$$

Dans le cas où les volumes des deux phases sont égaux ($V_{M,aq} / V_{M,org} = 1$)

$$E_M = 100 D_M / (D_M + 1) \quad (\text{I.14})$$

I.4.3. Facteur de séparation (α_{MN})

Le coefficient de sélectivité ou le facteur de séparation (α_{MN}) de deux espèces métalliques M et N est défini comme étant le rapport de leurs coefficients de distribution D_M et D_N établis dans les mêmes conditions

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N \quad (\text{I.15})$$

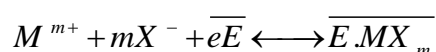
On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité, c'est à dire, l'un des coefficients de distribution est très faible et l'autre relativement important [7].

I.5. Classification des systèmes d'extraction

I.5.1. Extraction par solvatation

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 E: 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:

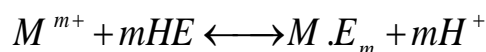
$$\text{Log}D_M = m\text{Log}[X^-] + e\text{Log}[E] + Cte \quad (\text{I.16})$$

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

I.5.2. Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organo-solubles. 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:

$$\text{Log}D_M = \text{Log}K + m\text{Log}HE + mpH \quad (\text{I.17})$$

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

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (\text{I.18})$$

d'où :

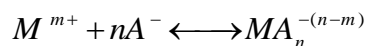
$$\text{Log} \alpha_{MN} = \text{Log} (K_M / K_N) + (m - n)\text{Log}HE + (m - n)pH \quad (\text{I.19})$$

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.

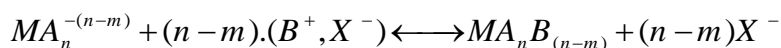
I.5.3. Extraction par échange d'anions

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



Avec : $n > m$

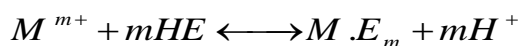
Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit:



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 [8].

I.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:



I.6. Choix du solvant

La plupart des solvants organiques non miscibles à l'eau utilisés en extraction liquide-liquide ont une constante diélectrique (ϵ) faible ($\epsilon < 15$). Dans ces 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 ces caractéristiques (choix du solvant, les extractants utilisés) constitue le système d'extraction. De nombreuses classifications rigoureuses des systèmes ont été proposées [9].

I.7. Les diluants et leur rôle

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

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

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

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

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

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

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

Tableau I.1 : Principaux solvant organique utilisés dans l'extraction liquide-liquide[10.11]

	Masse volumique (g.cm ⁻¹)	Constante diélectrique	Solubilité dans l'eau (g/l 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 substitué			
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	
Ether :			
Diéthylique	0.72	4.2	75
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.7
di (2-chloroethyl) éther		21.2	
Cétones :			
Diéthylecétone	0.81	17	47
méthylisobutycétone	0.8	13.11	16
Méthyléthylcétone	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.

I.8. Phénomène de synergie et antagonisme

I.8.1. Définition

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide-liquide est donnée par M. Taube[12]. La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange de deux extractants. L'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme.

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

$$S = \text{Log} \frac{D_{1+2}}{D_1 + D_2} \quad (\text{I.20})$$

$S > 0$ synergie positive

$S < 0$ synergie négative

$S = 0$ pas d'effet

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

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

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

I.8.2. Systèmes synergique

Selon la nature de deux extractants, Healy [13] propose un certain nombre de systèmes synergiques :

1-Extractant échangeur de cations/ extractant neutre ;

2- Extractant échangeur de cations / Extractant échangeur d'anions ;

3- Extractant échangeur d'anions /extractant solvant ;

4- Deux extractants échangeurs de cations ;

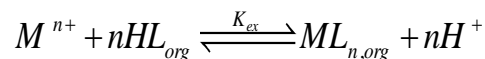
5- Deux extractants neutres ;

6- Deux extractants échangeurs d'anions ;

Le mélange le plus étudié est un mélange d'un extractant acide et d'un extractant solvant.

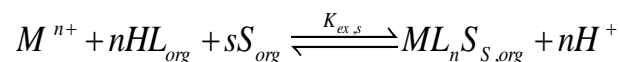
Marcus [14] propose que les facteurs influençant l'extraction synergique soient directement liés à:

- la basicité et la structure de l'agent synergique, qui est doit être plus basique que les molécules de solvant entourant le complexe,
- la nature du diluant (il doit augmenter la lipophilie du complexe sans créer de gêne stérique autour de celui-ci pour l'intervention de l'agent synergique),
- l'insaturation des sites de coordination du métal complexé (l'agent synergique doit pouvoir coordiner le métal),
- l'effet de taille de la sphère de coordination. Ainsi, la contraction de l'ion métallique (c- à- d la diminution de la taille des ions métalliques lorsque le numéro atomique augmente) rend l'approche des ligands plus difficile,
- le pouvoir complexant de l'agent chélatant et la stabilité des complexes formés. Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans un tel système sont les suivants :
- L'équilibre d'extraction de M^{n+} par HL seul :



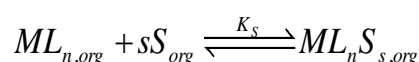
K_{ex} : constante d'équilibre d'extraction.

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



$K_{ex,s}$: constante d'équilibre d'extraction synergique.

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



K_s : constante de synergie.

I.9. Facteurs qui influencent l'extraction des métaux

Les facteurs les plus importants et qui influencent l'extraction des métaux sont :

- Influence de la nature du chélateur.
- Influence de la concentration du chélateur.
- Influence du pH.
- Influence de la nature du métal

I.9.1. Influence de la nature du chélateur

$K_D(L)$ et K_a dépendent par définition, de la nature du chélateur et du couple de solvants choisis. Il convient donc de choisir un réactif dont $K_p(L)$ ne soit pas trop élevé (relativement soluble dans l'eau) et donc K_a soit relativement petit.

I.9.2. Influence de la concentration du chélateur

A pH fixe, pour un couple de solvants donnés et pour un ion et un chélateur donnés, la seule variable devient sa concentration. En regroupant les constantes on obtient:

$$\text{Log}D = \text{Log}K_{D(M)} - \text{Log} \left(1 + \frac{K_L}{[HL]_T^n} \right) \quad (\text{I.21})$$

Il devient alors facile à tirer l'effet de la variation de la concentration de HL sur coefficient de distribution D.

de cette équation on peut conclure que plus la concentration du ligand est importante, plus l'extraction sera efficace

I.9.3. Influence du pH

Cette influence mérite une attention toute particulière. Pour une concentration en réactif donnée et pour un ensemble chélateur (ion métallique et solvants fixés), la seule variable devient le pH, le reste étant constant (k''):

$$\text{Log}(D) = \text{Log}K_{D(M)} - \text{Log} \left(1 + K'' [H^+]^n \right) \quad (\text{I.22})$$

Il est alors très simple de déterminer les effets du pH sur K_D . On remarquera qu'en jouant sur les valeurs de celui-ci, il est possible d'effectuer des extractions sélectives.

Par exemple, lorsque le pH est relativement bas, le produit $k'' [H^+]^n$ devient très grand devant 1 et la relation devient :

$$\text{Log}D = \text{Log}K_{D(M)} - \text{Log}k'' + npH \quad (\text{I.23})$$

L'effet du changement de pH de 1 unité sur la variation de D sera d'un facteur 10 lorsque $n = 1$ (ML). D'un facteur 100 lorsque $n = 2$ (ML₂), et d'un facteur 1000 lorsque $n = 3$ (ML₃).

Quand la concentration du métal dans la phase organique est la même que la concentration du métal dans la phase aqueuse (lorsque $D = 1$ ou que le 50% du métal est extrait) D (de l'équation précédente) est appelé " pH de demi-extraction " ($pH_{1/2}$) et devient une constante pour un système donné :

$$pH_{1/2} = \frac{\text{Log}k'' - \text{Log}K_{D(M)}}{n} \quad (\text{I.24})$$

Pour un agent chélatant donné, chaque métal aura (dans le même solvant) un $pH_{1/2}$ différent. On peut tracer les courbes % extrait (% E) en fonction du pH.

Pour % E = 50, on aura $pH_{1/2}$

-Le pH doit être suffisamment élevé pour que le complexe puisse se former

-Si le complexe n'est pas très stable, le pH a une grande influence et il doit être supérieur au pKa du ligand

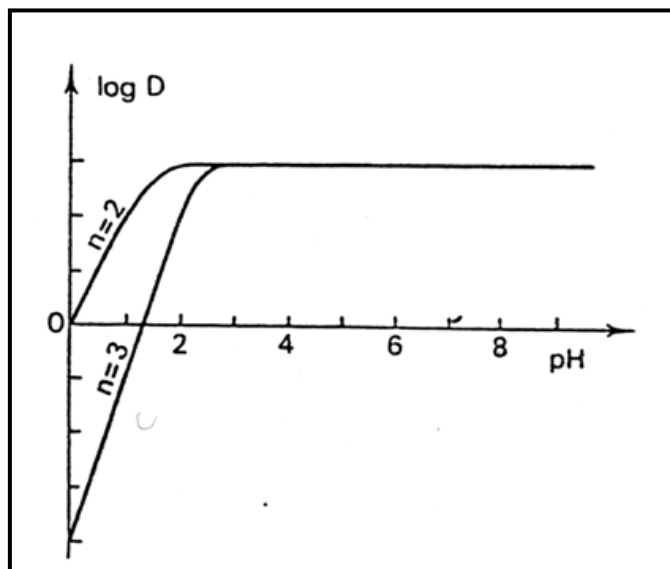


Figure I.1 : Influence du pH sur le taux de répartition .Concentration en agent chélateur 0.1M[15].

I.9.4.Influence de la nature du métal

- Principalement utile pour les métaux de transition et les alcalino-terreux
- En général, l'ordre de stabilité des complexes est le suivant:

Pd>Cu>Ni>Co>Zn>Cd>Fe>Mn>Mg [15].

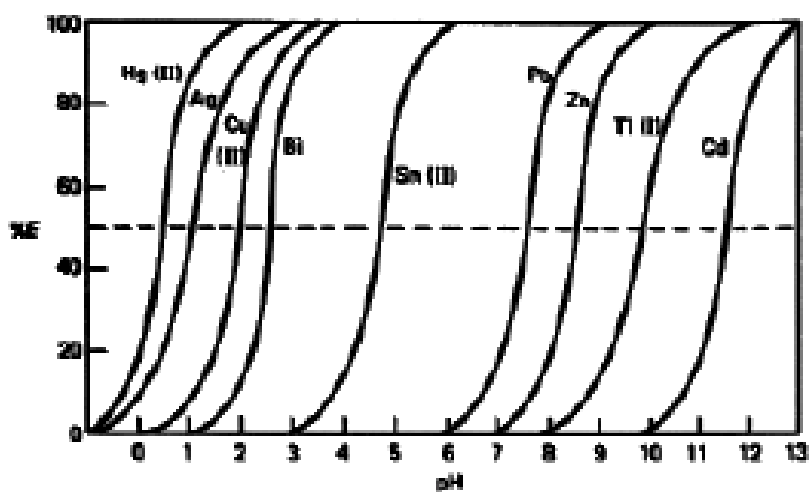


Figure I.2: Efficacité d'une extraction en fonction de pH [15]

I.10. Avantages et Inconvénients de l'extraction liquide-liquide

I.10.1. Avantages de l'extraction liquide-liquide

l'extraction liquide-liquide est utilisée pour séparer des azéotropes et des composés à points d'ébullition très proches. Elle peut engendrer des économies d'énergie et est réalisable à des températures basses ou modérées ce qui la rend précieuse pour la récupération de produits thermiquement sensibles, dans les industries alimentaires et pharmaceutiques [16].

I.10.2. Inconvénients

- Nécessite un grands volumes de solvants
- Le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau
- Difficile à automatiser

I.11. Domaine d'application de l'extraction liquide - liquide

L'extraction liquide – liquide a plusieurs applications telles que [17]:

- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques),
 - La séparation des azéotropes tel que l'eau avec les acides minéraux,
 - La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques),
 - La concentration et la purification des solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que cuivre, uranium, vanadium),
 - 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),
 - Les séparations devant être effectuées de manière automatisée dans un environnement hostile (traitements des combustibles nucléaires irradiés
- Industrie chimique ,récupération des esters en utilisant l'alcool d'estérification comme agent d'extraction [18].

Actuellement, l'extraction liquide - liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc.

I.12.Conclusion

En bref l'extraction liquide-liquide est une des méthodes la plus simple rapide et s'applique à des traces infimes .

Elle est largement appliquée dans divers industrie chimique grâce à sa sélectivité et ses avantages

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du Nickel (II) en milieu sulfate par l'acide caprique. La connaissance complète du mécanisme d'extraction nécessite de déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction globale de l'extraction du Nickel (II).

L'étude de l'extraction du Nickel (II) par l'acide caprique a été réalisée en faisant varier le pH, la concentration de l'extractant, l'effet de l'agent synergique DMSO dans la phase organique.

II.1. Partie expérimentale

II .1.1.Techniques et Appareillages utilise

- Les titrages pH-métriques sont effectués à l'aide d'un pH-mètre de type AD 1030 avec une électrode de verre combinée
- La quantification du Nickel (II) présent dans la phase aqueuse a été faite par spectrophotométrie visible; spectrophotomètre SECOMAM RS 232
- Les spectres UV-Visible ont été enregistré sur un spectrophotomètre PHOTO LAB 6100-VIS.



Figure II.1: Spectroscopie électronique UV-VIS SECOMAM RS 232

II.1.2. Les produits utilisés

- Chloroforme (CHCl_3): $M_r = 119.4$ g/ mole, nocif par inhalation.
- Sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$): $M_r = 262.85$ g/ mole.
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4): $M_r = 142$ g/ mole.
- Acide caprique (Décanoïque) ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$): $M_r = 172.27$ g/mole .
- Hydroxyde de sodium (NaOH): $M_r = 40$ g/ mole, $C = 0.2$ M.
- Diméthylsulfoxyde (DMSO): $M_r = 78$ g/ mole

II.1.3. Caractéristique de l'acide caprique (Décanoïque)

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.

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.

- **Propriétés physiques**

L'acide caprique, encore appelé plus couramment l'acide decanoïque, dont la formule semi-développée est présentée sur la figure II. 2.

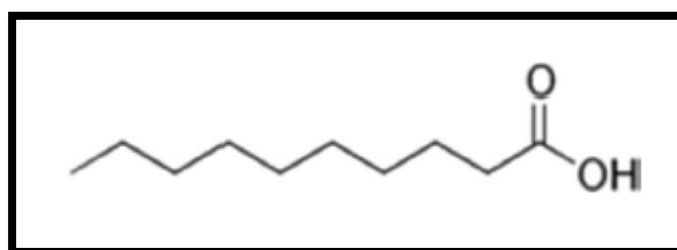


Figure II.2. Formule semi-développée d'acide caprique

L'acide caprique est un cristal blanc, avec une odeur terrible. Dans le tableau II-1 nous représentons les principales propriétés physico-chimiques de l'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 (mm Hg)à 160°C	15
Point d'éclair (°C)	112

II.1. 4. Caractéristique de Nickel (II)

Le nickel est un élément métallique de symbole Ni; il appartient au groupe (VIII_B) de la classification périodique des éléments. Il fait parti des éléments du bloc "d" appelés couramment les éléments de transition. Il a été découvert par le chimiste Alex Cronstedt en 1751. Associé au fer, il constitue le noyau de la terre. On le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfures. On le trouve aussi dans de nombreuses météorites. Il possède 5 isotopes stables : ⁵⁸Ni (68,25 %), ⁶⁰Ni (26,10 %), ⁶¹Ni (1,15 %), ⁶²Ni (3,60 %), ⁶⁴Ni (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés [20]. Le nickel est le 22^{ème} élément le plus courant dans la croûte terrestre. C'est un métal de couleur blanche argentée, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel et au chrome.

C'est un composé qui n'est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles. On peut le trouver dans des produits à base de métaux comme les bijoux. Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. Il est le cofacteur de quelques enzymes et intervient entre autre dans la formation de la structure

membranaire. En outre, le nickel est un métal fortement allergisant, responsable de nombreuses dermatoses chez les sujets exposés [21].

Les principales propriétés physico-chimiques du nickel sont rassemblées dans le tableau II.2

Tableau II. 2 : Propriétés physico-chimiques du nickel

Métal	Ni
Nombre atomique	28
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Masse atomique (g/mole)	58.71
Point de fusion (°C)	1453
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2732
Electronégativité (v)	1,8
Potentiel normal M ⁿ⁺ / M (v)	- 0, 25
Rayon atomique (Å)	1,24
Rayon ionique (Å)	0.69 / 0.6
Masse volumique à 20°C (g. cm ⁻³)	8.9

II.1.5. Caractéristique de DMSO

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) est un composé connu depuis de nombreuses années pour ses propriétés en tant que solvant. Il est très bien absorbé par l'organisme, quelle que soit sa voie d'administration, et favorise la pénétration cutanée de nombreux xénobiotiques. Ses propriétés en tant que piège à radicaux libres in vitro ainsi que son action anti-inflammatoire, associées à sa large distribution tissulaire, in vivo, suscitent de nombreux intérêts. Toutefois, les mécanismes de ses effets antioxydants ainsi que ceux impliqués dans ses effets sur les différents facteurs de l'inflammation (métabolisme de l'acide arachidonique, diapédèse des leucocytes) demeurent méconnus. De nombreuses autres propriétés biologiques (activité anticholinestérasique, hyperglycémie, hémoglobinurie,) sont par ailleurs observées lors de son administration par voie générale. Ses actions in vitro sur les membranes et les protéines cellulaires sont à l'origine de son utilisation dans la cryo préservation des organismes vivants ou dans le maintien de l'état différencié des cellules en culture.

Ainsi, la multitude des effets biologiques du DMSO fait que ses usages autorisés en médecine se limitent à l'heure actuelle à son administration en tant que solvant dans différentes préparations à usage local, tant en médecine vétérinaire qu'en médecine humaine. Les usages expérimentaux du DMSO ainsi que sa toxicité feront l'objet d'une présentation ultérieure [22].

les propriétés chimique et physique de DMSO sont résumés dans les tableaux (II.3) et (II.4).

Tableau II.3: Propriétés chimiques de DMSO

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₂ H ₆ OS
Masse molaire	78,133 ± 0,007 g/mol 30,74 %, H 7,74 %, O 20,48 %, S 41,04 %,
Moment dipolaire	4,06 D
Diamètre moléculaire	0,513 nm

Tableau II.4: Propriétés physiques de DMSO

T° fusion	18,5 °C
T° ébullition	190,85 °C
Solubilité	1 000 g·l ⁻¹ à 20 °C
Masse volumique	1 g·cm ⁻³
Point d'éclair	88 °C
Limites d'explosivité dans l'air	1,8- Vol. %
Pression de vapeur saturante	à 20 °C : 59,4 Pa
Viscosité dynamique	1,996 cP à 20 °C (293 K)

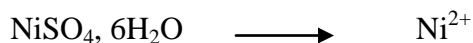
II.1.6. Préparation d'une solution 400 ppm de sulfate de Nickel (NiSO₄, 6H₂O):

- Calcul de la masse nécessaire de NiSO₄, 6H₂O:

$$1000 \text{ ppm} \longrightarrow 1 \text{ g/l}$$

$$400 \text{ ppm} \longrightarrow m$$

$$m = (400 \times 1) / 1000 = 0.4 \text{ g/l de Ni}^{2+}$$



$$262.85 \longrightarrow 58.69$$

$$m_{(\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O})} \longrightarrow 0.4$$

$$m_{(\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O})} = 1.79 \text{ g/l}$$

- Calcul de la masse nécessaire de Na₂SO₄

On a

$$M = 142.04 \text{ g/mol}$$

$$C = 0.33 \text{ M}$$

$$V = 1 \text{ L}$$

$$C = n/V \quad \text{et } n = m/M \quad C = m/V \times M \quad m = C \times V \times M$$

Donc

$$m = 0.33 \times 1 \times 142.04$$

$$m = 46.86 \text{ g}$$

II.1.7. procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée, à 25° C, 40 ml d'une solution aqueuse contenant le Nickel (400 ppm) de force ionique unitaire ([Na₂SO₄]=0.33M) est agité avec 40 ml du solvant organique contenant l'extractant. L'agitation des phases est assurée par un agitation magnétique de vitesse constante.

La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.2 M de même force ionique dans le système. Au bout de 30 minutes l'équilibre d'extraction étant largement

atteint, on fait des prélèvements de 0.5 ml de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du métal au pH considéré.

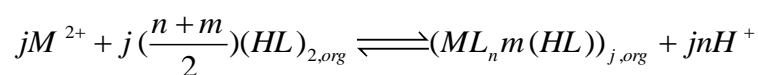


Figure II.3: Montage de l'extraction liquide-liquide

II.2 .Résultats et discussion:

II.2.1.Extraction du Nickel (II) par l'acide caprique seul .

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 est décrite par l'équilibre suivant:



Avec

j : le degré de polymérisation du complexe (métal –acide caprique) dans la phase organique.

$(HL)_2$: extractant en forme dimère.

n : charge cationique.

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

La constante d'équilibre d'extraction K_{ex} a pour expression:

$$K_{ex} = \frac{[(ML_n m(HL))_{org}][H^+]^{jn}}{[M^{2+}]^j [(HL)_{org}]^{j(n+m)/2}} \quad (II.1)$$

Le coefficient de distribution du métal est défini:

$$D = \frac{C_{M,org}}{C_{M,aq}} \quad (II.2)$$

Avec :

$C_{M,org}$: La concentration totale du métal dans la phase organique à l'équilibre

$C_{M,aq}$: La concentration totale du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre

D'où l'on tire :

$$\log D = \log K_{ex} + (j-1)\log[M^{n+}]_{aq} + j\frac{n+m}{2}\log[(HL)_2]_{org} + (nj) \text{pH} \quad (II.3)$$

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 permettrons de déduire la stœchiométrie de l'espèce extraite.

II.2.1.1.Effet du pH

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de Nickel (II) ($\lambda = 720 \text{ nm}$), par l'acide caprique dans le chloroforme en milieu sulfate de force ionique $\mu = 1$, a été réalisée par l'établissement des courbes $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C , pour diverses concentration de l'extractant acide caprique.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux (II.5, II.6, II.7)

Tableau II.5: Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [AC]=0.02 M

pH	7.23	7.33	7.46	7.56	7.65	7.75	7.86
LogD	-0.87506	-0.51188	-0.38021	-0.26324	-0.05115	0.1549	0.38021

pH	7.95	8.05
Log D	0.66901	0.87506

Tableau II.6: Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [AC] = 0.04 M

pH	7.1	7.2	7.26	7.34	7.42	7.5	7.59
LogD	-0.87506	-0.51188	-0.38021	-0.26324	-0.1549	-0.05115	0.1549

pH	7.64	7.73	7.81
Log D	0.38021	0.51188	0.66901

Tableau II.7: Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [AC] = 0.08 M

pH	7.04	7.1	7.15	7.25	7.33	7.44	7.55	7.64
Log D	-0.69897	-0.41497	-0.30103	-0.19629	0	0.19629	0.41497	0.69897

Nous avons représenté sur la figure (II .4) Les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ de Nickel (II) pour diverses concentrations d'acide caprique dans le chloroforme .

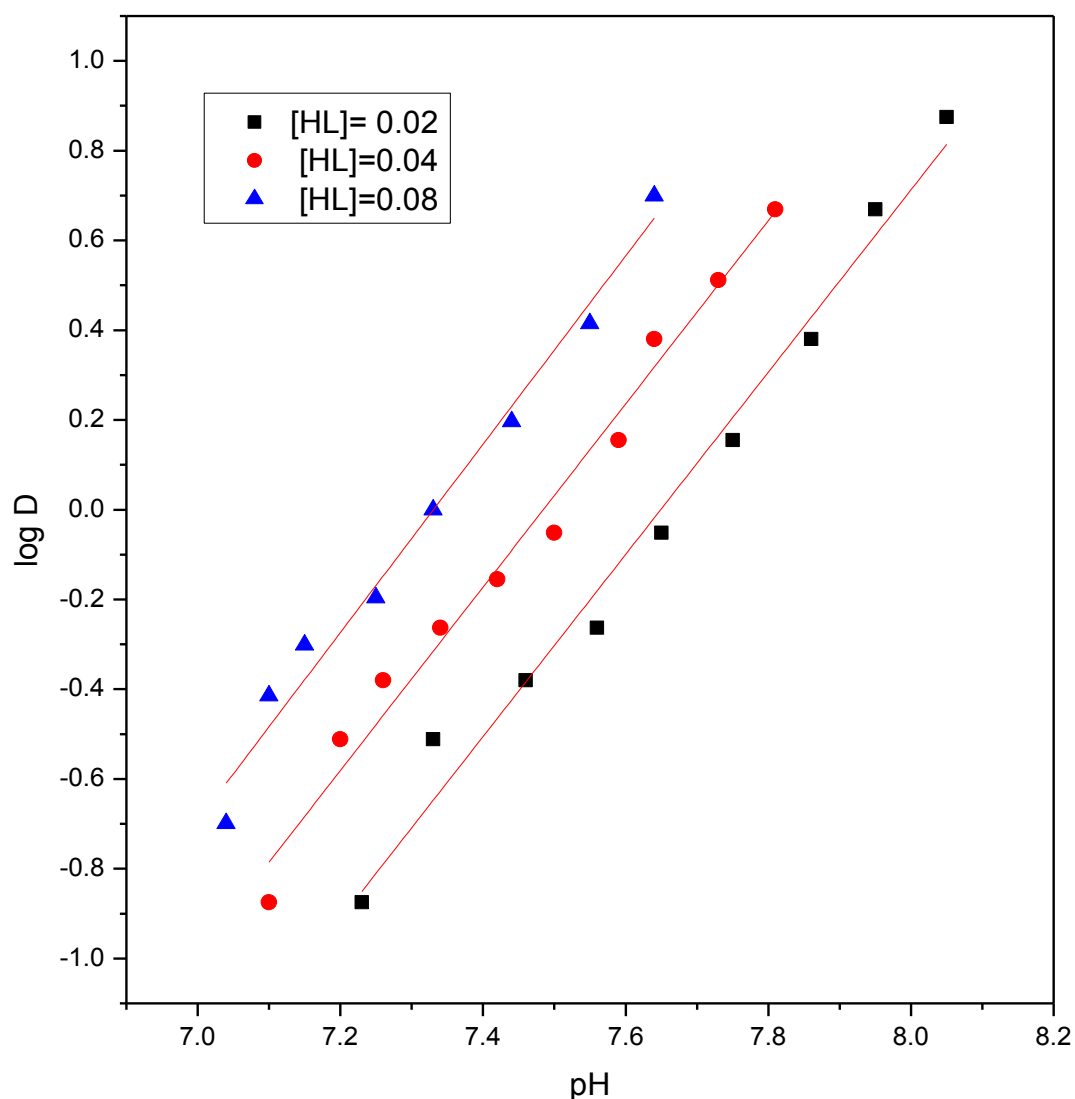


Figure II.4: Influence du pH sur l'extraction du nickel (II) par l'acide caprique dans le chloroforme, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$.

Les courbes obtenues indiquent que l'extraction du Nickel (II) augmente avec l'augmentation de pH et la concentration de l'acide caprique.

En outre, les trois courbes sont des droites de pente voisine de 2. Ceci indique que deux protons sont échangés entre l'extractant et le cation métallique.

II.2.1.2. Détermination de degré de polymérisation du complexe

À une concentration constante d'acide caprique, le degré d'agrégation du complexe de Nickel-Acide caprique dans la phase organique, j , est obtenu à partir du tracé de

$\text{Log} ([\text{Ni}^{2+}]_{\text{org}} [\text{H}^+]^2)$ en fonction de $\log [\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}}$ (figure II.5).

Comme le montre la figure II.5, les courbes obtenues sont des lignes droites ont des pentes de l'unité. Par conséquent, l'espèce extrait est monomère ($j = 1$), et donc $n = 2$.

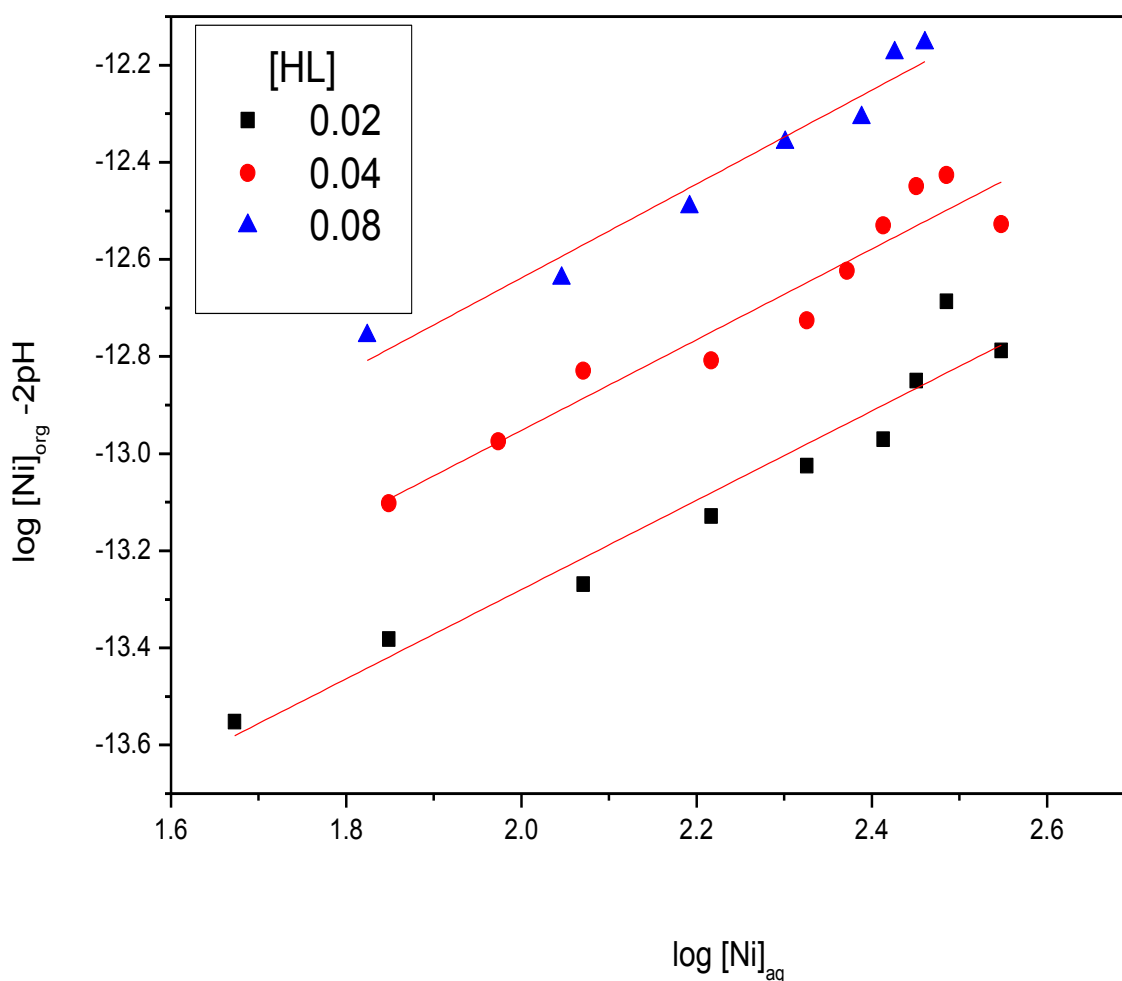


Figure II.5 : Détermination de degré de polymérisation du complexe extrait de nickel dans le chloroforme en milieu sulfate.

II.2.1.3. Effet de la concentration de l'extractant.

L'étude de la variation de $\log D = f(\log [(HL)_2]_{org})$ a été réalisée à $pH = 7.43$, $pH = 7.53$ et $pH = 7.63$

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux (II.8-II.9-II.10)

Tableau II.8: Effet de la concentration de l'extractant pour $pH = 7.37$

$[HL]_{org} (M)$	$2.10^{-2} M$	$4.10^{-2} M$	$8.10^{-2} M$
$\text{Log } [(HL)_2]_{org}$	-2	-1.69897	-1.39794
$\log D$	-0.56032	-0.22856	0.08857

Tableau II.9: Effet de la concentration de l'extractant pour $pH = 7.53$

$[HL]_{org} (M)$	$2.10^{-2} M$	$4.10^{-2} M$	$8.10^{-2} M$
$\text{Log } [(HL)_2]_{org}$	-2	-1.69897	-1.39794
$\log D$	-0.23683	0.09983	0.42184

Tableau II.10: Effet de la concentration de l'extractant pour $pH = 7.63$

$[HL]_{org} (M)$	$2.10^{-2} M$	$4.10^{-2} M$	$8.10^{-2} M$
$\text{Log } [(HL)_2]_{org}$	-2	-1.69897	-1.39794
$\log D$	-0.04166	0.29498	0.62675

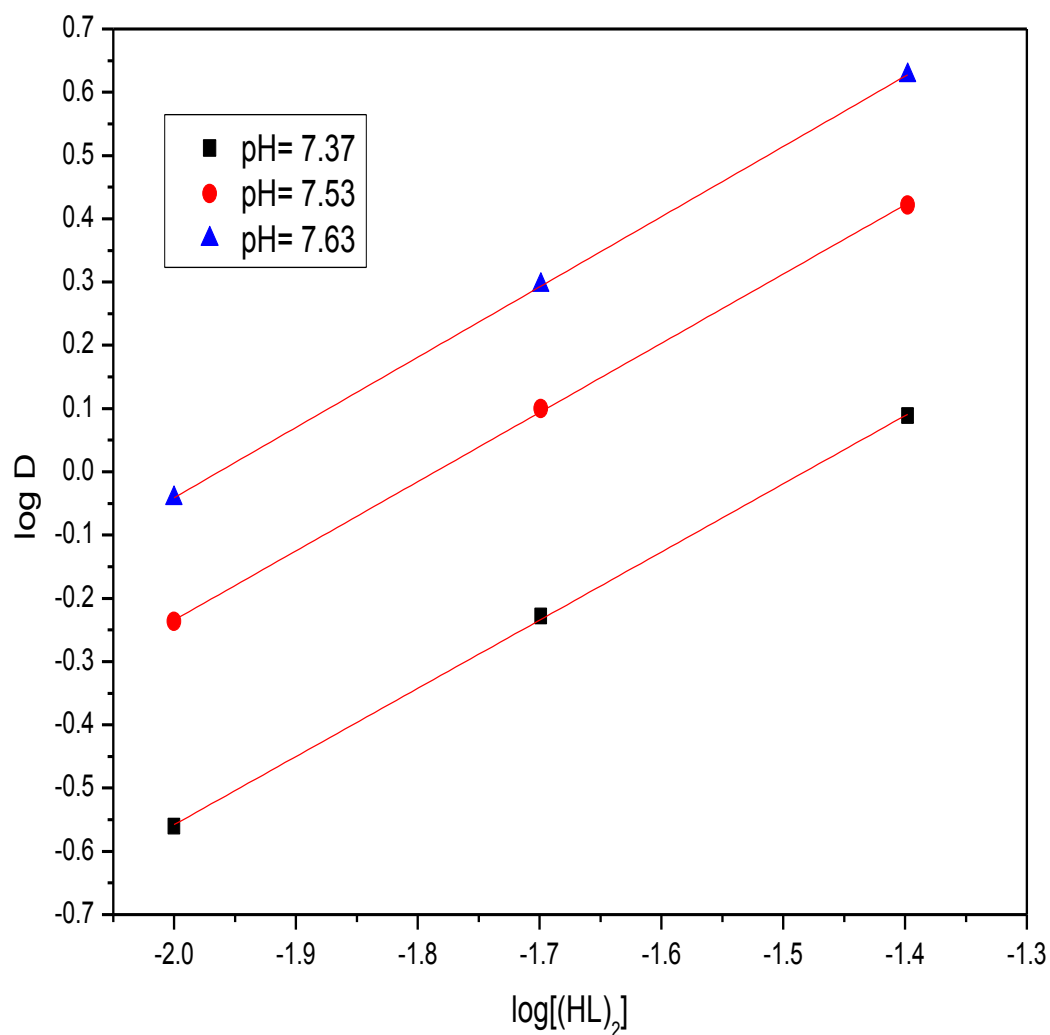
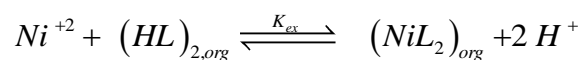


Figure II.6 : Influence de la concentration de $(HL)_2$ sur le coefficient de distribution D à pH constant

Les trois courbes obtenues sont des droites de pente $\frac{m+n}{2} = 1.07$, c.à.d, $m = 0$ ce qui confirme qu'aucune molécule d'extractant n'a participé dans la formation de l'espèce extraite, conformément à l'équilibre:



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

$$\text{Log}K_{ex} = \text{Log}D - \text{Log}[(HL)_{org}] - 2pH \quad (\text{II.4})$$

$$\text{Log} K_{ex} = -13.6976$$

L'établissement de la stoechiométrie finale de cette espèce organométallique a enfin été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique lors de l'opération d'extraction. Le spectre obtenu donne une valeur de $\lambda_{\text{max}}=398\text{nm}$ et un épaulement vers 673nm , indique qu'il s'agit d'un complexe de nickel (II) de géométrie octaédrique [7].

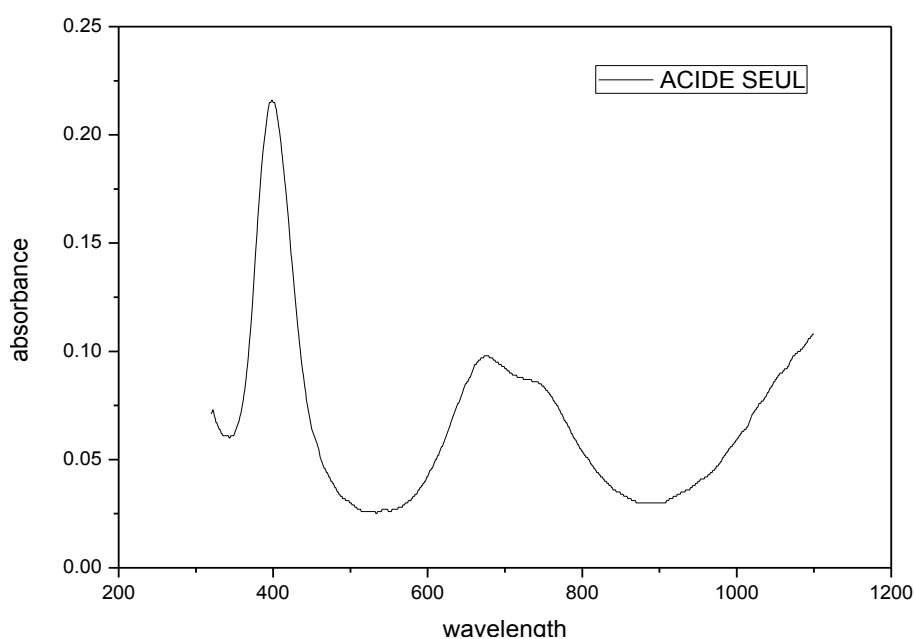


Figure II.7: Spectre électronique visible de la phase organique lors de l'extraction du Ni(II) par l'acide caprique seule en milieu sulfate

il est bien connue que les acide carboxylique ne forme pas des complexes de type chélates avec les ions métallique, de ce fait nous proposons pour le complexe de nickel extrait dans la phase organique la structure suivante:

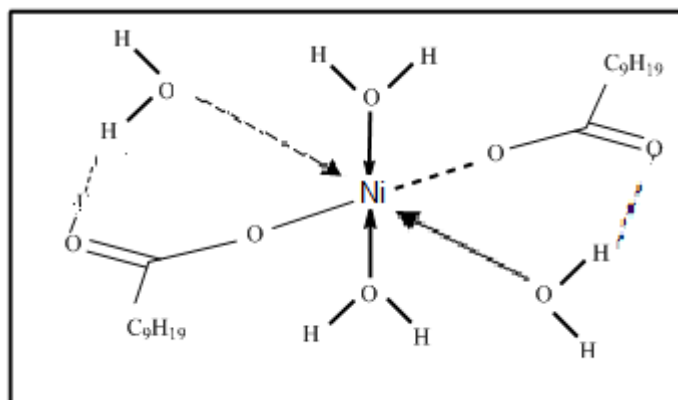


Figure II.8: Structure du complexe NiL_2

II.2.2.Extraction du Nickel (II) par le mélange AC-DMSO

L'efficacité de l'extraction liquide-liquide peut être modifiée et améliorée par la mise en jeu dans les systèmes d'extraction de deux (ou plusieurs) molécules extractantes.

Ce phénomène appelé synergie possède une grande importance dans les opérations d'extraction liquide-liquide et a été largement abordé dans la littérature.

Le synergisme peut être défini comme coopération de deux molécules d'extraction pour transférer des cations métallique à partir d'un milieu aqueux dans une phase organique, Afin de satisfaire les sites de solvation et de coordination des complexes extraits, le premier extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique, le second extractant se substitue aux molécules d'eau de coordination du complexe métallique neutre, le rendant ainsi plus lipophile.

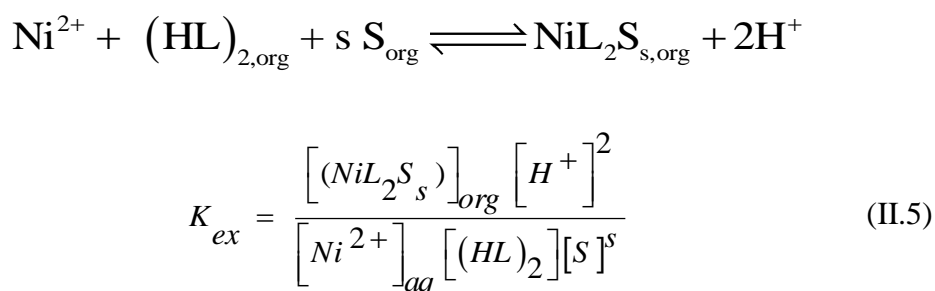
En outre, signalons que la plupart des systèmes synergiques les plus utilisés sont le mélange d'un extractant chélatant acide (HL) et d'un extractant solvant (S).

Nous avons de notre part porter notre choix sur cet agent synergique afin d'exploiter toutes ces caractéristiques et donc de rester proches des conditions expérimentales à l'échelle industrielle.

Nous avons pour cela réalisé de l'extraction du Nickel (II) par l'acide caprique en présence DMSO en milieu sulfate en faisant varier la concentration de l'agent synergique.

Dans ce travail, nous avons utilisé le mélange synergique AC-DMSO, afin d'examiner son influence sur l'extraction du Nickel (II) en milieu sulfate et dans le chloroforme.

l'équilibre et la constante d'extraction synergique du Nickel (II) avec un mélange d'acide caprique (HL) et diméthylsulfoxyde (DMSO), $K_{ex,s}$, peuvent être exprimé comme suit :



Le coefficient de distribution du métal est défini par :

$$D_M = \frac{[(NiL_2S_s)_{org}]}{[Ni^{2+}]_{aq}} \quad (II.6)$$

D'où :

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{ex} + \text{Log} [(HL)_2] + 2pH + s \text{Log } [S] \quad (II.7)$$

Les résultats de la variation des coefficients de distribution Log D en fonction de pH, obtenues lors des extraction de Nickel (II) en milieu sulfate ($\mu = 1 \text{ M}$) par les mélange d'acide caprique (0.02 M) et DMSO (0.01 - 2 M) dans le chloroforme sont rassemblées dans les tableaux (II.11,.....,II.18)

Tableau II.11: Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0.01 M

pH	7.4	7.6	7.71	7.8	7.9	8.01
Log D	-0.66901	-0.38021	-0.1549	0.1549	0.38021	0.66901

Tableau II.12 : Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0.02 M

pH	7.41	7.52	7.64	7.75	7.84	7.93	8.1
Log D	-0.66901	-0.51188	-0.26324	-0.05115	0.1549	0.38021	0.66901

Tableau II.13: Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0.04 M

pH	7.38	7.47	7.55	7.7	7.81	7.9	7.99
Log D	-0.66901	-0.51188	-0.26324	-0.05115	0.1549	0.38021	0.66901

Tableau II.14 : Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0.08 M

pH	7.36	7.56	7.65	7.78	7.86	7.96	8.01
Log D	-0.66901	-0.51188	-0.26324	-0.05115	0.1549	0.38021	0.66901

Tableau II.15 : Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0. 2 M

pH	7.32	7.43	7.53	7.64	7.73	7.84	7.94
Log D	-0.66901	-0.51188	-0.26324	-0.1549	-0.05115	0.1549	0.38021

pH	8.05
Log D	0.66901

Tableau II.16 : Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0.4 M

pH	7.45	7.56	7.63	7.74	7.85	7.94	8.03
Log D	-0.66901	-0.51188	-0.26324	-0.05115	0.1549	0.38021	0.66901

Tableau II.17 : Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 0.8 M

pH	7.43	7.53	7.61	7.71	7.82	7.92	8
Log D	-0.66901	-0.38021	-0.26324	-0.05115	0.05115	0.26324	0.51188
pH	8.09						
Log D	0.87506						

Tableau II.18 : Effet de pH sur l'extraction du Ni(II) pour [DMSO] = 2 M

pH	7.41	7.51	7.62	7.7	7.8	7.91	8.03
Log D	-0.66901	-0.51188	-0.26324	-0.05115	0.1549	0.38021	0.66901

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, deux protons sont donc échangés entre le cation métallique et l'extractant

sur cette figure on observe également un effet antagonisme pour tout les concentrations de DMSO. Ceci peut être expliqué par l'existence d'interaction intermoléculaire entre l'acide caprique et le DMSO dans la phase organique, par suite de la diminution de la concentration efficace des molécules d'acide caprique disponibles pour l'extraction des ions de nickel (II).

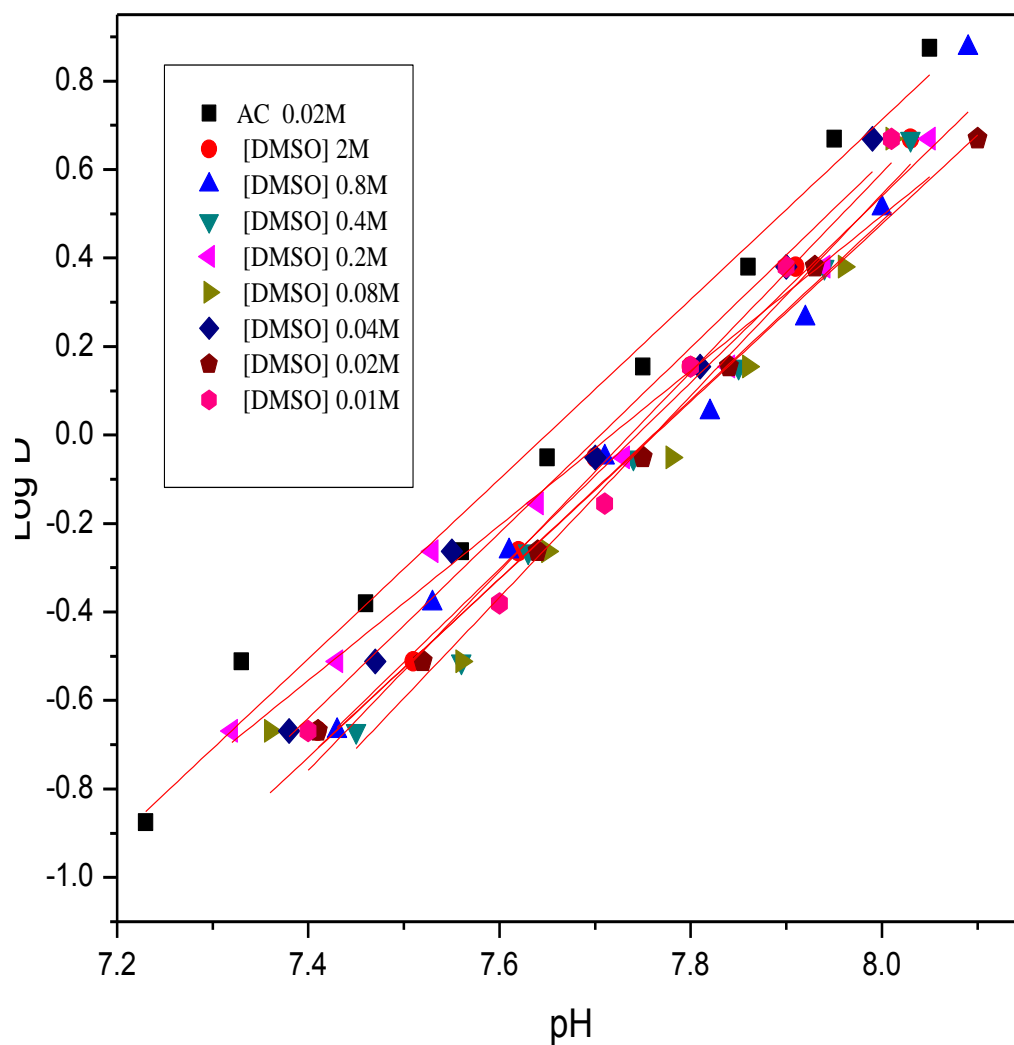


Figure II.9 : Extraction du Nickel (II), milieu sulfate 0.33 M , par des mélange Acide caprique –DMSO dans le chloroforme à 25°C

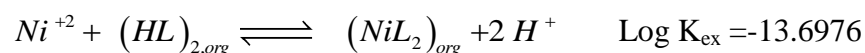
Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'extraction synergique du Nickel (II) en milieu sulfate par le mélange acide caprique - diméthylsulfoxyde (DMSO)

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

-pH: l'efficacité de l'extraction augmente avec l'augmentation du pH.

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

La stoechiométrie du complexe extrait a été déterminée par la méthode des pentes. Le complexe organométallique extrait dans la phase organique est du type NiL_2 . L'équilibre de l'extraction peut être décrit comme suit:



L'étude de l'extraction du nickel(II) par le mélange synergique de l'acide caprique et le diméthylsulfoxyde (DMSO) dans le chloroforme a montré un effet antagoniste pour toute la concentration de DMSO dans la phase organique.

- [1]: S. Azzoug, O. Arous, H. Kerdjoudj. J. Soc. Alger. Chim., 20 (2), 73-82,(2010).
- [2]: Jaouad Haddaoui,Thèse de Doctorat,Université Louis Pasteur de Strasbourg , 2004.
- [3]: J.Burgess, "Metal ions in solution ",(1978), J.Wiley Sons.
- [4]: W.W. Schulz, J.D. Navratil, Science and technology of tributylphosphate. Ed, CRC Press, Vol. 1, P.3, Florida, USA, 1984.
- [5]: A. Oubouzar, Thèse de Magister, USTHB-Alger, 1983.
- [6]: D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [7]: F.Adjel ,Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra,2014.
- [8]: J. A. Adam, E. Booth and, J. D. H. Strickland, Anal. Chem; Acta, 6, 462 (1952).
- [9]: Mr Ait khaldoun Ibrahim,Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,2011.
- [10]: 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.
- [11]: J.Rydberg, M.Cox, C.Musikas, G.R.Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [12]: M .Taube, Siekierskis, Nucléonica 6, 489, (1961).
- [13]: T.V.Healy, Gmelin handbuch, Band 21 Teil D2 . N° 21, Springer Verlag Berlin, P.360 (1975).
- [14]:Y.Marcus, A.S.Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley- Interscience, New York, 1969.
- [15]: <ftp://mrw.wallonie.be/dfrh/dfc/Syllabus/.../>
- [16]: B. Azeddine,Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, 2006
- [17]: Y. Hiromichi, Y. Kyoko, and W. Hiroko , Anal. Scien., 11, 715 (1995).
- [18]: M.Maes,"les résidus industriels, traitement, valorisation, législation ", Tome II, 23,Ed, (1977), Technique et Documentation

Références bibliographiques

[19]: C.S. G.Phillips, R. J. P.Williams, V.Hérault. Chimie minérale, Tome II, Métaux. Paris, (1971).

[20]: P.Chappuis. Techniques d'analyse des oligoéléments chez l'homme, Tech et Doc, Lavoisier, (1995) 121.

[21]: F. Casali, V. Burgat et F. Guerre, Le diméthylsulfoxyde .(DMSO) principales propriétés et usages autorisés propriétés et usages autorisés, Tome 150, Volume 3, Année 1999.