

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

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

Effet du diluant sur l'extraction du cobalt (II) en milieu chlorure par l'acide caprique

Présentée par :

DJATTA Kheira

Devant le jury composé de :

Président :M^{me}. ALMI Sana

Encadreur :M^{me} .REHALI Hanane

Examineur :M^{me}.DJEBABRA Sihem

Promotion Juin 2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Après un sincère remerciement a « Dieu » je dédie ce modeste travail à :

A celle que j'ai révélé les premiers mots de ma vie.

A celle qui ne cesse de sacrifier pour mon bien être.

A ma source d'amour et d'affection, au plus chère être au monde : ma Mère.

- L'être le plus cher à mon cœur, mon père.
- A mon oncle Ketfi Moncef sans acception.
- Toute la famille el fetni.
- A mes sœurs et frères.
- Sans oublier mes amis et tous les collègues de mon promotion.
- A mes chers amis.
- A toutes les personnes qui ont contribué de près de

loin à la parution de ce mémoire





Remerciements

*Au terme de ce travail, nous tiens à remercier **Dieu** le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour achever ce travail.*

*Nous **'avons** l'honneur et le plaisir de présenter ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon encadreur **M^{me} REHALI Hanane**, pour sa précieuse aide, ces orientations et le temps qu'elle m'a accordé pour mon encadrement.*

*Je remercie également les membres de jury **M^{me} ALMI Sana, M^{me} DJEBABRA Sihem et M^{me} ADJEL Fatima** pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce mémoire, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect, pour leurs participations et leurs évaluations de mon travail*

Je remercie profondément tous les enseignants qui m'ont encouragé et soutenu pendant mon cursus.

*Tous les responsables de notre laboratoire (**M^{me}.NAILI**) et le personnel pour leurs entières disponibilités et coopérations lors de la réalisation de ce modeste travail.*

Je remercie également tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation de mon mémoire.



*Merci par **DJATTA Kheira***



Sommaire



2017

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 2

CHAPITRE I

Rappel Biobibliographie Sur L'extraction Liquide-Liquide Et

Méthode D'analyse

I.1.RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	5
I.1.1. Introduction	5
I.1.2.Définitions et principe de base de l'extraction liquide –liquide	5
I.1.2.1.Définitions	5
I. 1.2. 2. Principe de base de l'extraction liquide –liquide	6
I.1.3. Les facteurs influençant le procédé de l'extraction	8
I.1.4. Thermodynamique de l'extraction liquide – liquide	9
I.1.5. Les grandeurs pratiques caractérisant l'extraction d'un soluté	9
I.1.5.1. Coefficient de distribution ou partage (D)	9
I.1.5.2. Efficacité ou rendement d'extraction	10
I.1.5.3. Facteur de séparation	10
I. 1.5.4. Constante de dimérisation	11

I.1.6. Classification des systèmes d'extraction	12
I.1.6.1. Extraction physique	12
I.1.6.2. Extraction par réaction chimique	13
I.1.6.2.1. Extraction par échange de cations	13
I.1.6.2.2. Extraction par chélation	15
I.1.6.2.3. Extraction par solvatation	15
I.1.6.2.4. Extraction par échange d'anions	16
I.1.7. Effet de la force ionique	16
I.1.8. Critères de choix de l'extractant	17
I.1.9. Les solvants et effets de solvant	18
I.1.10. Les avantages et les inconvénients de l'extraction liquide-liquide	22
I.1.10.1. Les avantages	22
I.1.10.2. Les inconvénients	22
I.1.11. Problèmes avec les extractions liquides- liquides	23
I.1.11.1. Champs industriel	23
I.1.11.2. Champs laboratoire	23
I.1.12. Domaines d'application	24
I.1.12.1. Applications en domaine de l'hydrométallurgie	24
I.1.12.2. Applications en chimie organique	25
I.2. METHODES D'ANALYSE DU COMPLEXE	25
I.2.1. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible	26

I.2.2. Spectroscopie de L’Infrarouge 27

CHAPITRE II

Effet du diluant sur l’extraction du cobalt(II) par l’acide caprique en milieu chlorure

II. 1.INTRODUCTION 30

II. 2.PRODUITS ET APPAREILLAGES UTILISEES..... 30

II. 2.1.Produits Utilisées 30

II. 2.1.1.Chlorure de cobalt 31

II. 2.1.2.L'acide caprique 33

II. 2.1.3.Chlorure de sodium 34

II. 2.1.4.Caractéristiques des solvants utilisés 34

II .2.1.4.1.Caractéristiques du toluène 34

II. 2.1.4.2.Caractéristiques du chloroforme 35

II .2.1.4.3.Caractéristiques du l’octan-1-ol 37

II .2.1.5.Lavage des solvants 38

II .2.2.Techniques et appareillages utilisés 38

II .2.3.préparation des solutions 40

II .2.4.Mode opératoire d’extraction 42

II. 3. DISCUSSION DES RESULTATS 43

II.3.1.Extraction du cobalt (II) par l'acide caprique dans le chloroforme..... 44

II. 3.1.1. Effet de pH 44

II. 3. 1. 2. Effet de la concentration de l'extractant 45

II. 3.2. Extraction du cobalt (II) par l'acide caprique dans le toluène 46

II. 3.2.1. Effet de pH	46
II. 3.2.2. Effet de la concentration de l'extractant	47
II.3.3. Extraction du cobalt (II) par l'acide caprique dans l'octan-1-ol	48
II. 3.3.1. Effet de pH	48
II. 3.3.2. Effet de la concentration de l'extractant	49
II. 3.4. Effet de diluant	50
II. 3.5. Caractérisation du complexe	52
II. 3.5.1. Spectrophotométrie UV Visible	52
II. 3.5.2. Spectrophotométrie infrarouge	54
CONCLUSION GENERALE	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	

Liste Des Figures

2017

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure	Titre	Page
Figure. I.1	Présentation d'une extraction liquide-liquide.	07
Figure I. 2	Paramètres influençant le procédé d'extraction.	08
Figure I. 3	Structure dimérique du RCO ₂ H.	11
Figure I. 4	Le spectre électromagnétique.	26
Figure I. 5	Schéma illustrant la loi de Beer Lambert.	27
Figure I. 6	Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimique.	28

CHAPITRE II

Figure	Titre	Page
Figure II. 1	Chlorure de cobalt hexahydraté.	31
Figure II. 2	Formule semi-développée d'acide caprique.	33
Figure II. 3	Spectroscopie électronique type Perkin Elmer Lamda 25 L600000B.	39
Figure II. 4	Spectroscopie de L'Infrarouge type FTIR-8400S.	39
Figure II. 5	Centrifuge type Nahita 2698.	39
Figure II. 6	HANNA HI 2210 pH-Mètre.	40
Figure II. 7	Une balance électronique Nahita 134/300.	40
Figure II. 8	Les solutions préparées.	42

Figure II. 9	Montage de l'extraction liquide- liquide.	43
Figure II.10	Effet du pH sur la distribution du cobalt(II) par l'acide caprique en milieu chlorure $\mu=1$ dans le chloroforme.	45
Figure II. 11	Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du cobalt(II) en milieu chlorure $\mu=1$ dans le chloroforme.	46
Figure II. 12	Effet du pH sur la distribution du cobalt(II) par l'acide caprique en milieu chlorure $\mu=1$ dans le toluène.	47
Figure II. 13	Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du cobalt(II) en milieu chlorure $\mu=1$ dans le toluène.	48
Figure II. 14	Effet du pH sur la distribution du cobalt(II) par l'acide caprique en milieu chlorure $\mu=1$ dans l'octan-1-ol.	49
Figure II. 15	Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du cobalt(II) en milieu chlorure $\mu=1$ dans le l'octan-1-ol.	50
Figure II. 16	Extraction de Co^{2+} en milieu chlorure par l'acide caprique 8.10^{-2} M dans différents diluants.	51
Figure II. 17	Spectre visible de complexe aux cours de l'extraction de Co^{2+} par l'acide caprique dans différents solvants.	53
Figure II.18	Structure possible d'un complexe de cation métallique (Co^{2+}) avec l'acide caprique $\text{CoL}_2(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans les solvants chloroforme et toluène .	53
Figure II.19	Structure possible d'un complexe de cation métallique (Co^{2+}) avec l'acide caprique $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans l'octan- 1-ol.	54
Figure II.20	Spectre IR de complexe Co^{2+} par l'acide caprique dans le toluène.	55
Figure II.21	Spectre IR de complexe Co^{2+} par l'acide caprique dans chloroforme.	56
Figure II.22	Spectre IR de complexe Co^{2+} par l'acide caprique dans l'octan -1-ol.	56

Liste Des Tableaux

2017

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau	Titre	page
Tableau I. 1	Structure chimique et caractéristiques de certains solvants.	20
Tableau I. 2	Avantages et inconvénients de quelques solvants d'extraction.	21

CHAPITRE II

Tableau	Titre	page
Tableau II. 1	Les produits utilisés.	30
Tableau II. 2	Propriétés du chlorure de cobalt(II).	32
Tableau II. 3	Les principales propriétés physico-chimiques de l'acide caprique.	33
Tableau II. 4	Identification et paramètres physico-chimiques toluène.	34
Tableau II. 5	Les propriétés physico-chimiques de chloroforme.	35
Tableau II. 6	Propriétés physico-chimiques d'octan-1-ol.	37
Tableau II. 7	Les concentrations de solution organique.	41
Tableau II. 8	Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cobalt (II) par l'acide caprique, $\log K_{ex}$, dans différents diluants.	51
Tableau II.9	Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cobalt(II).	53
Tableau II.10	Les bandes d'absorption caractéristiques pour le complexe cobalt caprate pour différents solvants.	55

Introduction Générale



2017

Introduction Générale

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.

L'extraction liquide-liquide permet des applications industrielles importantes, telle que la purification des solutions concentrées.

Le système d'extraction liquide-liquide est l'une des techniques efficaces utilisées pour la séparation des cations métalliques à partir de solutions aqueuses [1, 2].

Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

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].

Les acides carboxyliques ont été largement utilisés comme extractants dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification d'un certain nombre de métaux. Parmi ces derniers, l'acide caprique (décanoïque) a été largement utilisé et son pouvoir extractif a été établi [4].

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'extraction liquide-liquide et plus particulièrement l'effet du diluant sur l'extraction de cobalt(II) en milieu chlorure par l'acide caprique.

Le travail réalisé ou l'introduction se divise en deux chapitres dont le premier chapitre, concerne un rappel bibliographique sur l'extraction liquide- liquide et méthode d'analyse.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du cobalt(II) en milieu chlorure avec l'acide caprique dans les solvants non polaire (chloroforme, toluène) et solvant polaire (l'octan-1-ol).

Enfin ; nous terminons ce présent travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Le but de ce travail

- ➡ L'étude de l'effet du diluant polaire et non polaire sur l'extraction liquide-liquide du cobalt (II) en milieu chlorure par l'acide caprique.
- ➡ Déterminer les principaux paramètres d'extraction de ce métal ; La détermination et l'amélioration de ces paramètres se feront par la variation du pH, de la concentration de l'extractant, ainsi que la variation de la nature du diluant.
- ➡ Rechercher un diluant appelé aussi solvant le plus efficace que réaliser notre extraction.

Chapitre I

Rappel Bibliographique Sur L'extraction Liquide-Liquide Et Méthode D'analyse



2017

I.1.RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.1.1. Introduction

L'extraction liquide liquide repose sur le transfert de solutés entre deux phases liquides non totalement miscibles entre elles. L'extraction d'un soluté **A** à partir d'un mélange initial de **A** et de **B** nécessite l'introduction d'un solvant **S** qui extrait préférentiellement le constituant **A** de la solution considérée. Après contact et séparation on obtient deux phases **l'extrait**, phase riche en solvant chargé en soluté **A** transféré et **le raffinat**, solution de départ épuisée en soluté **A**. du point de vue des conditions d'emploi, l'extraction liquide liquide fonctionne aisément à la pression atmosphérique et le plus souvent à la température ambiante (à l'exception d'opération entre métaux et sels métalliques fondus qui sont encore assez peu pratique) [38].

Donc Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur la distribution d'une espèce métallique **M** (soluté) entre les deux phases aqueuse et organique non miscibles.

I.1.2.Définitions et principe de base de l'extraction liquide –liquide

I.1.2.1.Définitions

➤ Procédé d'extraction

L'extraction liquide liquide ou extraction par solvant est une technique de séparation qui permet de réaliser le transfert d'un ou plusieurs solutés initialement contenus dans une phase aqueuse liquide vers une phase organique non miscible. La phase organique est généralement constituée par un extractant dissous dans un solvant.

➤ Désextraction

Opération consistant à faire ressortir le ou les solutés de l'extrait. Le plus souvent, il s'agit d'un transfert vers une 3^{ème} phase de même nature que la phase d'alimentation, sans pour autant lui être identique.

➤ L'extractant

L'extractant est un composé possédant le pouvoir de former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique [37].

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide - liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques.

➤ **Solvant (diluant)**

C'est un composé organique capable de donner des combinaisons avec le soluté métallique transféré dans la phase organique [37].

Il présente des propriétés physico-chimiques lui permettant de former une phase organique continue, non miscible à la phase aqueuse.

Le diluant stabilise les propriétés physico-chimiques de la phase organique, diminue la viscosité de l'extractant, minimise et stabilise la formation d'émulsions .Le diluant peut aussi changer la nature chimique de l'extractant. 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.

I. 1.2. 2. Principe de base de l'extraction liquide –liquide [5].

Les extractions par solvant ont fait l'objet de nombreuses études dont la majorité a porté sur les équilibres de réactions chimiques entre les espèces en solution. Le soluté à extraire est transféré d'une phase dans l'autre jusqu'à ce que s'établisse l'état d'équilibre thermodynamique.

L'application, au système d'extraction, de la règle des phases de Gibbs conduit à la relation :

$$\frac{\overline{a}^{éq}}{a^{éq}} = p = Cts. \tag{I.1}$$

Où $a^{éq}$ et $\overline{a}^{éq}$ sont les activités du soluté à l'équilibre de l'extraction, respectivement dans les phases aqueuse et organique. **P** est appelée constante de partage.

Dans l'hypothèse de solutions idéales, cette relation devient :

$$\frac{\overline{c}^{éq}}{c^{éq}} = D = Cts.$$

Où $c^{éq}$, $\overline{c^{éq}}$ représentent maintenant les concentrations dans les mêmes conditions que précédemment. D est appelé coefficient de distribution.

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec la solution aqueuse dans des appareils destinés à mélanger les deux phases « ampoules, colonnes, mélangeurs ... ». La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifugation (Figure. I. 1).

Le transfert du soluté d'une phase dans l'autre, menant à l'équilibre thermodynamique entre ces deux phases s'effectue selon deux processus distincts : l'un est un processus physique de diffusion des espèces dans les deux phases et l'autre un processus chimique de réaction(s) entre ces espèces [5]. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentrations en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

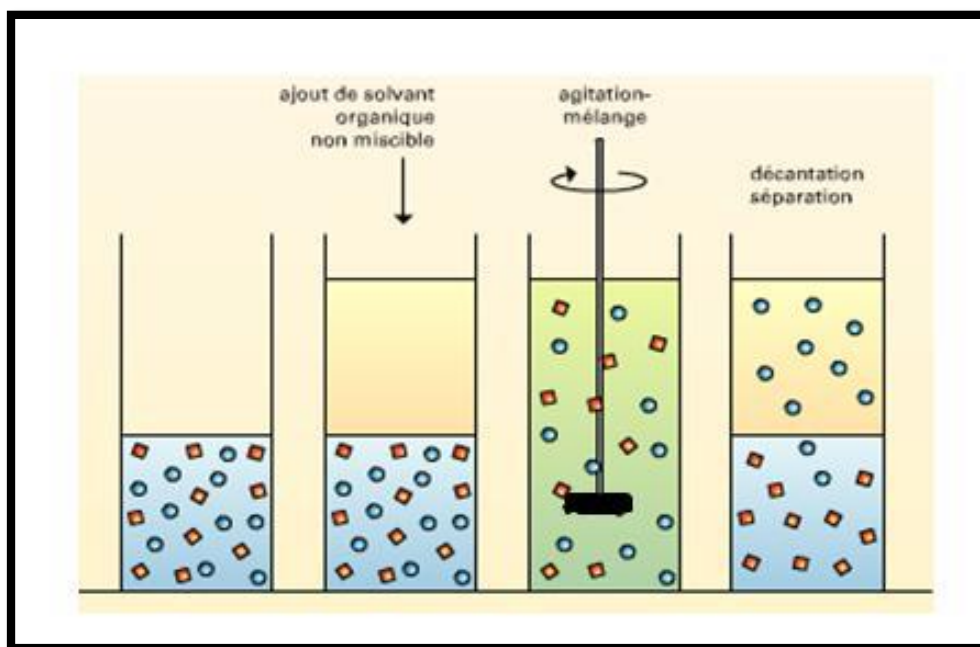


Figure .I. 1: Présentation d'une extraction liquide-liquide.

I.1.3. Les facteurs influençant le procédé de l'extraction

Les modalités de mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide sont choisies en fonction de nombreux paramètres [6].

Plusieurs paramètres ont une influence directe sur la qualité de l'extrait et sur l'efficacité du procédé. La figure I .2 est une représentation schématique de l'ensemble des facteurs qui doivent être pris en considération dans le développement d'une méthode d'extraction [7].

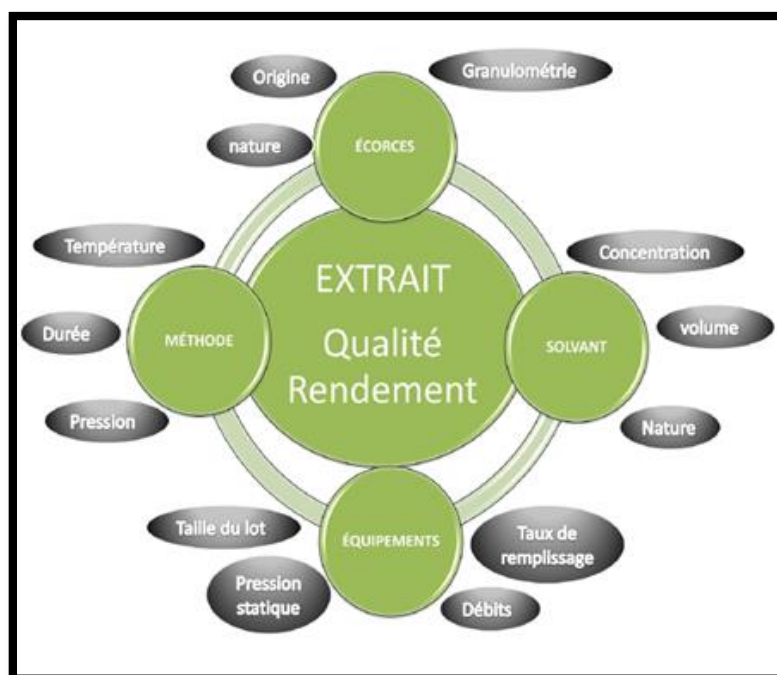


Figure .I.2: Paramètres influençant le procédé d'extraction.

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.
- Influence du solvant (polaire ou non, dissociant ou non.....) [8].

De nombreux autres paramètres influent sur l'extraction :

- Temps de contact entre les phases.
- Température du milieu.

I.1.4. Thermodynamique de l'extraction liquide -liquide

L'extraction d'un ion inorganique se fait soit :

- En formant des complexes de chélation avec des ligands organiques.
- En formant des complexes d'association ionique.

Quand l'analyte est un ion inorganique, on doit s'arranger pour modifier l'espèce dans laquelle il se trouve pour pouvoir l'extraire facilement par la phase organique [9].

La mesure qui s'impose consiste à neutraliser la charge pour former une espèce neutre :



L est le ligand complexant un ion M^{n+} pour donner un complexe neutre ML_n .

I.1.5. Les grandeurs pratiques caractérisant l'extraction d'un soluté

I.1.5.1. Coefficient de distribution ou partage (D)

Le coefficient de distribution noté **E** ou **D**. Il est défini comme le rapport de concentrations du métal dans la phase organique et dans la phase aqueuse:

$$E = D = \frac{C_{M(aq)}}{C_{M(org)}} \quad D = \frac{(m_i - m_f)}{m_f} \cdot \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \quad (I.3)$$

Où C_M la concentration de métal, m_i et m_f : les masses initiale et finale du métal dans la phase aqueuse. Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases.

Le coefficient de distribution 'E' dépend de plusieurs facteurs, comme:

- La température.
- Le rapport de volume V_{aq} / V_{org} .
- La concentration de l'extractant.
- Le pH.
- La concentration de métal dans la phase organique, et La concentration de métal dans la phase aqueuse.

I.1.5.2. Efficacité ou rendement d'extraction

La notion la plus utilisée dans le pratique est celle de rendement d'extraction 'R'.

Le rendement **R** d'une extraction est la fraction de métal qui est passée dans un volume (V_{org}) sur la quantité de métal initialement présente dans un volume (V_{aq}) [10].

$$R(\%) = (m_i - m_f) / m_i \cdot 100 \quad (I.4)$$

$$R = \left[100 \cdot C_{M(org)} \cdot V_{(org)} \right] / \left[(C_{M(org)} \cdot V_{(org)}) + (C_{M(aq)} \cdot V_{(aq)}) \right]$$

La relation entre D et R est la suivante :

$$D = R / \left[(100 - R) \cdot V_{aq} / V_{org} \right]$$

Où

$$R = 100 \cdot D / \left[D + (V_{aq} / V_{org}) \right]$$

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_{org} = V_{aq}$) :

$$R(\%) = 100 \cdot \frac{D}{D+1}$$

I.1.5.3. Facteur de séparation

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

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

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 [11].

I. 1.5.4. Constante de dimérisation

Certaines molécules extractantes peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre :



Les acides carboxyliques (RCO₂H) comme exemple, peuvent subir une dimérisation par formation de liaisons hydrogène.

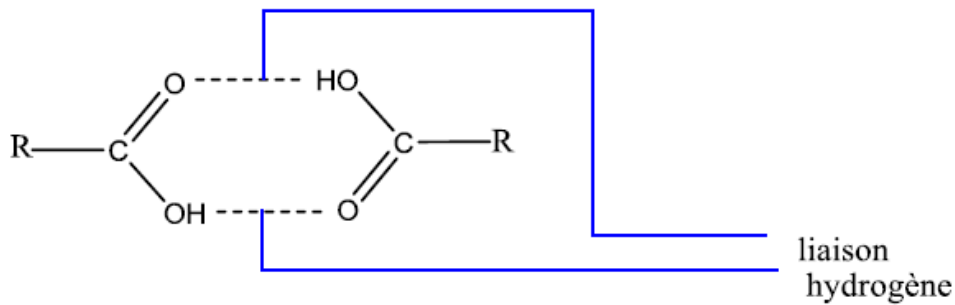


Figure I.3 : Structure dimérique du RCO₂H .

En effet, s'il y a par exemple formation de dimères (HL)₂, caractérisée par la constante d'équilibre(dans le solvant organique):

$$K_2 = \frac{[(HL)_2]}{[HL]^2} \tag{I.7}$$

Où le rapport de distribution d, est une forme alternative du coefficient de distribution exprimé par:

$$d = \frac{([HL]_{monomère} + [HL]_{dimère})}{[HL]}$$

Ou :

$$d = \frac{[HL] + 2[(HL)_2]}{[HL]} \tag{I.8}$$

La substitution de K_d et K_2 dans l'expression (I.8) donne:

$$d = K_d (1 + 2K_2K_d [HL])$$

Avec :

$$K_d = \frac{[HL]}{[HL]}$$

K_d : représente la constante de distribution de la molécule HL [12].

I.1.6. Classification des systèmes d'extraction

En appliquant principalement la théorie des solutions (loi d'action de masse, constante d'équilibre et pH en solution), aux liaisons chimiques, aux divers facteurs structuraux et aux forces intermoléculaires, on explique les mécanismes mis en jeu lors de l'extraction liquide liquide des acides carboxyliques par solvant.

I.1.6.1. Extraction physique

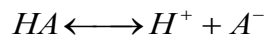
Le mécanisme d'extraction physique (interactions soumises aux forces de Van Der Waals) résulte de la différence de solubilité du soluté entre la phase aqueuse et la phase organique. Elle ne dépend pas de la concentration en extractant .

La plupart des acides existent dans la phase organique en tant que dimères à cause des fortes liaisons hydrogène entre leurs molécules, surtout dans un diluant non polaire.

D'autre part, dans la phase aqueuse les acides sont présents sous la forme de monomères, les liaisons hydrogènes s'établissent préférentiellement avec les molécules de l'eau [13].

On peut décrire le transfert d'un acide mono carboxylique de la phase organique vers la phase aqueuse par les équations :

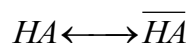
La dissociation de l'acide en phase aqueuse :



Avec une constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$$

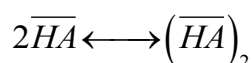
Les molécules non dissociées dans la phase aqueuse vont se dissoudre dans la phase organique :



Avec une constante d'extraction du monomère :

$$K_M = \frac{[\overline{HA}]}{[HA]}$$

La formation des dimères de l'acide dans la phase organique :



Avec une constante de dimérisation :

$$K_D = \frac{[(\overline{HA})_2]}{[\overline{HA}]^2}$$

I.1.6.2. Extraction par réaction chimique

On peut caractériser un système d'extraction d'après son mode de fonctionnement (simple distribution physique, distribution par solvatation, chélation, formation de composés, échange ionique etc...) .Ou d'après la nature de l'extractant (solvant inerte, extractant de type basique, acide, chélatant, ionique ou neutre) [14].

On distingue conventionnellement quatre modes d'extraction par réaction :

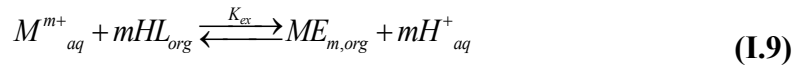
1. Extraction par échange de cations.
2. Extraction de cations métallique par chélation.
3. Extraction de cations métallique par échange d'anions.
4. Extraction de cations métallique par solvatation.

I.1.6.2.1. Extraction par échange de cations

Les extractants impliqués dans ce type d'extraction sont des composés organiques lipophiles ayant un caractère acide (-COOH, -SO₃ H, -NH₃, -SH, PO₃ H₂, -NH₂, ...), ou encor des sels de tels composés.

Les molécules extractantes agissent en neutralisant la charge du cation métallique présent en phase aqueuse par échange d'un ou plusieurs protons.

Le système d'extraction est représenté par l'équilibre suivant :



Avec :

$$K_{ex} = \frac{[ME_m]_{org} \cdot [H^+]_{aq}^m}{[M^{m+}] \cdot [HL]_{org}^m}$$

D'où :

$$\text{Log}D_M = \text{Log}K_{ex} + m\text{Log}[HL]_{org} + mpH$$

Il apparaît dans cette expression que l'augmentation du pH favorise l'extraction du cation métallique. En effet, si la concentration en agent extractant augmente, la courbe d'extraction en fonction du pH sera décalée vers les faibles valeurs de pH, permettant l'extraction des complexes métalliques à partir de milieux plus acides. Les limitations pratiques de ces considérations sont la solubilité de l'agent extractant dans le solvant organique, ainsi que la formation des complexes hydroxylés non extractibles [15].

l'étude des courbes $\text{Log} D = f(\text{pH})$ et $\text{Log} D = f(\text{Log} [HL]_{org})$ nous renseigne sur le nombre de protons échange ,et par conséquent sur la nature du complexe.

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

$$\alpha_{MN} = \frac{E_M}{E_N} = \frac{D_M}{D_N}$$

D'où

$$\text{Log}\alpha_{MN} = \text{Log}(K_M / K_N) + (m - n) \text{Log}[HL]_{org} + (m - n)pH$$

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

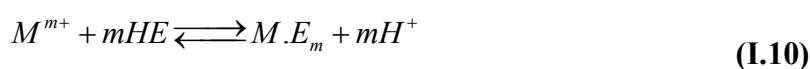
Pour **m = n**, la séparation ne dépend que des constantes d'équilibre d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait. L'extraction sera d'autant mieux réalisée que le pH sera plus élevé quand **m** est différent de n.

I.1.6.2.2. 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 [16].

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



I.1.6.2.3. 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:

$$\text{Log} E = \text{Log} D_m = m \text{Log} [X^-] + e \text{Log} [Ex] + Cte$$

Dont la constante d'extraction est :

$$K_{ex} = \frac{[\overline{Ex}_e MX_m]}{[M^{m+}] \cdot [X^-]^m \cdot [\overline{Ex}]^e}$$

$$Cte = \text{Log} \left(K_{ex} = \frac{[Ex_e MX_m]}{[M^{m+}] \cdot [X^-]^m \cdot [Ex]^e} \right)$$

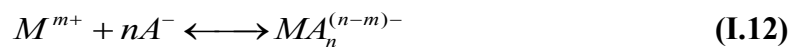
Donc le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$E = D_M = \frac{[Ex_e MX_m]}{[M^{m+}]} = K_{ex} \cdot [X^-]^m \cdot [Ex]^e$$

L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques à l'équilibre en faisant varier un seul paramètre. L'extraction sera plus forte si la concentration en extractant Ex sera élevée.

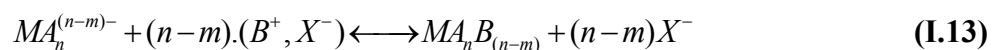
I.1.6.2.4.Extraction par échange d'anions

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 harmonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées [17].

I.1.7. Effet de la force ionique

Il est connu dans littérature que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des ions métalliques .Comme cette concentration est liée à la force ionique du milieu aqueux par la relation ci-dessous [18].

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad (\text{I.14})$$

μ : Etant la force ionique du milieu aqueux.

Z_i : Nombre de charge de l'espèce i .

C_i : Concentration molaire l'espèce i .

La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants

La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés.

I.1.8. Critères de choix de l'extractant

Lors de la séparation par extraction liquide-liquide, il est primordial de déterminer le solvant le plus approprié. Ce choix affectera de façon notable la rentabilité du procédé.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont sélectionné un grand nombre de composés chimiques qui présentent un pouvoir extractant. Souvent ce sont les hydrocarbures d'amines et les composés organophosphorés qui, en raison de leur fort pouvoir extractant peuvent être utilisés seuls ou mélangés avec d'autres composés.

L'extractant doit assurer un compromis entre des caractéristiques physico-chimiques et des aspects technico-économiques :

- ▶ L'extractant doit assurer une bonne sélectivité.
- ▶ Il devra être capable de donner un coefficient de distribution le plus élevé possible, afin qu'il y ait une extraction efficace du soluté.
- ▶ Pour assurer une bonne décantation, il est nécessaire que la différence des masses volumiques entre les deux phases soit supérieure à 10%. Une différence importante favorise la vitesse de décantation.
- ▶ Une tension interfaciale adéquate. En effet, si cette valeur est très élevée elle nuira à la dispersion réciproque des deux phases et diminuera par suite l'aire de contact. Par contre, une valeur de tension inter faciale basse peut conduire à la formation d'une émulsion stable qui gêne la séparation des phases et la décantation devient alors impossible. L'addition d'agent tensioactif peut engendrer des émulsions qui bloquent le transfert du soluté.
- ▶ La viscosité souhaitée doit être assez faible (inférieure à 5mPa.s). Elle a une influence sur la dispersion de la vitesse du transfert de matière entre les phases et peut être abaissée par ajout d'un diluant.

- ▶ L'extractant doit être insoluble ou très peu soluble dans l'eau pour éviter une perte de solvant dans le raffinat et passage d'eau dans l'extrait.
- ▶ Il ne doit être ni corrosif et ni chimiquement très réactif dans les conditions de son utilisation.
- ▶ De même, l'utilisation d'un extractant toxique, volatil et inflammable doit être limitée.
- ▶ L'extractant doit rester chimiquement et thermiquement stable au cours de l'opération, il ne doit ni cristalliser, ni précipiter et son point de congélation doit être assez bas.
- ▶ L'extractant doit avoir un prix compétitif, être stockable et d'un approvisionnement relativement aisé. Toute rupture de stock conduit à une perte financière par arrêt des installations [13].

Pour réaliser de bonnes conditions de séparation, l'extractant devrait donc présenter une combinaison optimale de toutes les propriétés énoncées ci-dessus. En pratique, on ne peut résoudre le problème que si l'on considère seulement les plus importantes de ces propriétés.

I .1.9. Les solvants et effets de solvant

I.1.9.1.Définitions

- a. Un solvant est une substance qui a le pouvoir de former avec d'autres substances une solution homogène. Les solvants sont ainsi utilisés pour extraire (industrie chimique, pétrochimique, pharmaceutique et alimentaire), dissoudre (dégraissage) et suspendre (peintures) des substances généralement insolubles dans l'eau ou pour modifier les propriétés physiques d'un matériau (exp. Diluant).
- b. Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre et de diluer d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. C'est un liquide qui permet, après ajouts des réactifs, d'obtenir une phase liquide homogène.
- c. Le terme solvant organique se réfère aux solvants qui sont des composés organiques qui contiennent des atomes de carbone [19].

I.1.9.2. Le choix du solvant

Le choix du solvant répond alors à trois critères :

- ✓ l'espèce à extraire doit y être très soluble (plus soluble dans ce solvant extracteur que dans l'eau).
- ✓ le solvant extracteur et l'eau ne sont pas miscibles (ils forment 2 phases)
- ✓ Le solvant extracteur ne doit pas réagir chimiquement avec l'espèce à extraire.

Avant d'utiliser un solvant, il faut étudier son étiquette pour prendre les précautions nécessaires et le manipuler en toute sécurité.

Il existe deux grandes classes de solvants :

1. **Les solvants aprotiques** : Dans ces solvants tous les hydrogènes sont liés à des atomes de carbones C.
2. **Les solvants protiques** : Dans ces solvants certains atomes d'hydrogène sont liés à un hétéroatome tel que O, N.

Les espèces chimiques protiques sont très solubles dans les solvants protiques (**exp** : éthanol dans l'eau).

Les espèces chimiques polaires ou fortement polarisables sont très solubles dans les solvants polaires. (**exp**: HCl dans l'eau). Au contraire, les espèces apolaires et/ou peu polarisables sont peu solubles dans les solvants apolaire.

Les espèces chimiques apolaires se dissolvent bien dans les solvants apolaires (**exp** : le diiode I_2 dans le cyclohexane).

I.1.9.3. Propriétés physico-chimiques

Les solvants sont souvent des liquides transparents avec une odeur caractéristique. Certains solvants organiques se dissolvent dans l'eau. D'autres ne se mélangent pas, mais plutôt qu'ils forment une couche séparée avec une limite visible entre eux.

Habituellement, certains solvants ont une température de fusion faible et s'évaporent facilement et faire bouillir à basse température, tandis que d'autres s'évaporent plus lentement et faire bouillir à des températures élevées. La plupart des solvants organiques ont une densité inférieure à celle de l'eau, tandis que quelques-uns sont plus denses que l'eau. A l'exception des solvants halogénés, la plupart des solvants sont plus légers que l'eau [19].

Tableau I.1: Structure chimique et caractéristiques de certains solvants.

Solvant	Formule chimique	Température d'ébullition	Constante Diélectrique	Masse molaire
Solvant aprotiques apolaires				
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	80.75 °C	1.9	0.7786 g.ml ⁻¹
Hexane	CH ₃ -CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃	69 °C	2.0	0.655 g.ml ⁻¹
Benzene	C ₆ H ₆	80°C	2.3	0.879 g.ml ⁻¹
Toluene	C ₆ H ₅ - CH ₃	111°C	2.4	0.867g.ml ⁻¹
Ether diéthylique	CH ₃ -CH ₂ -O- CH ₂ - CH ₃	35°C	4.3	0.713 g.ml ⁻¹
Dichloromethane (DCM)	CH ₂ Cl ₂	40°C	9.1	1.326 g.ml ⁻¹
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	CH ₃ -S(=O)- CH ₃	189°C	47	1.092 g.ml ⁻¹
Chloroforme	CHCl ₃	61°C	4.8	1.498 g.ml ⁻¹
Acetone	CH ₃ -C(=O)-CH ₃	56°C	21	0.786 g.ml ⁻¹
Solvant aprotiques polaires				
1,4 Dioxane	/- CH ₂ - CH ₂ -O- CH ₂ - CH ₂ -O- /	101°C	2.3	1.033g.ml ⁻¹
Solvant portiques polaires				
Eau	H-O-H	100°C	80	1.000g.ml ⁻¹
Ethanol	CH ₃ - CH ₂ -OH	7°C	24	0.789g.ml ⁻¹
Acide formique	H-C(=O)OH	101°C	58	1.21g.ml ⁻¹
Propanol	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ -OH	97 °C	20	0.803g.ml ⁻¹
Isopropanol	CH ₃ - CH (OH) - CH ₃	82 °C	18	0.785g.ml ⁻¹

n-Butane	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ -OH	118°C	18	0.810g.ml ⁻¹
Acide acétique	CH ₃ -C(=O)OH	118°C	6.2	1.049g.ml ⁻¹

I.1.9.4. Toxicité des solvants

Aucun solvant n'est inoffensif. Ils ont tous des effets sur la santé, variables selon les produits et la nature de l'exposition professionnelle, qui peuvent être locaux (picotements: sensations de piqûres, irritations) ou généraux (ou encore systémiques: vertiges, états ébrieux, intoxications aiguës, coma...). Ces produits s'avèrent souvent dangereux pour l'environnement et la santé humaine. Les solvants peuvent pénétrer dans l'organisme de trois manières: voie respiratoire (grâce à leur volatilité), voie cutanée (quel que soit l'état de la peau), voie digestive (absorption accidentelle). Ils sont alors soit éliminés sous forme inchangée dans l'air expiré, soit fixés dans les tissus, soit métabolisés par le foie puis éliminés dans les selles, les urines et l'air expiré. Le foie a notamment pour rôle de transformer les substances étrangères telles que les solvants, en produits éliminables. Certaines étapes de cette transformation peuvent aboutir à des dérivés hautement toxiques. Les solvants peuvent provoquer des maladies de la peau, des lésions chroniques du cerveau et le cancer [19].

Tableau .I. 2: Avantages et inconvénients de quelques solvants d'extraction.

Solvants	Avantages	Inconvénients	Densité
Cyclohexane	Peu toxique	Facilement inflammable	0.78
Dichloro-1,2-éthane	Peu inflammable	Modérément toxique, vapeurs irritantes	1.26
Dichlorométhane	Facile à éliminer	Forme des émulsions, nocif	1.34
Ether éthylique	Facile à éliminer	Très inflammable	0.71
Hexane	Facile à éliminer	Très inflammable	0.66
Pentane	Facile à éliminer	Très inflammable	0.63
Toluène	Peu toxique	Inflammable	0.87
Trichloréthylène	Peu inflammable	Modérément toxique	1.46

I.1.9.5. Utilisations

Un solvant organique désigne tout composé organique utilisé seul ou en association avec d'autres agents, sans subir de modification chimique, pour dissoudre des matières premières, des produits ou des déchets, ou utilisé comme agent d'extraction (extraction des principes actifs à base de plantes) et de séparation analytique ou préparative [19].

I.1.10. Les avantages et les inconvénients de l'extraction liquide-liquide

I. 1.10.1. Les avantages

- **Grande capacité** de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple Séparation paraffiniques/aromatique 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 production de pyridine anhydre.
- **Des produits thermosensibles** peuvent être traités à température ambiante ou modérée (exemple, production de vitamines).
- **Cas de produits lourds et très dilués**, et en particulier pour des solutions aqueuse ; dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple d'élimination du phénol dans des effluents aqueux [20].

I.1.10.2. Les inconvénients

L'extraction liquide-liquide est l'une des opérations les plus pratiquées dans un laboratoire de chimie organique. Elle consiste à transférer un composé d'une phase aqueuse à une phase organique ou inversement, en utilisant pour cela deux solvants (l'un aqueux et l'autre organique), non miscibles, mis en contact intime.

En pratique, cette extraction est une étape de préparation d'échantillons très utilisée présentant de multiples inconvénients lorsqu'elle est pratiquée avec une ampoule à décanter:

- Multiplication des étapes d'extraction pour obtenir un rendement optimum.
- Utilisation d'importants volumes de solvants organiques dont les coûts de recyclage deviennent de plus en plus chers.

- Traces d'éluant dans le raffinat qui nécessite un traitement supplémentaire de l'échantillon avant l'étape d'évaporation.
- Difficulté d'émulsion qui ne permet pas la récupération de 100% de l'extrait.
- nécessité de grands volumes de solvants.
- Le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau.
- Difficile à automatiser [19].

I.1. 11.Problèmes avec les extractions liquides- liquides

I.1.11.1. Champs industriel

L'application industrielle de l'extraction liquide-liquide passe par l'exploitation de connaissances relevant de domaines traditionnels et divers du Génie chimique (thermodynamique et cinétique de l'échange de matière, hydrodynamique, résistance et corrosion des matériaux sous contrainte), mais aussi de domaines nouveaux dont elle a suscité le développement, tels que la chimie des solvants et des solutions, l'hydrodynamique et la coalescence des émulsions et des dispersions diphasiques, la physico-chimie des interfaces et des systèmes micellaires, la modélisation moléculaire, etc. De façon pragmatique, il convient d'apporter une solution aux problèmes concernant :

- le choix d'un système industriel de phases fondé sur des données physico-chimiques ;
- la sélection et la définition d'un diagramme de procédé.
- le choix et le calcul d'un appareillage.
- l'insertion de cet appareillage dans des unités industrielles d'extraction liquide-liquide et ses aspects particuliers :
 - conduite et instrumentation.
 - choix des matériaux de construction.
 - compatibilité avec l'environnement [21].

I.1.11.2. Champs laboratoire

Les problèmes rencontrés :

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

Solutions:

- ✓ Pour éviter ses problèmes il nous faut donc de travailler avec faibles concentrations et de maintenir des conditions idéales de pH...etc [22].
- ✗ Formation d'une émulsion

Solutions:

- ✓ Patienter
- ✓ Ajouter du sel (NaCl)
- ✓ Filtrer
- ✓ Centrifuger
- ✓ Ajouter quelques gouttes de solvant polaire (MeOH, EtOH, acétone)
- ✗ Produits d'interface.

Solutions:

- ✓ Les prélever dans la phase organique (extraction).
- ✓ Les éliminer dans la phase aqueuse (lavage).

I.1.12. Domaines d'application

L'extraction liquide-liquide, connue aussi sous le terme d'extraction par solvant, est parmi les procédés physico-chimiques, qui ont connu un développement assez constant, comparativement à d'autres méthodes de séparation.

I.1.12.1. Applications en domaine de l'hydrométallurgie

Aujourd'hui, elle connaît un nouvel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie, consécutif à la hausse des coûts des matières premières et est au souci permanent de la protection de l'environnement (recyclage ou récupération des métaux dans des solutions aqueuses tels que le chrome à partir de déchets, ou d'acides à partir de bains usés de traitement de surface, ...) puis a été généralisée [23] :

- ➡ La séparation de composés ayant des températures d'ébullition voisines, d'azéotropes, de produits thermosensibles et de composés ayant un faible coefficient de volatilité relative .
- ➡ La concentration ou la purification de solutions diluées.
- ➡ La concentration et la purification de solutions diluées, opérations souvent plus économiques que la distillation (cas des solutions diluées de sels métalliques tels que le cuivre, cobalt et le nickel).

- L'obtention de produits de haute pureté comme les sels d'uranium de qualité nucléaire ou les sels de terres rares pour l'électronique et l'optique.
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (obtention des antibiotiques).
- Production des radionucléides; un grand nombre parmi ces derniers utilisés en agriculture, médecine et dans le domaine de la recherche scientifique sont obtenus par extraction liquide-liquide.

I.1.12.2. Applications en chimie organique

En chimie organique, l'extraction liquide-liquide a trouvé des applications nombreuses et importantes, tant du point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries agroalimentaires et pharmaceutiques, récupération de polluants dans les effluents) [21] :

- ▶ Séparation des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques (plus de 100 unités industrielles).
- ▶ Raffinage des huiles de graissage.
- ▶ Séparation de l'acide acétique des acides obtenus par oxydation catalytique de coupes pétrolières.
- ▶ Séparation des isomères du xylène.
- ▶ Récupération des antibiotiques dans les liqueurs de fermentation.
- ▶ Production de vitamines.
- ▶ Traitement d'effluents : récupération de phénol ou de colorants azoïques par exemple.

I.2. METHODES D'ANALYSE DU COMPLEXE

Aujourd'hui, l'analyse qualitative organique est de moins en moins utilisée car en plus de nécessiter d'autres espèces chimiques, elle est destructive. Grâce aux progrès scientifiques et techniques, on observe un essor de la spectroscopie qui permet d'obtenir beaucoup plus d'informations qu'une simple reconnaissance de fonction chimique, avec des quantités de produits moindres. Tous les domaines de longueur d'onde de rayonnement électromagnétique ont une application.

Quelle que soit la méthode spectroscopique utilisée, de l'énergie est apportée à la molécule par une onde électromagnétique. Des vibrations de liaisons (IR), des excitations électroniques (UV), ou des modifications internes du noyau (RMN) sont provoquées en fonction de la quantité d'énergie absorbée par la molécule [26].

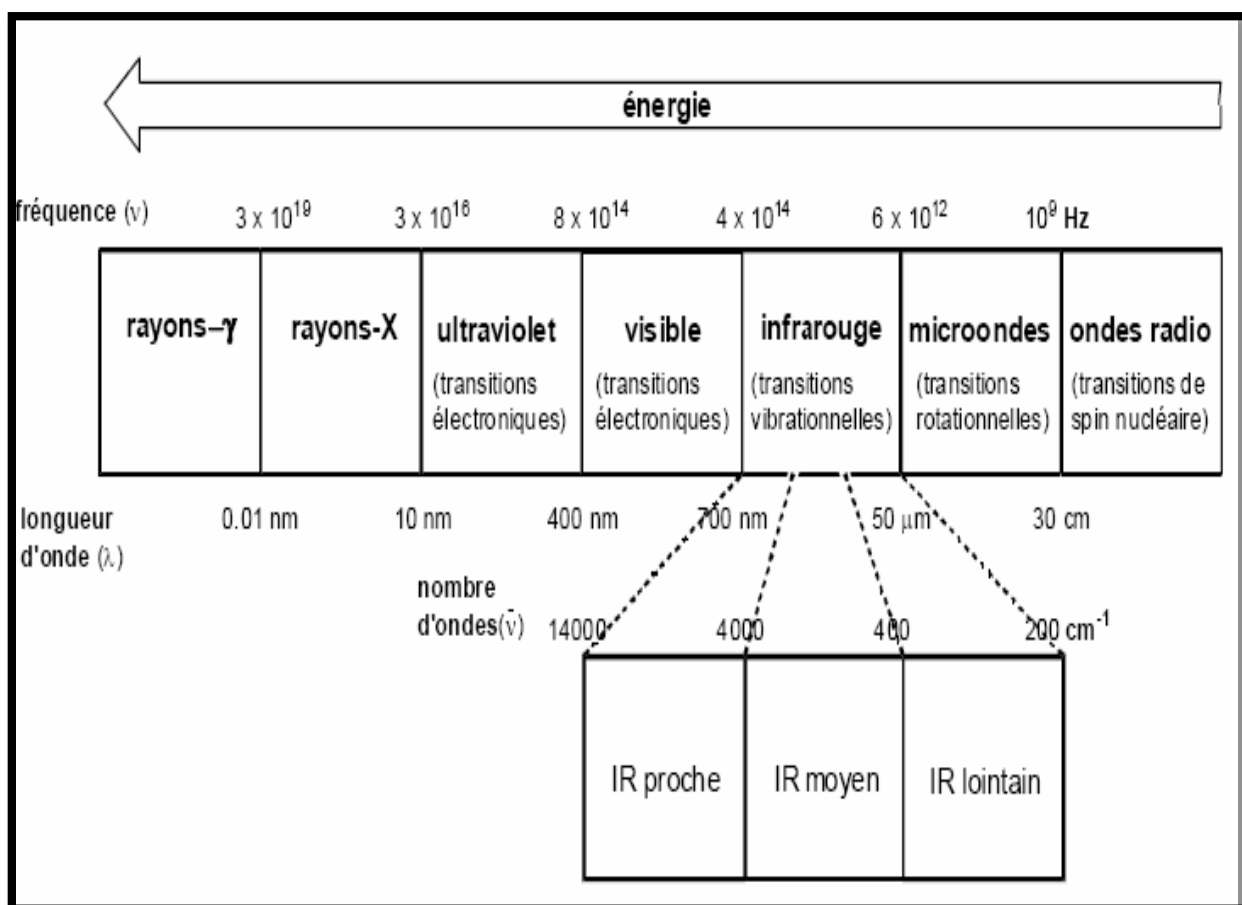


Figure .I.4 : Le spectre électromagnétique.

I.2.1. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible

La détermination du coefficient de partage des ligands est faite par mesure de l'absorption de ces composés, en solution dans une phase aqueuse ou organique, dans le domaine ultraviolet.

Cette technique de mesure est bien adaptée à nos composés dans la mesure où ceux-ci possèdent des liaisons insaturées, présentant des pics d'absorption en général exploitables.

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A d'un rayonnement monochromatique est directement proportionnelle à la longueur du trajet d'absorption λ dans le milieu et à la concentration C de l'espèce absorbante :

$$\text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \varepsilon \cdot \lambda \cdot c \quad (\text{I.15})$$

Où le coefficient d'extinction molaire ϵ est exprimé en $L.cm^{-1}.mol^{-1}$, la concentration molaire C en $mol.L^{-1}$ et λ en cm [24].

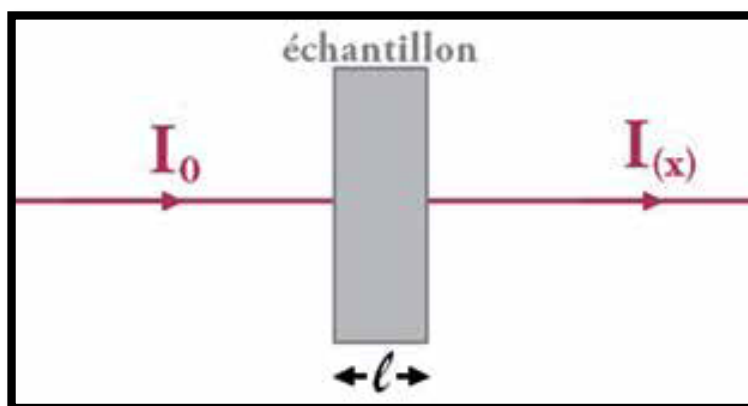


Figure I. 5 : Schéma illustrant la loi de Beer Lambert.

I.2.2. Spectroscopie de L'Infrarouge

a. Le rayonnement infrarouge :

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel.

Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de $0,8 \mu m$ à $1000 \mu m$. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ($0,8$ à $2,5 \mu m$ soit $12500-4000 cm^{-1}$), le moyen infrarouge ($2,5$ à $25 \mu m$ soit $4000-400 cm^{-1}$) et le lointain infrarouge (25 à $1000 \mu m$ soit $400-10 cm^{-1}$) [25].

b. Principe de la spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité.

L'Infrarouge permet une analyse :

- **fonctionnelle**

La position des bandes d'absorption des fonctions est relativement fixe car la constante de raideur d'une liaison est peu modifiée par son environnement

• **structurale**

Le spectre infrarouge permet de visualiser des distinctions entre les isomères de position (cis ou trans) ou encore entre des isomères optiques. Pour les minéraux, le spectre peut permettre de retrouver le système cristallin du composé.

• **qualitative**

A la vue d'un spectre infrarouge, on peut déterminer la composition d'un matériau par comparaison avec des spectres de référence contenus dans des bibliothèques de spectres.

• **quantitative**

La spectrométrie du moyen infrarouge est également une méthode d'analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert [26].

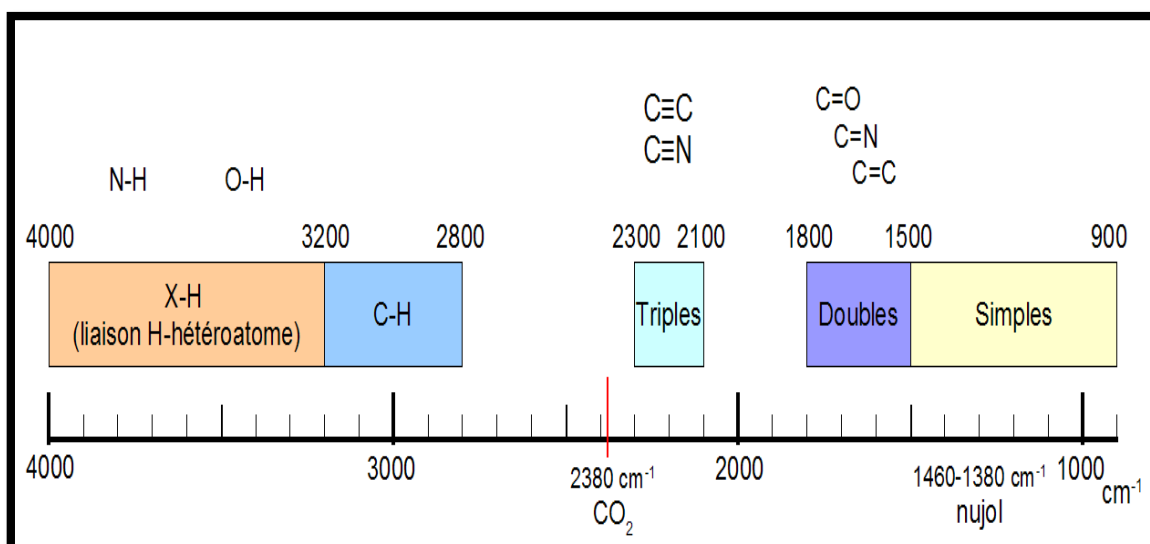


Figure. I.6 : Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimique.

Chapitre II

Effet du diluant sur l'extraction du cobalt (II) par l'acide caprique en milieu chlorure

2017



II. 1.INTRODUCTION

Dans ce chapitre ; nous avons étudié l'extraction liquide- liquide du cobalt(II) à partir d'un milieu chlorure de force ionique constante ($\mu=1$) par l'acide caprique dans différents solvants (le chloroforme, toluène et l'octan-1-ol). Et décrit l'ensemble des produits chimiques, techniques d'analyse, dispositifs expérimentaux et modes opératoires associés ayant servi à la majorité de nos expérimentations.

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

- Le pH de la phase aqueuse.
- La concentration de l'extractant dans la phase organique.
- Le diluant.

Etude spectrale du complexe par spectroscopie infrarouge et la géométrie du complexe par spectroscopie UV- visible.

II. 2.PRODUITS ET APPAREILLAGES UTILISEES

II. 2.1.Produits Utilisées

Tableau II.1 : les produits utilisés.

Produits	Formules	Masses molaires
Chloroforme:	(CHCL ₃)	M=119.4 g/mol.
Toluène	(C ₇ H ₈)	M= 92.14052 g/mol
Octan-1-ol	(C ₈ H ₁₈ O)	M=130.23 g/mol.
Acide caprique	(CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH)	M=172.27 g/mol
Hydroxide sodium	(NaOH)	M=40 g/mol.
Chlorure de sodium	(NaCL)	M= 58.44 g/mol
Chlorure de cobalt hydraté	(CoCl ₂ +6H ₂ O)	M =237.93 g/mol M _{Co²⁺} =58.93 g/mol

II. 2.1.1. Chlorure de cobalt

La solution de cobalt a été préparée à partir de chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), produit par BIOCHEN (CHEMOPHORMA).



Figure II.1. Chlorure de cobalt hexahydrate.

a. Caractéristiques du cobalt :

Le chlorure de cobalt(II) correspond à un élément chimique dont l'origine est inorganique. Composé de chlore et de cobalt, ce composé prend généralement la forme du principal composant du cobalt appelé hexahydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Symbolisé par sa formule CoCl_2 , qui est le composé du cobalt le plus commun en laboratoire [27]. Cette forme hexahydrate est violette, alors que la forme anhydre est bleu ciel.

Le chlorure de cobalt(II) est utilisé dans un cadre médical comme précurseur à certains autres éléments du cobalt. Il est également employé en tant qu'indicateur du taux d'humidité dans les desséchantes grâce sa capacité à s'hydrater et à se déshydrater facilement. Enfin, on retrouve parfois le chlorure de cobalt (II) dans la fabrication des accumulateurs de plomb car il permet d'accroître leur longévité et leur efficacité [28].

Les sels de cobalt hydratés ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de couleur violette sont solubles dans les alcools.

b. Propriété :

À l'état solide, le $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ consiste en une molécule de $\text{trans}[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ et de deux molécules d'eau de cristallisation [29]. La structure cristalline de l'anhydre est

identique à celle du chlorure de cadmium. Anhydre et hexahydraté se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'éthanol. Les solutions aqueuses de CoCl_2 et de son hydrate contiennent l'espèce $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ainsi que des ions chlorure. Ces solutions concentrées sont rouges à température ambiante et deviennent bleues lorsqu'elles sont chauffées [30].

c. Synthèse

Les formes hydratées de chlorure de cobalt sont préparées à partir d'hydroxyde de cobalt(II) ou de carbonate de cobalt(II) et d'acide chlorhydrique [31].

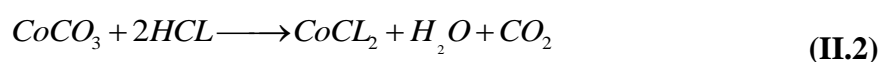
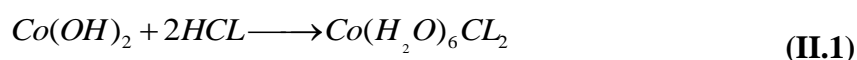


Tableau II.2. : Propriétés du chlorure de cobalt(II) [28].

Propriétés chimiques et physiques	
Propriétés	Valeurs
Masse moléculaire	237,93 g/mol
Densité	3,36 g/cm ³
Point de fusion	86 °C
Point d'ébullition	110 °C (perte des 6 molécules d'eau, formation de chlorure de cobalt anhydre)
Solubilité	Eau ; les alcools

II. 2.1.2.L'acide caprique

L'acide caprique est commercialisé par Fluka, de pureté 98%, utilisé sans purification.

a) 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 [32].

b) Propriétés physico-chimiques

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

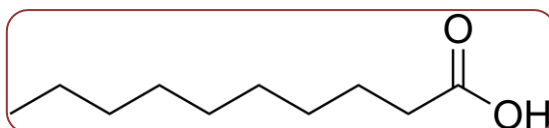


Figure II.2. Formule semi-développée d'acide caprique.

Tableau II.3 : les principales propriétés physico-chimiques de l'acide caprique.

Propriétés	Valeurs
Solubilité d'acide caprique dans l'eau	Non miscible
Point de fusion (°C)	31 – 33
Point d'ébullition (°C)	269
Point d'éclair (°C)	112

Formule brute	$C_{10} H_{20} O_2$ [Isomère]
Poids moléculaire g/mol	172.27
Masse volumique (g/cm ³) à 25°C Kg.l ⁻¹	0.886
Point d'inflammation: (°C)	147
Pression de vapeur (mm Hg) à 160°C	15

II. 2.1.3.Chlorure de sodium

Chlorure de sodium **NaCL** (Fluka) utilisé comme milieu ionique.

II. 2.1.4.Caractéristiques des solvants utilisés

II .2.1.4.1.Caractéristiques du toluène

Le toluène est un liquide, faiblement soluble dans l'eau, utilisé dans l'essence, la fabrication du benzène, comme intermédiaire de synthèse, solvant (peinture, encre, produits pharmaceutiques) ou additif (produits cosmétiques).

Tableau II.4 : Identification et paramètres physico-chimiques toluène.

Paramètres physico-chimiques		
Substance chimique	Toluène $C_7 H_8$ $C_6 H_5 CH_3$	
Paramètres	Valeurs	
Masse molaire (g/mol)	92.14	
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	110,6	
Densité (g/cm ³)	-vapeur	d: 0,8669
	-liquide	d: 3,2
Tension superficielle (N/m ⁻¹)	$28,5 \cdot 10^{-3}$ à 20 °C	
Viscosité dynamique (Pa.s)	$0,59 \cdot 10^{-3}$ à 20 °C	

A. Principes de production

Le toluène est présent dans les huiles lourdes et dans les condensats recueillis lors de la production de gaz naturel.

Il peut également être obtenu au cours de la fabrication de produits chimiques dérivés du charbon.

B. Utilisations et restrictions d'usages

Le toluène est utilisé en mélange avec le benzène et le xylène pour améliorer l'indice d'octane de l'essence automobile. Il est utilisé isolément pour la fabrication du benzène, comme intermédiaire de synthèse, comme solvant dans les peintures, les adhésifs, les encres, les produits pharmaceutiques, et comme additif dans les produits cosmétiques [33].

II. 2.1.4.2. Caractéristiques du chloroforme

Le chloroforme, de formule CHCl_3 , est un dérivé halogéné saturé des hydrocarbures aliphatiques. C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur agréable éthérée.

Le chloroforme est très peu soluble dans l'eau et miscible dans la plupart des solvants organiques. Il dissout un grand nombre de substances telles que les graisses, les huiles, les résines...

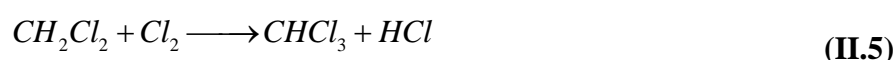
Tableau II.5 : Les propriétés physico-chimiques de chloroforme.

Paramètres physico-chimiques		
Substance chimique		Chloroforme CHCl_3
Paramètres		Valeurs
Masse molaire (g/mol)		119,38
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)		61.3
Densité (g/cm ³)	Liquide	4,12 (par rapport à l'air)
	Vapeur	$d^{20} : 1,483. d^{25} : 1,481$

Tension superficielle (N.m ⁻¹)	0,0271 à 20 °C 0,0267 à 25 °C
Viscosité dynamique (Pa.s)	0,563.10 ⁻³ à 20 °C 0,537.10 ⁻³ à 25 °C
Solubilité (mg/L) dans l'eau	8 200 à 20 °C

A. Principes de production

La chloration du méthane et la chloration du chlorure de méthyle produit par réaction du méthanol avec l'acide chlorhydrique sont les deux méthodes habituelles de production du chloroforme. Elles mettent en jeu les réactions successives suivantes :



Le chloroforme (CHCl₃) est obtenu en mélange avec les composés chlorés CH₃Cl et CH₂Cl₂ résultant des réactions précédentes.

B. Utilisations

Le chloroforme est utilisé principalement pour la fabrication du (chlorodifluorométhane) destiné à la réfrigération ou à la production de chloro fluoropolymères.

D'autres utilisations, notamment les réactifs de laboratoire et les solvants pour l'extraction de produits pharmaceutiques ne représentent qu'une faible fraction de la production. Sa présence dans l'environnement résulte de sa fabrication, de son utilisation et de sa formation lors des traitements de chloration d'eau [34].

C. Comportement

Le chloroforme s'évapore facilement en milieu aqueux ou à partir du sol (constante de la loi de Henry : 287-326 Pa.m³/mol). Il est soluble dans l'eau (8,2 g/L).

Le chloroforme est très mobile dans le sol et il a peu tendance à s'accumuler dans les couches supérieures du sol. Il peut atteindre l'eau souterraine par lixiviation [34].

II .2.1.4.3. Caractéristiques du l'octan-1-ol

L'octan-1-ol ou n-octanol est un alcool linéaire de formule brute $C_8H_{18}O$. Il est produit à partir de l'éthanol.

Cette substance est irritante pour les yeux et les voies respiratoires et elle est modérément irritante pour la peau. L'ingestion du liquide peut entraîner une aspiration au niveau des poumons. Il est nocif pour les organismes aquatiques. Il est fortement recommandé de ne pas laisser ce produit contaminer l'environnement. Une contamination dangereuse de l'air est lentement atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20°C.

C'est un produit chimique intermédiaire utilisé dans les domaines suivants :

- ✓ parfumerie
- ✓ cosmétique
- ✓ solvants, émulsifiant et agents de dispersion (selon la nature du produit à disperser ou dissoudre et la présence d'autres solvants)
- ✓ anti-écume

Tableau II.6 : Propriétés physico-chimiques d'octan-1-ol.

Propriétés	Valeurs
Masse molaire (g/mol)	130.23
Point d'ébullition (°C)	195
Point de fusion (°C)	-16 °C
Point d'inflammation (°C)	90 °C
Densité g/cm ³	0.83 à (20 °C)
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	0.3 g/l à (20 °C)
Pression de vapeur (hPa)	0.031 à (20 °C)

II .2.1.5.Lavage des solvants

Il peut être nécessaire de laver les phases organiques combinées pour ajuster le pH ou enlever un solvant polaire de haut point d'ébullition (DMF ou DMSO avec de l'eau) ou enlever les traces d'eau (avec une solution aqueuse saturée en NaCl = saumure).

II .2.2.Techniques et appareillages utilisés

◆ Spectroscopie d'absorption UV-visible.

L'analyse des composés a été faite à l'aide d'un La spectroscopie d'absorption UV-visible du type (Perkin Elmer Lambda 25 L600000B). (Figure II.3)

◆ Spectroscopie d'infrarouge (IR).

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons. Elle est utile pour déterminer les types de liaisons (groupement fonctionnels) présentes dans une molécule. Elle nous a permis de déterminer les sites qui interviennent dans la formation des liaisons dans les complexes, en comparant les spectres IR des complexes à ceux des ligands correspondants. (Figure II.4)

◆ Centrifugation Nahita type 2698

La centrifugation est une technique qui permet la séparation des composés d'un mélange en fonction de leur densité sous l'action d'une force centrifuge. (figure II.5)

◆ pH mètre HANNA HI type 2210

Les variations du pH de la phase aqueuse ont été suivies à l'aide d'un pH-mètre model HANNA HI 2210 pH-Mètre. (figure II.6)

◆ Une balance électronique

Pour peser les blocs des masses nécessaires. (figure II.7)



Figure II.3 : Spectroscopie électronique type Perkin Elmer Lamda 25 L600000B.



Figure II.4 : Spectroscopie de L'Infrarouge type FTIR-8400S.

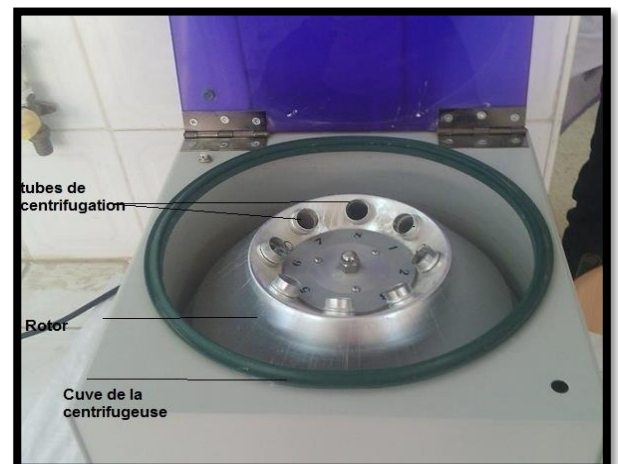


Figure II.5 : Centrifuge type Nahita 2698.



Figure II.6: HANNA HI 2210 pH-Mètre.

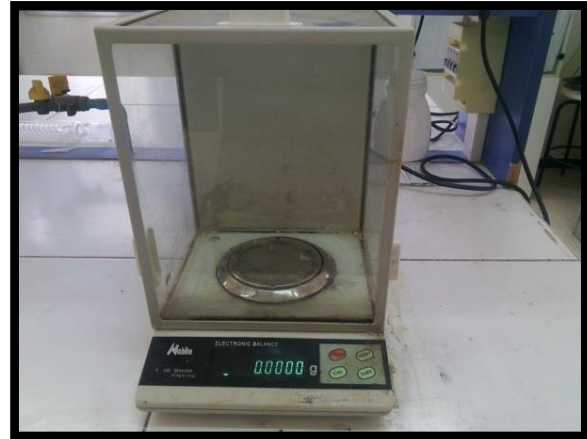


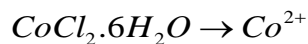
Figure II.7: Une balance électronique Nahita 134/300.

II .2.3.préparation des solutions

II .2.3.1.Préparation d'une solution 400 ppm de chlorure de cobalt (CoCl₂.6H₂O)

A. Calcule de la masse nécessaire de chlorure de cobalt :

$$\left. \begin{array}{l} 1000 \text{ ppm} \longrightarrow 1 \text{ g / l} \\ 400 \text{ ppm} \longrightarrow X_m \end{array} \right\} X_m = \frac{(1 * 400)}{1000} = \boxed{0.4 \text{ g / l}} .$$



$$273.93 \text{ g / mol} \rightarrow 58.93 \text{ g / mol} .$$

$$m_{(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} \rightarrow 0.4 \text{ g / l} .$$

$$m_{(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = \frac{(0.4 * 273.93)}{58.93} = \boxed{1.61 \text{ g / l}} .$$

$$1.61 \text{ g} \rightarrow 1 \text{ l} = 1000 \text{ ml}$$

$$m_{(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} \rightarrow 500 \text{ ml}$$

$$m_{(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})} = \frac{(500 * 1.61)}{1000} = \boxed{0.805 \text{ g}} .$$

B. Calcule de la masse nécessaire de NaCl:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 = \frac{1}{2} (C_i * 1^2 + C_i * 1^2) = C_i = 1 \text{ M}$$

$$m = C \cdot V \cdot M$$

$$C = 1 \text{ mol / L}; V = 0.5 \text{ L}; M_{\text{NaCl}} = 58.44 \text{ g / mol} .$$

$$m_{\text{NaCl}} = 1 * 0.5 * 58.44 = \boxed{29.22 \text{ g}}$$

C. Procédure analytique de solution aqueuse :

Dans une fiole de 500ml on ajoute 0.805g de ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) et 29.22g de (NaCl) sont dissous dans l'eau distillé avec l'agitation puis complétés jusqu'au trait de jauge.

II .2.3.2.préparation de solution organique (acide caprique dans déférents diluants):

A. Calcule de la masse nécessaire de l'acide caprique :

$$m = C.V.M$$

$$M_{(C_{10}H_{20}O)} = 172.27 \text{ g / mol}; V = 0.1l; C = [0.02 : 0.04; 0.08] \text{ mol / l}$$

Tableau II.7 : les concentrations de solution organique.

C (mol/l)	0.02	0.04	0.08
m_{HL}(g)	0.34	0.68	1.36

B. Procédure analytique de solution organique :

Dans une fiole de 100ml, on ajoute la masse de l'acide caprique est dissous dans (chloroforme ; toluène ou octan-1-ol avec l'agitation puis complétés jusqu'au trait de jauge. On préparer trois concentrations par chaque diluant.

II .2.3.3.préparation de solution (NaOH+NaCl):

a. Calcule de la masse nécessaire de NaOH :

$$M_{NaOH} = 40 \text{ g / mol}; V = 0.25l; C = 0.2 \text{ mol / l}$$

$$m_{NaOH} = C.V.M = \boxed{2 \text{ g}}$$

b. Calcule de la masse nécessaire de NaCl :

$$M_{NaCl} = 58.44 \text{ g / mol}; V = 0.25l; C = 1 \text{ mol / l}$$

$$m_{NaCl} = C.V.M = \boxed{14.61 \text{ g}}$$

c. Procédure analytique de solution de titrage (NaOH+NaCl):

Dans une fiole jaugée de 250ml on ajoute 2g de **NaOH** et 14.61 de **NaCl** sont dissous dans l'eau distillé avec l'agitation, puis complétés jusqu'au trait de jauge.

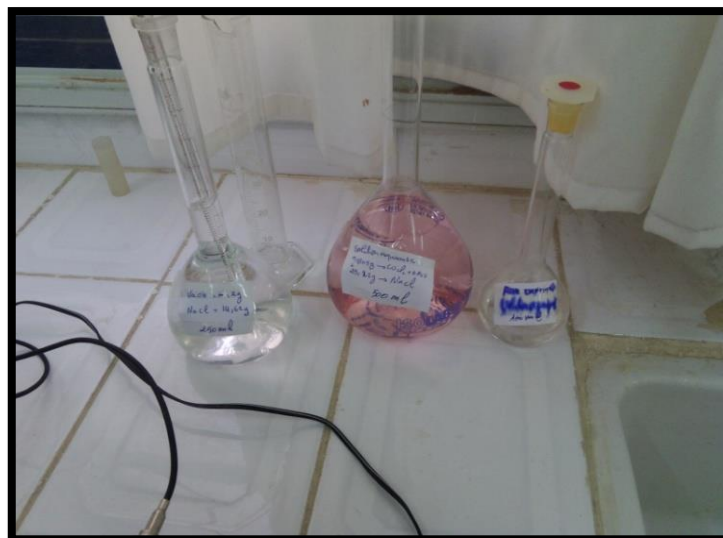


Figure II.8 : les solutions préparées.

II .2.4.MODE OPERATOIRE D'EXTRACTION

La procédure consiste à mettre en contact 40 ml d'une solution de phase organique chargé en extractant (acide caprique) dissous dans le chloroforme, toluène et l'octan-1-ol, a agité avec 40ml de la phase aqueuse de concentration 400 ppm , contenant l'espèce métallique à extraire, dans une bécher à $25\pm 1^{\circ}\text{C}$.

L'agitation est assurée par un barreau aimantée pendant 20 minutes, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. La variation du pH de la phase aqueuse est ajustée par l'ajoute d'une petite quantité de soude (0.2M).

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

Après extraction, les phases sont séparées par décantation (pendant 10 minutes). Un échantillon de la phase aqueuse est ensuite prélevé puis analysé. Les concentrations dans la phase organique sont déterminées par calculs.

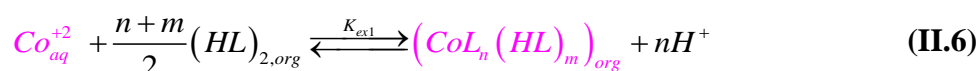
Les quantités du cobalt(II), extrait sont déterminées en analysant les phases aqueuses par la spectrométrie visible ($\lambda_{\text{max}}=511\text{nm}$).



Figure II.9: Montage de l'extraction liquide- liquide.

II. 3. DISCUSSION DES RESULTATS

L'étude de l'extraction du cobalt (II) (Co^{2+}) à partir d'un milieu chlorure par l'acide décanoïque dans les solvants moins polaire est décrite par l'équilibre suivant :



Sachant que les indices aq et org désignent respectivement les phases aqueuse et organique et que l'acide caprique (HL) existe principalement sous forme de dimère dans le chloroforme (solvant non polaire en générale), la constante d'extraction K_{ex} est alors :

$$K_{ex1} = \frac{[CoL_n(HL)_m]_{org} [H^+]^n}{[Co^{n+}]_{aq} [(HL)_2]_{org}^{(n+m)/2}} \quad (II.7)$$

Le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[(CoL_n(HL)_m)_{org}]}{[Co_{aq}^{+2}]} \quad (II.8)$$

Nous obtenons alors la relation :

$$\text{Log}D = \text{Log}K_{ex1} + \frac{n+m}{2} \text{Log}[(HL)_2] + npH \quad (II.9)$$

Il s'agit donc de déterminer les valeurs de n, m et K_{ex} . Nous exposons ci-dessous la méthode utilisée.

Dans les solvants polaires :



La constante d'extraction K_{ex} est alors :

$$K_{ex2} = \frac{[CoL_n m(HL)]_{org} [H^+]^n}{[Co^{n+}]_{aq} [(HL)_{org}]^{(n+m)}} \quad (II.11)$$

Le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[(CoL_n m(HL))_{org}]}{[Co_{aq}^{+2}]} \quad (II.12)$$

Nous obtenons alors la relation :

$$\text{Log}D = \text{Log}K_{ex2} + (n + m)\text{Log}[(HL)_{org}] + npH \quad (II.13)$$

$$\text{Log}K_{ex2} = \text{Log}D - (n + m)\text{Log}[(HL)_{org}] - npH \quad (II.14)$$

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

II. 3. 1. Extraction du cobalt (II) par l'acide caprique dans le chloroforme

II. 3.1.1. Effet de pH

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction du cobalt avec diverses concentrations (0.02 ; 0.04 et 0.08M) d'acide caprique dans le chloroforme de force ionique ($\mu=1$) à température $25 \pm 1^\circ C$, a été réalisée par l'établissement du $\log D=f(\text{pH})$. figure II.10

Nous pouvons constater sur cette figure que le pouvoir d'extraction augmente considérablement lorsque le pH et la concentration de l'acide caprique augmentent.

Les variations logarithmiques des coefficients de distribution du cobalt(II) en fonction de pH à une concentration initiale d'acide caprique constante en phase organique donnent une pente proche de 2 ($n \approx 2$). Deux protons sont donc échangés entre l'extractant (HL) et le cation métallique.

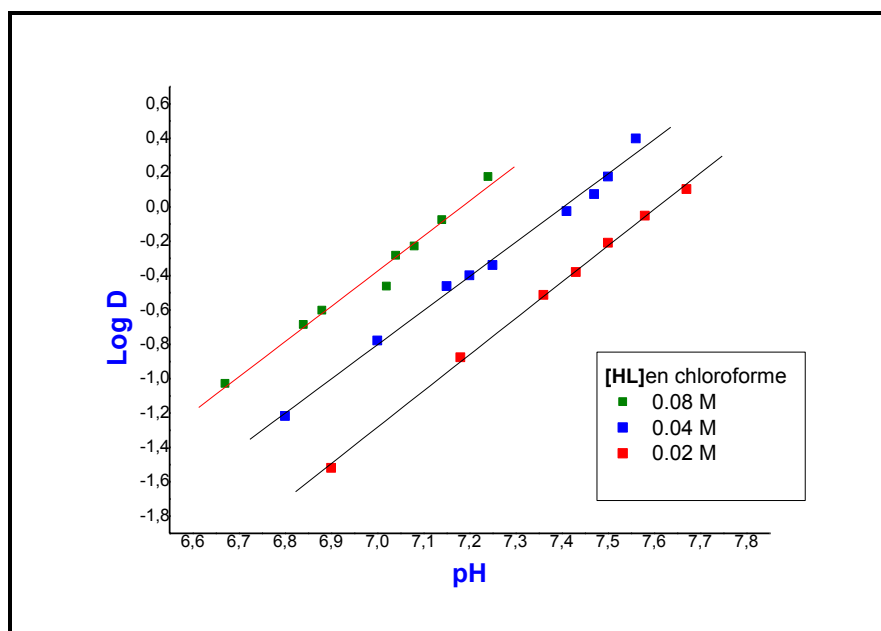
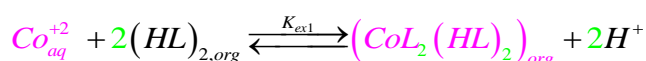


Figure II.10 : Effet du pH sur la distribution du cobalt(II) par l'acide caprique en milieu chlorure $\mu=1$ dans le chloroforme.

II .3. 1. 2. Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration, nous avons suivi les variations de Log D en fonction de Log $[(HL)_2]_{org}$ à pH constant **7.15 et 7.25** de l'extraction du métal à partir du milieu chlorure de force ionique unitaire par l'acide caprique dans le chloroforme.

Les courbes obtenues (figure II.11) s'avèrent des droites de pente proche $\frac{n+m}{2} \approx 2, m=2$ ce qui confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :



Nous obtenons alors la relation :

$$LogD = LogK_{ex1} + 2Log [(HL)_2]_{org} + 2pH$$

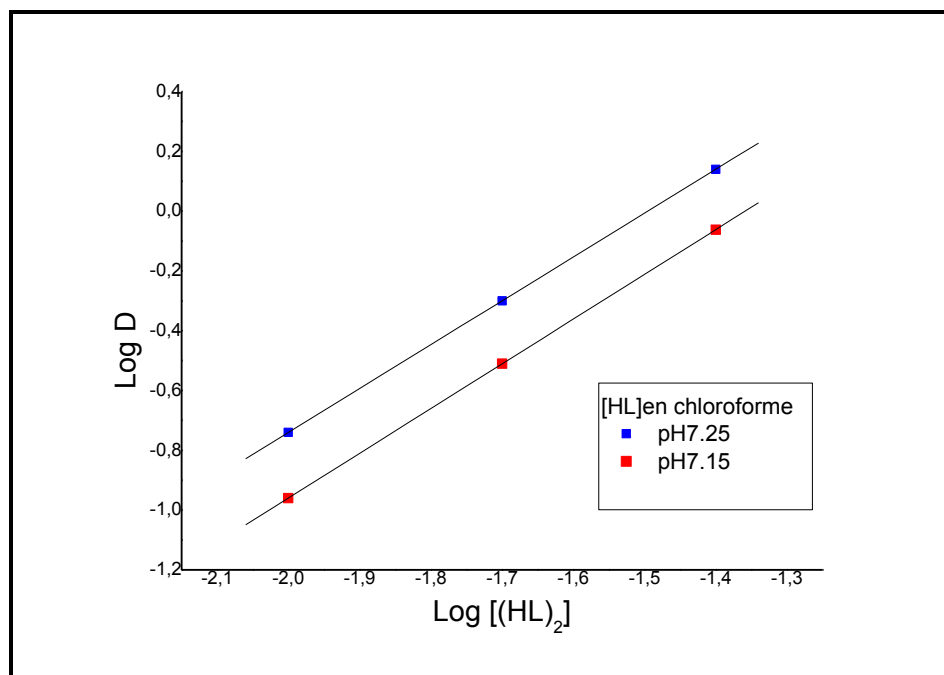


Figure II.11 : Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du cobalt(II) en milieu chlorure $\mu=1$ dans le chloroforme.

II. 3.2. Extraction du cobalt (II) par l'acide caprique dans le toluène

II. 3.2.1. Effet de pH

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction du cobalt avec diverses concentrations (0.02 ; 0.04 et 0.08M) d'acide caprique dans le toluène de force ionique ($\mu=1$) à température 25 ± 1 °C, a été réalisée par l'établissement du $\log D=f(\text{pH})$. figure II.12

Nous pouvons constater sur cette figure que le pouvoir d'extraction augmente considérablement lorsque le pH et la concentration de l'acide caprique augmentent.

Les variations logarithmiques des coefficients de distribution du cobalt(II) en fonction de pH à une concentration initiale d'acide caprique constante en phase organique donnent une pente proche de 2 ($n \approx 2$). Deux protons sont donc échangés entre l'extractant (HL) et le cation métallique.

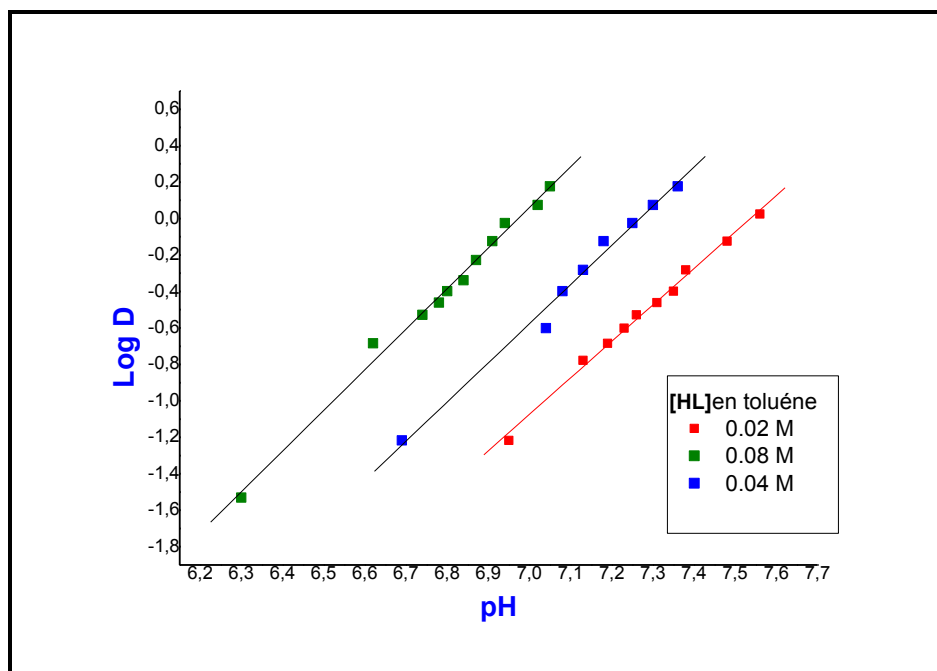
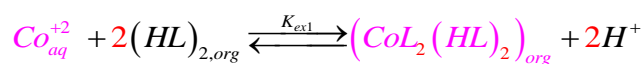


Figure II.12 : Effet du pH sur la distribution du cobalt(II) par l'acide caprique en milieu chlorure $\mu=1$ dans le toluène.

II. 3.2.2. Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration, nous avons suivi les variations de Log D en fonction de Log $[(HL)_2]_{org}$ à pH constant **7.05 et 7.15** de l'extraction du métal à partir du milieu chlorure de force ionique unitaire par l'acide caprique dans le chloroforme.

Les courbes obtenues (figure II.13) s'avèrent des droites de pente $\left(\frac{n+m}{2} \approx 2, m=2\right)$ ce qui confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :



Nous obtenons alors la relation :

$$LogD = LogK_{ex1} + 2Log[(HL)_2] + 2pH$$

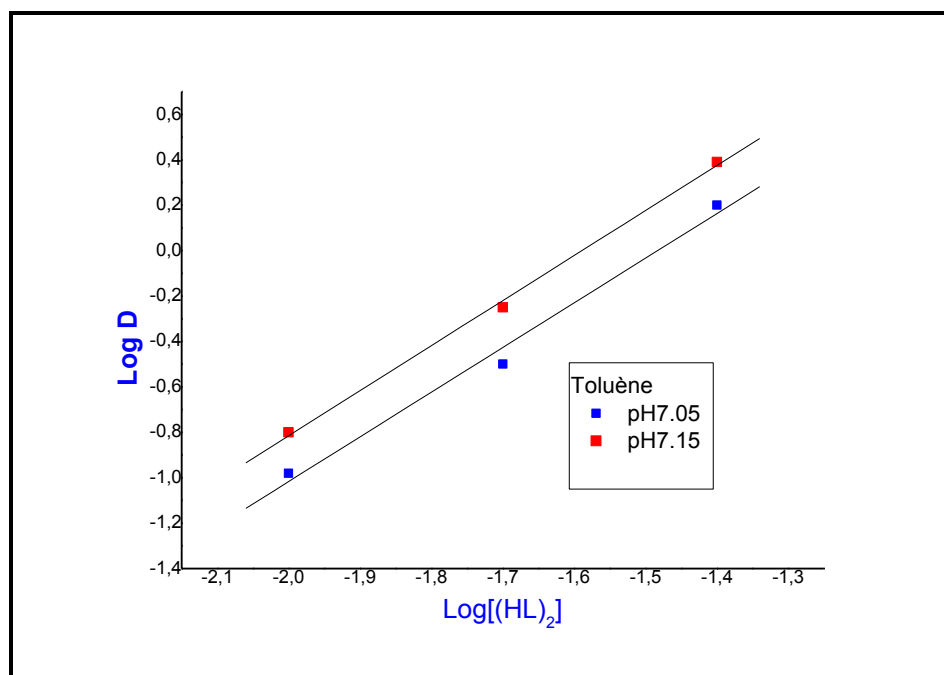


Figure II.13 : Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du cobalt(II) en milieu chlorure $\mu=1$ dans le toluène.

II. 3.3. Extraction du cobalt (II) par l'acide caprique dans l'octan-1-ol

II. 3.3.1. Effet de pH

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction du cobalt avec diverses concentrations (0.02 ; 0.04 et 0.08) d'acide caprique dans l'octan-1-ol de force ionique ($\mu=1$) a été réalisée par l'établissement du $\log D=f(\text{pH})$. figure II.14

Nous pouvons constater sur cette figure que le pouvoir d'extraction augmente considérablement lorsque le pH et la concentration de l'acide caprique augmentent.

Les variations logarithmiques des coefficients de distribution du cobalt(II) en fonction de pH à une concentration initiale d'acide caprique constante en phase organique donnent une pente proche de 2 ($n \approx 2$). Deux protons sont donc échangés entre l'extractant (HL) et le cation métallique.

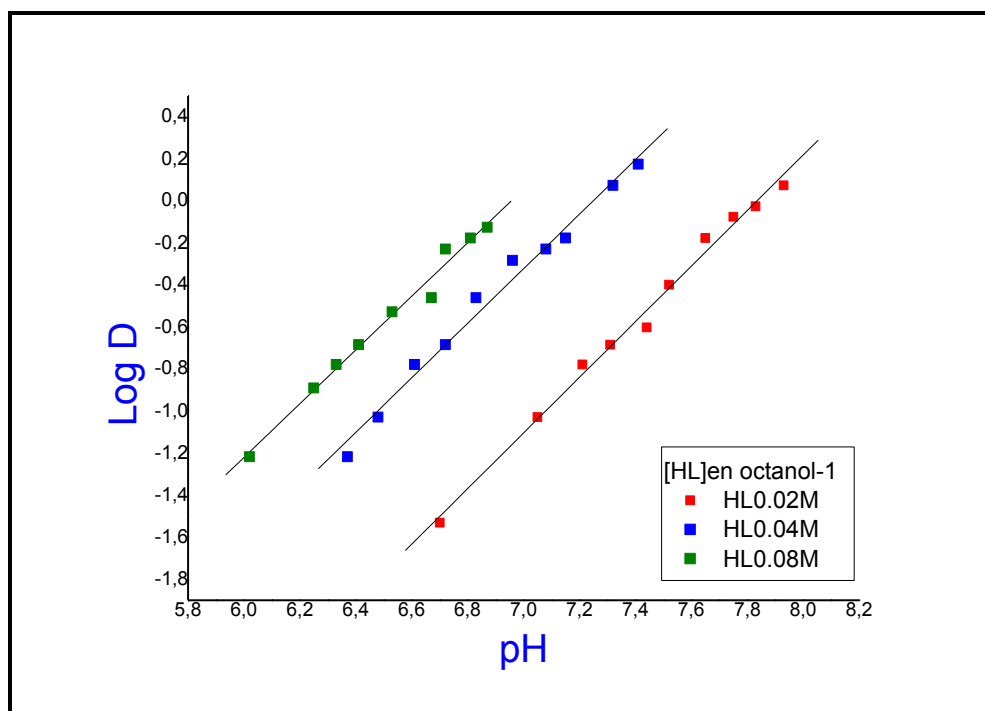
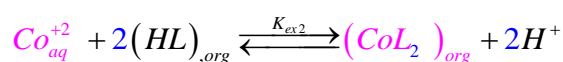


Figure II.14 : Effet du pH sur la distribution du cobalt(II) par l'acide caprique chlorure $\mu=1$ dans l'octan-1-ol.

II. 3.3.2. Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration, nous avons suivi les variations de Log D en fonction de Log [(HL)]_{org} à pH constant **6.60 et 6.70** de l'extraction du métal à partir du milieu chlorure de force ionique unitaire par l'acide caprique dans le l'octan-1-ol.

Les courbes obtenues (figure II.15) s'avèrent des droites de pente voisine 2 ($n+m \approx 2, m=0$) ce qui confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :



Nous obtenons alors la relation :

$$LogD = LogK_{ex2} + 2Log[(HL)]_{org} + 2pH$$

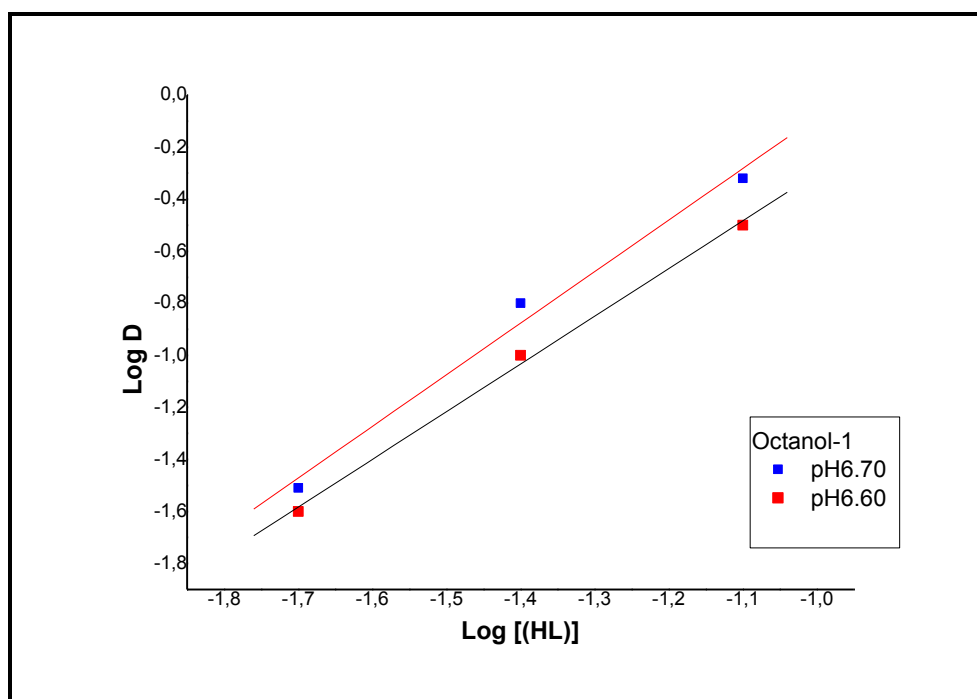


Figure II.15 : Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du cobalt(II) en milieu chlorure $\mu=1$ dans l'octan-1-ol.

II. 3. 4. Effet de diluant

Nous avons choisi dans ce travail l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique, en utilisant comme diluants le chloroforme, le toluène et l'octan-1-ol (figure II.16).

La constante d'extraction est établie en utilisant les relations suivant :

$$\text{Log}K_{ex1} = \text{Log}D - \frac{n+m}{2} \text{Log}[(HL)_2]_{org} - npH \quad (\text{Solvant apolaire})$$

$$\text{Log}K_{ex2} = \text{Log}D - (n+m) \text{Log}[(HL)]_{org} - npH \quad (\text{Solvant polaire})$$

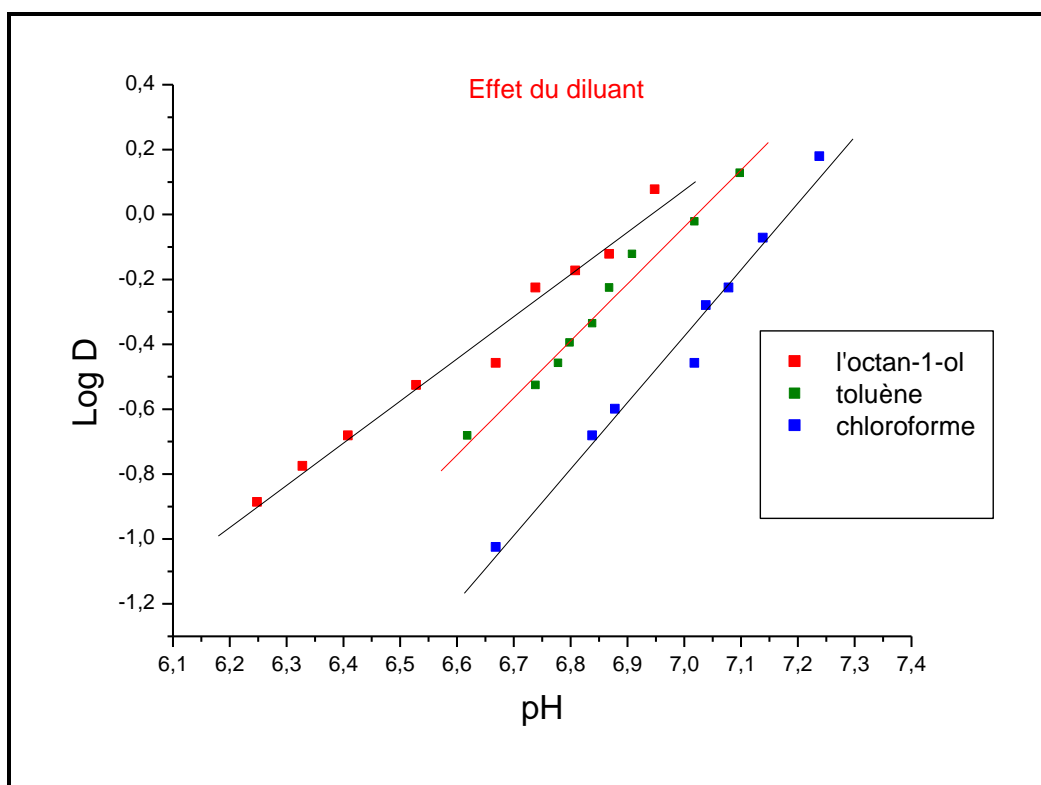


Figure II.16 : Extraction de Co^{2+} en milieu chlorure par l'acide caprique 8.10^{-2} M dans différents diluants.

Tableau .II.8 : Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cobalt (II) par L'acide caprique, $\log K_{ex}$, dans différents diluants.

Solvant	Chloroforme	Toluène	Octan-1-ol
$[\text{HL}]=0.08$ M			
Log K_{ex}	-11.71	-11.56	-11.51

L'efficacité de l'extraction du cobalt(II) peut être résumée selon l'ordre suivant :

Octan-1-ol > toluène > chloroforme.

Dans le cas du l'octan-1-ol, on remarque que l'extraction du cobalt (II) est meilleure malgré l'existence d'une interaction entre l'extractant et le diluant. L'amélioration de l'extraction du cobalt (II) dans l'octan-1-ol s'explique aussi par la structure des complexes extraits qui change en fonction de la nature de diluant polaire et non polaire utilisé.

L'exaltation de l'extractant du cobalt (II) dans ce cas est probablement due d'une part à la présence seulement de la forme monomère des molécules de l'extractant dans la phase organique qui favorise l'extraction des complexes extraits du cobalt (II) du type CoL_2 et l'absence totale des interactions entre les molécules de l'acide caprique et le diluant et d'autre part à l'entraînement des molécules d'eau qui accompagnent le complexe extrait dans la phase organique.

Pour les autres solvants, comme le chloroforme et le toluène on observe que les extractions du cobalt (II) sont les plus faibles. Ceci est probablement dû aux interactions plus fortes entre l'extractant et les diluants dans la phase organique, ce qui diminue l'activité des molécules de l'acide caprique.

II. 3. 5. Caractérisation du complexe

La spectroscopie FT-IR et UV-Visible a également été effectuée pour identifier les types de liaison et la géométrie des complexes extraits organométalliques, respectivement.

II. 3. 5.1. Spectrophotométrie UV Visible

Le spectre visible de complexe aux cours de l'extraction de Co(II) a été réalisé entre 300 et 800 nm. Pour confirmer le transfert de soluté à partir la phase aqueuse vers la phase organique et l'établissement de la stœchiométrie finale de cette espèce organométallique.

Le spectre UV- visible (figure II.17) du complexe rose du Co (II) présente un large épaulement unique dont le région 510 nm à 530nm , ceci est apparenté aux absorptions attendues dans une géométrie octaédrique du cobalt(II) a différents solvants polaires et nom polaires .La coordination du Co (II), est occupée par deux molécules de dimère d'acide caprique qui sont coordonnées au métal central par leur quatre sites de coordination, tandis que les deux sites restants (apicales de l'octaèdre) seraient occupés probablement par deux molécules d'eau (figure II.18) [15].

Tableau II.9: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cobalt(II).

Les solvants	Longueur d'onde (nm)	Absorbance maximale
Octan-1-ol	524.55	0.24
Toluène	523.30	0.186
Chloroforme	518.18	0.142

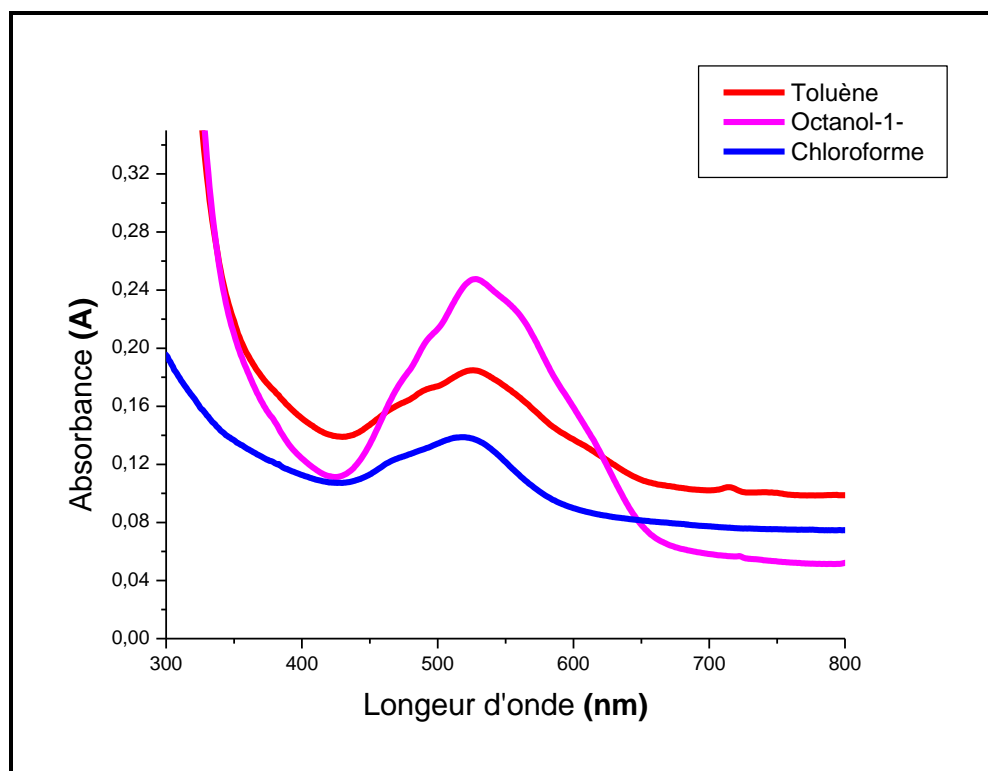


Figure II.17: Spectre visible de complexe aux cours de l'extraction de Co^{2+} par l'acide caprique dans différents solvants.

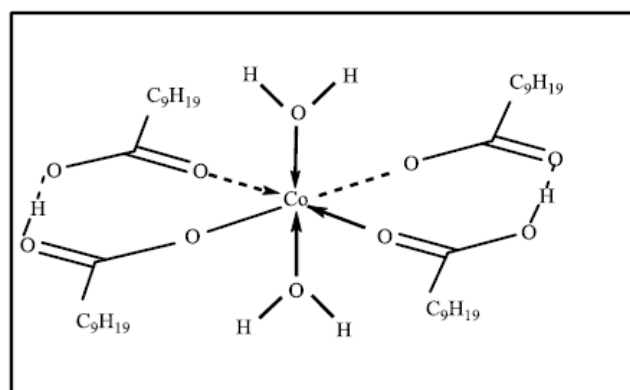


Figure II.18 : Structure possible d'un complexe de cation métallique (Co^{2+}) avec l'acide Caprique $\text{CoL}_2(\text{HL})_2 2\text{H}_2\text{O}$ dans les solvants chloroforme et toluène [13].

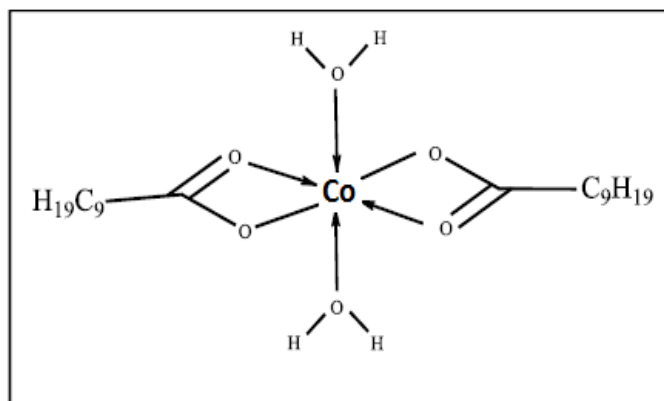


Figure II.19 : Structure possible d'un complexe de cation métallique (Co^{2+}) avec l'acide caprique $\text{CoL}_2\text{H}_2\text{O}$ dans l'octan- 1-ol.

II. 3. 5. 2. Spectrophotométrie d'infrarouge

L'étude comparative des spectres infrarouge des complexes montre :

- ◆ L'apparition de nouvelles bandes dans les spectres des complexes.
- ◆ Le déplacement de certaines bandes des ligands dans les complexes.

Le spectre infrarouge du ligand présente une bande à 3410cm^{-1} , qui peut être attribué au groupe OH. Les bandes attribuées aux vibrations asymétriques et symétriques des groupes OCH_3 survenant à 2920 et 2849 cm^{-1} respectivement. Forte vibration aliphatiques C-H étirements sont observées à 2926 et 2850 cm^{-1} dans le complexe cobalt caprate dans l'octan-1- ol par rapport les autres solvants (chloroforme et toluène) .Ces sont à prévoir en raison de la grande longueur de la chaîne de carbone dans le ligand carboxylate [35].

Les absorptions dans la gamme de $1580\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux fréquences νCOO^- asymétriques et symétriques des carboxylates de métal lié. La grande différence de fréquences $\Delta\nu\text{COO}^- \leq 200$ est indiquée de coordination bidentée à la fois des groupes carboxylate [36-2]. Les principaux résultats sont résumés dans tableau II. 10.

Tableau II.10 : Les bandes d'absorption caractéristiques pour le complexe cobalt caprate différents solvants.

Complexe	O-H (cm ⁻¹)	COO _{asy} (cm ⁻¹)	COO _{sym} (cm ⁻¹)	ΔCOO (cm ⁻¹)	CoO (cm ⁻¹)	OCH _{3sym} (cm ⁻¹)	OCH _{3asy} (cm ⁻¹)
HL-Co (cm ⁻¹) (chloroforme)	3458	1456	1390	134	772	2926	2854
HL-Co (cm ⁻¹) (toluène)	3433	1459	1383	126	726	2928	2852
HL-Co (cm ⁻¹) (Octan-1-ol)	3397	1464	1381	123	718	2926	2850

Les spectres de l'infrarouge de complexe Co⁺² par l'acide caprique dans différents solvants :

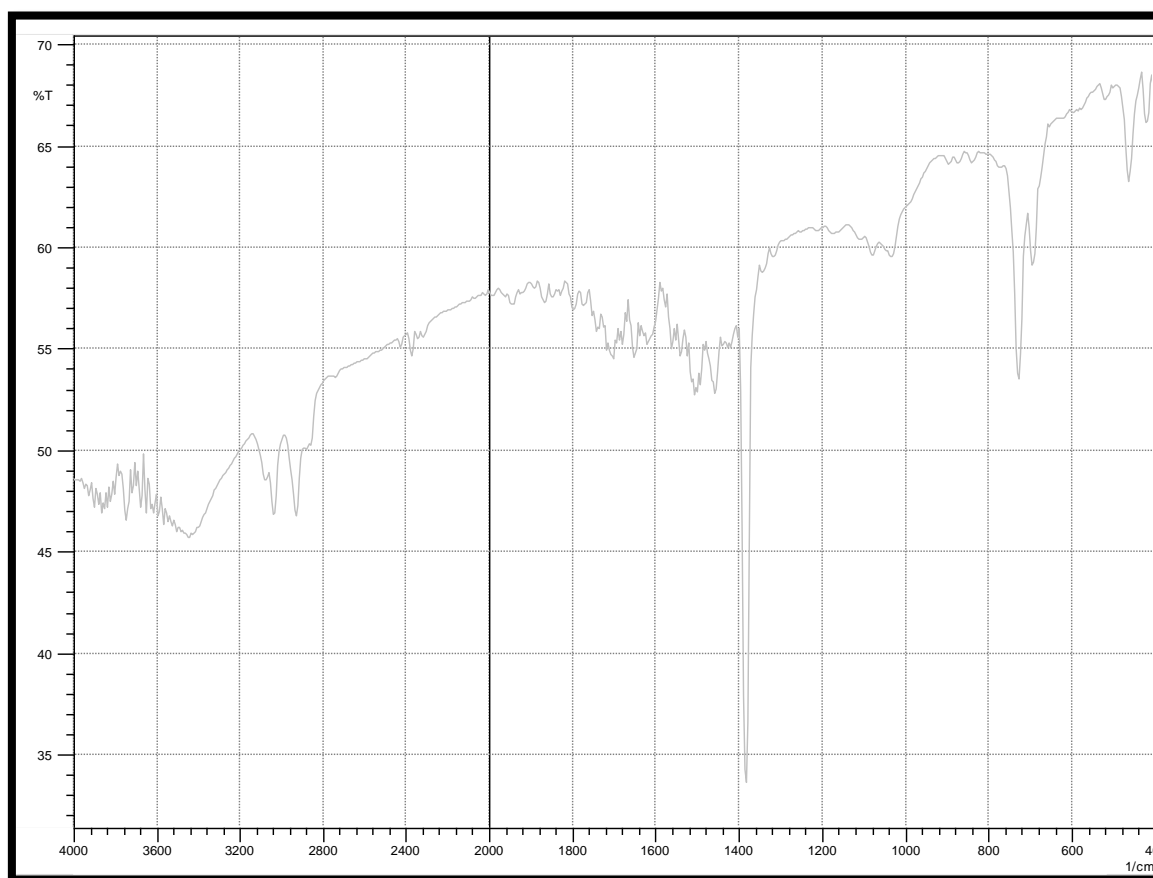


Figure II.20 : Spectre IR de complexe Co⁺² par l'acide caprique dans le toluène.

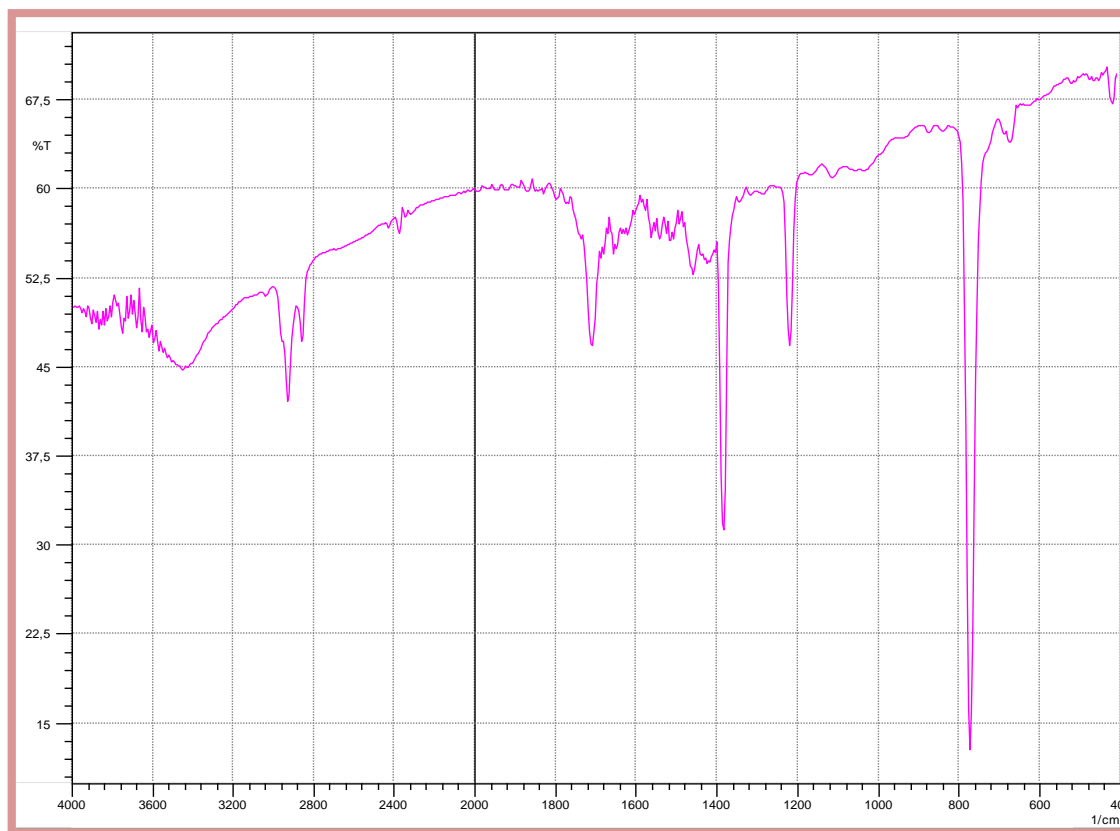


Figure II.21 : Spectre IR de complexe Co^{2+} par l'acide caprique dans chloroforme.

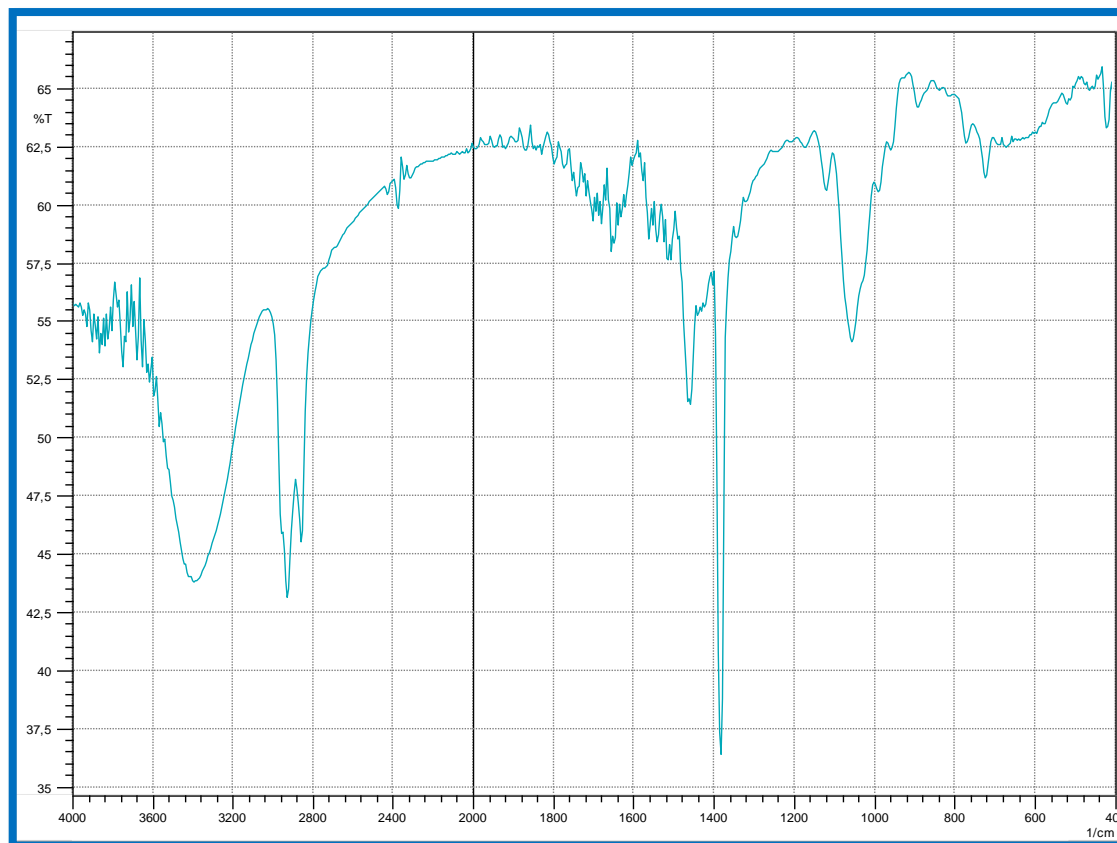


Figure II.22 : Spectre IR de complexe Co^{2+} par l'acide caprique dans l'octan -1-ol.

Conclusion Générale



2017

Conclusion Générale

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'effet du diluant sur l'extraction du cobalt (II) en milieu chlorure par l'acide caprique à 25 ± 1 °C.

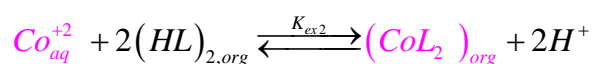
L'extraction du cobalt (II) en milieu chlorure par l'acide caprique en différents solvants a été étudiée en fonction des paramètres suivants:

- **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.
- **Nature du diluant:** l'extraction du cobalt(II) a diminué suivant l'ordre :

Octan-1-ol > toluène > chloroforme

La stœchiométrie du complexe extrait a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont de type $CoL_2 \cdot 2HL$ et CoL_2 dans les solvants non polaires et polaires respectivement.

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



La géométrie des complexes extraits dépend de la nature du diluant utilisé. L'étude de l'effet du diluant (à $[HL]=0.04$ M) sur la géométrie des complexes extraits par la spectroscopie UV-visible et IR donne les résultats suivants :

- Le spectre UV –Visible du complexe cobalt caprate dans le solvant polaire et non polaire résulte la géométrie octaédrique.
- Le spectre IR confirme la présence de bidentée anion carboxylate ($\Delta\nu = \nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-) \leq 200 \text{ cm}^{-1}$) dans le complexe cobalt caprate à différents solvants (chloroforme, toluène et octan-1-ol).

Références

Bibliographiques



2017

Références bibliographiques

- [1] **Parhi P K, Padhan E, Palai A K, Sarangi K, Nathsarma K C, Park K H.** (Separation of Co(II) and Ni (II) from the mixed sulphate/chloride solution using NaPC-88A Desalination) ,267, 201-208 **2011.**
- [2] **Guerdouh A, Barkat D.** Thermodyn Catal.(Solvent Effects on the Extraction of Copper (II) with Lauric Acid), 6: 148 **2015.**
- [3] **Burgess. J, Wiley .J Sons,** (Metal ions in solution) **1978.**
- [4] **LEBAAL Samiha,** Université Mohamed Khider – Biskra (Effet du diluant sur l'extraction nickel(II) par l'acide caprique en milieu sulfaté) **2015.**
- [5] **Valerie Toulemonde ;** l'université paris (Cinétique d'extraction liquide-liquide du nitrate d'uranyle et des nitrates d'actinides (III) et de lanthanides (III) par des extractants a fonction amide.) **1995.**
- [6] **Pichard. A,Bison. M , Diderich. R, Doomaert. B, Lacroix. G, Lefevre J. P., Leveque. S, Magaud. H, Morin.A, Oberon. D, Pepin. G, Tissot. S,** (Cadmium et ses dérivés) **2005.**
- [7] **Royer Mariana Ph.D. Robert Houde, M.Sci .Tatjana Stevanovic,** ing, Ph.D Volet 2 ; Université Laval (Technologies de conversion) **2010.**
- [8] **Mahuzier. G, Hamon, Masson. G,** Tome2, (Méthode de séparation), Paris, France **1990.**
- [9] **Mendham, Denney, Barnes and Thomas,** (Analyse quantitative de Vogel : de boeck), Belgique, **2006.**
- [10] **Mr Brahim Guezzen,** L'université Aboubekr Belkaid Tlemcen (Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II)) **2014.**
- [11] **Barkat. D,** Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, **2001.**
- [12] **Labeled Nadjoua ;** Université Mohamed Khider – Biskra (Extraction Synergique

Du Cuivre (Ii) Par L'acide Di (2-Ethylhexyl) Phosphorique Et La Methylisobutylcétone) **2008**.

- [13] **Djellouli Della Siham** ; Université Hassiba Ben Bouali De Chleff (Extraction et séparation des acides lactique et tartrique par solvants-diluants) **2009**.
- [14] **Verdier Corinne – Erlinger** ; L'université Paris Xi ; (Vers une interprétation physique des phénomènes de troisième phase en extraction liquide-liquide. application au procédé DIAMEX de traitement des effluents radioactifs de haute activité) **1998**.
- [15] **Adjel Fatima** ; Université Biskra (Association de divers agents de synergie à l'acide caprique dans l'extraction des métaux de transition) **2013**.
- [16] **Aidi Amel** ; Université Biskra (Etude thermodynamique de l'extraction des métaux de transition par la salicylidèneaniline) **2013**.
- [17] **Adam. J. A, Booth. E And, J. D. H. Strickland, Anal. Chim; Acta 6,** (La détermination des quantités de microgrammes de béryllium à l'aide d'acétylacétone) 462-471 **1952**.
- [18] **Bouraçadi Idrissi Azeddine**, institut national polytechnique de Toulouse, (Extraction par solvant : étude et modélisation du système tributylphosphate - acides mono carboxyliques) **2006**.
- [19] **Dr.Benabdallah Hassiba**, Polycopié du cours Master I ; Université Ferhat Abbas de Sétif (Techniques d'extraction, de purification et de conservation) **2016/2015**.
- [20] **Fourest. E**; Université Joseph Fourier-Grenoble, France (Etude des mécanismes de bio sorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés.), **1993**.
- [21] **Leybros Jean**; (Extraction Liquide-Liquide Description Des Appareils) **2008**.
- [22] **Fujiwara. M ,Matsuchita. T And Shono. T ,Plyhedron. 3,1357** **1984**.

- [23] **Jose, J. Melanie, Baird, J. Michael, Hepp, F. Aloysius, Duffy, V. Norman,** (Thermogravimetric analysis studies of iron (III) dithiocarbamates), American Chemical Society, vol 69,110-115, **2007.**
- [24] **Gervais Florence,** l'Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon (Réhabilitation de matrices contaminées par du cobalt a l'aide du CO₂ supercritique. Contribution a la compréhension des mécanismes de complexation et de transferts diphasiques) **2001.**
- [25] **El Hajji. A & Zaydoun. S ; U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques.** (Cours de Spectroscopie Infrarouge) **2016.**
- [26] Livre Blanc Spectroscopie infrarouge ; (Un guide pour tout savoir sur la spectroscopie Infrarouge) ;Shimadzu France **2015**
- [27] **Greenwood, Norman N.;** Earnshaw, Alan (Chemistry of the Elements) (2nd ed.). Butterworth–Heinemann **1997.**
- [28] **Dallas Donaldson John, Detmar Beyersmann,** (Cobalt and Cobalt Compounds in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), Wiley-VCH, Weinheim, **2005.**
- [29] **Wells, A. F.** (Structural Inorganic Chemistry); (5th ed.), Oxford: Clarendon Press, **1984.**
- [30] **Merck & Co, Rahway** The Merck Index, 7th edition, New Jersey, USA **1960.**
- [31] **Pierrick Hordé ;** (Chlorure de cobalt(II) - Définition) santé et médecine **2014.**
- [32] **Bara Aicha ;** Université de Biskra (Effet du milieu aqueux sur l'extraction par l'acide caprique) **2011.**
- [33] **Bisson.M- Dallet. M- Houeix. N ;** INERIS ;(Fiche De Données Toxicologiques Et Environnementales Des Substances Chimiques);Doc Version N°4 **2016.**
- [34] **Bisson. M – Diderich. R – Dujardin. R – Lacroix. G –Lamy. M.H. - Lefevre J.P. Magaud. H –Pichard. A. Pepin .H - G –Villey. C.**INERIS – (Fiche de

données toxicologiques et environnementales des substances chimiques) ; DOC version N°2 **2011**.

- [35] **Rehali H, Barkat D**, (Extractible synthesis and characterization of cu (II) complex with capric acid), journal nanomedecine and nanotechnology ,6:6 ,**2015**.
- [36] **Rehali. H, Barkat. D**, (Extraction and spectrothermal studies of copper (II) decanoate complex), jotcsa3 pp. 117-129 **2016**.
- [37] **El HABIRI Sid Ahmed**, Universite des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (Extraction liquide -liquide de Samarium (III) par le D2EHPA TBP, TOP, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOP et du cuivre(II) par le D2EHPA) **2014**.
- [38] **Moulin.J.P** ; Tome 1 ; livre de Génie des procédés Génie chimique ; Ecole centrale paris, (Extraction liquide-liquide, distillation) **2004/ 2005**.

Avec l'aide des sites:

- <http://sante-medecine.journaldesfemmes.com/faq/38251-chlorure-de-cobalt-II-definition>
- www.fmarchand67.com/.../2ndeP1SP1Ch1/2ndeP1SP1Ch1T2ch1_extraction_prof.p
- www.shimadzu.fr
- <ftp://mrw.wallonie.be/dfrh/dfc/Syllabus/Accession/NIV2+/Chimie/Etapes%20pr%C3%A9paratoires/01%20Extraction%20liq%20liq.pdf>

Résumé

Ce mémoire concerne l'étude de l'extraction liquide-liquide du cobalt(II) en milieu chlorure par l'acide caprique dans différents solvants polaires et non polaires à température $25\pm 1^\circ\text{C}$. La stœchiométrie du complexe extrait a été déterminée par la méthode des pentes.

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type CoL_2 dans l'octan-1-ol et le complexe extrait à pour stœchiométrie $\text{CoL}_2(\text{HL})_2$ dans toluène et le chloroforme.

Les constantes d'extraction ont été calculées et suivant la nature du diluant.

L'extraction du cobalt (II) par l'acide caprique a diminué dans l'ordre :

Octan-1-ol > toluène > chloroforme.

Etude spectrale par UV-Visibles de complexe du cobalt a différents solvants qui confirment la géométrie octaédrique.

Le spectre d'infrarouge qui confirme le complexe bidenté.

Mots clés : acide caprique, cobalt décanoate, solvant polaire, solvant non polaire, UV- visible

Abstract

This work concerns the study of the liquid-liquid extraction of cobalt (II) in chloride medium by capric acid in different polar and apolar solvents at $25\pm 1^\circ\text{C}$. The stoichiometry of the extracted complex was determined by the slope method.

The organometallic complexes extracted in the organic phase are of the type CoL_2 in octan-1-ol and the complex extracted into to stoichiometry for $\text{CoL}_2(\text{HL})_2$ in toluene and chloroform.

The extraction constants were calculated and according to the nature of the diluents.

The extraction of the cobalt (II) by the capric acid decreased in the following order:

Octan-1-ol > toluene > chloroform

UV-Visible spectral study of cobalt complex has different solvents that confirm the octahedral geometry.

The infrared spectrum that confirms the bidentate complex.

Key words: Capric acid, cobalt decanoate, polar solvent, apolar solvent, UV-visible