

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
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en sciences en : Chimie Industrielle

Option : Génie Chimique

Etude de la sélectivité d'extraction du cobalt (II) et du nickel(II) par l'acide caprique

Présentée par :

SLIMANI Assia

Soutenue publiquement le: 12/07/2022

Jury

Omari Mahmoud	Professeur	Président	Université de Biskra
Barkat Djamel	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Bougattoucha Abdallah	Professeur	Examineur	Université de Sétif
Derradji Chebli	Professeur	Examineur	Université de Sétif

REMERCIEMENTS

C'est grâce au Tout Puissant que j'ai réalisé ce travail.

Louanges à Lui

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur, le professeur BARKAT Djamel pour sa supervision et son suivi. Ma profonde gratitude va également à Monsieur Omari Mahmoud, professeur à l'université Biskra qui a présidé ce jury. J'exprime aussi mes profonds remerciements à Monsieur Bougattoucha Abdallah professeur à l'université de Sétif, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail. Mes remerciements sont aussi à Monsieur Derradji Chebli professeur à l'université de Sétif, qui a accepté de faire partie de ce jury.

RESUME

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la sélectivité de l'extraction du nickel(II) et du cobalt(II) par le moyen de l'acide caprique (décanoïque) et ce en fonction du pH, de la concentration de l'extractant, de la nature du diluant et de la température.

La stœchiométrie des complexes organométalliques extraits de chaque métal a été déterminée par la méthode graphique bilogarithmique des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type :

$NiR_2(HR)_2$ et $CoR_2(HR)_2$ de structure monomérique et de géométrie octaédrique.

L'extraction du nickel(II) et du cobalt (II) a été réalisée dans le chloroforme, toluène et cyclohexane. Les valeurs des constantes d'extraction des métaux étudiées dans les différents solvants ont été diminuées et suivent l'ordre décroissant suivant :

Cyclohexane > toluène > chloroforme	pour le nickel(II)
Cyclohexane > chloroforme > toluène	pour le cobalt(II)

L'étude de l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du nickel(II) et cobalt(II) dans le chloroforme a démontré que le taux d'extraction de ces deux métaux augmente avec l'accroissement de la température. Les paramètres thermodynamiques tels que les enthalpies, les entropies et les énergies libres d'extraction de chaque métal ont été déterminés.

L'étude de l'extraction du Ni(II) et Co(II) par l'acide caprique dans le chloroforme a mis en évidence l'existence d'une coextraction de ces métaux. La formation d'un complexe mixte a été confirmée par la méthode analytique des pentes et par spectroscopie visible et IR.

Mots clés : Extraction ; ligand ; acide caprique ; cobalt(II) ; Nickel(II) ; sélectivité ; complexe mixte.

Abstract

In this research, we focused on extraction selectivity of nickel (II) and cobalt (II) by capric acid (decanoic) as a function of pH, extractant concentration, nature of the diluents and temperature. The stoichiometry of the extracted organometallic complexes of each metal was determined by the bilogarithmic slope graph method. The organometallic complexes extracted in the organic phase are of the type:

$\text{NiR}_2(\text{HR})_2$ and $\text{CoR}_2(\text{HR})_2$ of monomeric structure and octahedral geometry.

The extraction of nickel(II) and cobalt(II) was performed in chloroform, toluene and cyclohexane. The values of the extraction's constants in the different solvents were decreased and follow the following decreasing order:

Cyclohexane > toluene > chloroform for nickel(II)

Cyclohexane > chloroform > toluene for cobalt(II)

The study of the effect of temperature on the liquid-liquid extraction of nickel (II) and cobalt (II) in chloroform, our work demonstrates that the extraction rate of these two metals increases with temperature. Thermodynamic parameters such as enthalpies, entropies and free energies of extraction of each metal were determined.

Ni (II) and Co (II) extraction by capric acid in chloroform revealed a coextraction of these metals. The formation of a mixed complex was confirmed by the slope analytical method and by visible and IR spectroscopy.

Key words: Extraction; ligand; capric acid; cobalt (II); nickel (II); selectivity; mixed complex.

ملخص

تركز هذه الدراسة على انتقائية استخلاص المعادن الانتقالية الثنائية الكوبالت والنيكل من وسط كبريتي باستعمال الحمض الكربوكسيلي حمض الكابريك. حيث تمت دراسة استخلاص هذه المعادن بواسطة حمض الكبريك كدالة لدرجة الحموضة pH، تركيز المستخلص، نوع المادة المذيبة. إن نوع المركبات المستخلصة لكل معدن حددت بطريقة بيانية متمثلة في طريقة الميل وباستخدام التحليل الطيفي للأشعة المرئية. المعقدات العضوية المعدنية المستخلصة في الطور العضوي هي من نوع:

$CoR_2(HR)_2$: ذات بنية أحادية وهندسة اوكتاهيدرية.

$NiR_2(HR)_2$: ذات بنية أحادية وهندسة اوكتاهيدرية.

في ما يخص قيم ثوابت استخلاص هذه المعادن في كل المذيبات تترتب وفق هذا الترتيب:

MIBK > كلوروفورم > طوليان > سيكلوهكزان بالنسبة للنيكل (II)

طوليان > كلوروفورم > سيكلوهكزان بالنسبة للكوبالت (II)

بعد ذلك قمنا بدراسة اثر درجة الحرارة على استخلاص كل من النيكل (II) و الكوبالت (II) في الكلوروفورم. تبين أن استخلاص هذه المعادن يزداد بازدياد درجة الحرارة. قمنا بعد ذلك بحساب المتغيرات الترموديناميكية لكل معدن.

ختمنا هذا العمل بدراسة ظاهرة تشكل معقد مختلط يضم كل من الكوبالت والنيكل حيث تم التأكد من وجود هذا المعقد بواسطة تحليل الأشعة تحت الحمراء وكذا تحليل الطيف المرئي. بنية المعقد المختلط تم إيجادها.

الكلمات المفتاحية: حمض الكبريك، النيكل (II) الكوبالت (II)، الانتقائية، مركب مختلط،

استخلاص، الليكاند.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE.....	01

CHAPITRE I

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

I.1. CARACTERISTIQUES DU NICKEL(II) ET DU COBALT(II)

I.1.1. La provenance du nickel	05
I.1.2. Les multiples usages du nickel	05
I.1.3. Les effets du nickel sur la santé	05
I.1.4. Les normes établies pour le nickel	06
I.1.5. La provenance du cobalt	06
I.1.6. Nocivité du cobalt	07
I.1.7. Procèdes de dépollution des solutions contenant des métaux	07
I.1.7.1. Procèdes traditionnels	07
I.1.7.2. Procèdes récents	09

I.2. GENERALITES SUR L'EXTRACTION PAR SOLVANT DES METAUX

I.2.1. Introduction générale	11
I.2.2. Principe de base de l'extraction par solvant	11
I.2.3. paramètres de l'extraction	13
I.2.3.1. Expression de partage	13
I.2.3.2. Efficacité de l'extraction	14
I.2.3.3. Le facteur de séparation	15
I.2.4. Classification des systèmes et de mécanismes d'extraction	15
I.2.4.1. Extraction directe de sels minéraux	15
I.2.4.2. Extraction de sels minéraux par un extractant neutre	16
I.2.4.3. Extraction des sels minéraux par un extractant basique échangeur d'anions	17

I.2.4.4. Extractant des sels minéraux par un extractant acide échangeur de cation	17
I.2.5. Choix de diluant	18
I.2.6. Effet de la force ionique	20
I.2.7. Mélanges d'extractants et synergisme	20
I.2.7.1. Equilibres synergiques	21
I.2.7.2. Système synergique	21
I.3. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	
I.3.1. Rappel bibliographique sur les bases de Schiff	23
I.3.2. Rappel bibliographique sur les composés organophosphorés	26
I.3.13. Rappel bibliographique sur les acides carboxyliques	31

CHAPITRE II

ETUDE DE L'EXTRACTION DU NICKEL(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE DISSOUS DANS LE CHLOROFORME.

II.1. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.1. Produits et solutions	52
II.1.2. Techniques et appareillage utilisés	52
II.1.3. Procédure analytique de l'extraction	52
II.2. DISCUSSION DES RESULTATS	
II.2.1. Extraction du nickel(II)	54
II.2.1.1. Effet du PH	54
II.2.1.2. Détermination du degré de polymérisation du complexe de nickel	56
II.2.1.3. Effet de la concentration de l'extractant	57
II.2.1.4. Effet de diluant sur l'extraction du nickel(II)	58
II.2.1.5. Effet de la température sur l'extraction du nickel(II)	61

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EXTRACTION DU COBALT(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE DISSOUS DANS LE CHLOROFORME

III.1. PARTIE EXPERIMENTALE	67
III.1.1. Produits et solutions	67
III.1.2. Techniques et appareillage utilisés	67
III.1.3. Procédure analytique de l'extraction	67
III.2. DISCUSSION DES RESULTATS	67
III.2.1. Extraction du cobalt(II)	67
III.2.1.1. Effet du pH sur l'extraction du cobalt(II)	69
III.2.1.2. Détermination du degré de polymérisation du complexe de cobalt	60
III.2.1.3. Effet de la concentration de l'extractant	70
III.2.1.4. Effet de diluant sur l'extraction du cobalt(II)	63
III.2.1.5. Effet de la température sur l'extraction du cobalt(II)	65

CHAPITRE IV

SELECTIVITE D'EXTRACTION DU NICKEL(II) ET COBALT(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE DISSOUS DANS LE CHLOROFORME.

IV.1. PARTIE EXPERIMENTALE	77
IV.1.1. Produits et solutions	77
IV.1.2. Techniques et appareillage utilisés	77
IV.1.3. Procédure analytique de l'extraction	81
IV.2. Traitement théorique de la co-extraction par des extractants acides	72
VI.3. Extraction du couple Ni(II)-Co(II)	82
CONCLUSION GENERALE.	95
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

***LISTES DES
TABLEAUX ET DES
FIGURES***

LISTE DES TABLEAUX

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

Tableau 1	Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide	18
Tableau 2	Espèces extraites avec l'acide caprique et leurs constantes d'extraction	37
Tableau 3	Effet de diluant sur le taux d'extraction du fer(III) avec l'acide n-décanoïque	41
Tableau 4	Constante d'extraction de sodium par les acides carboxyliques	42
Tableau 5	Espèces extraites avec l'acide n-dodécanoïque et leurs constantes de distribution	43
Tableau 6	Les espèces extraites et les constantes d'équilibres des décanoates de Al (III),Ga(III) et In(III).	45

CHAPITRE II **ETUDE DE L'EXTRACTION DU Ni(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE**

Tableau 7	Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du nickel(II) avec l'acide caprique [HR]=0.04M à différentes températures.	47
Tableau 8	Paramètres thermodynamiques de l'extraction du nickel(II)	57

CHAPITRE III **ETUDE DE L'EXTRACTION DU Co(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE**

Tableau 9	Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du cobalt(II) avec l'acide caprique [HR]=0.04M à différentes températures.	65
Tableau 10	Paramètres thermodynamiques de l'extraction du cobalt(II)	67

CHAPITRE IV **SELCTIVITE D'EXTRACTION DU Ni(II) ET DU Co(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE.**

Tableau 11	Les principales bandes d'absorption du complexe de caprate de nickel (II)	90
Tableau 12	Les principales bandes d'absorption des complexes de caprate de cobalt(II)	92

LISTE DES FIGURES

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

Schéma 1	Différents types de ligands à base de Schiff.	23
Schéma 2	Bases de Schiff du type anilinesalicylidène.	25
Schéma 3	acides organophosphorés oxygénés	27
Schéma 4	Extraction du nikel par le PC-88A.	30
Schéma 5	Formules développées du Cyanex 272, Cyanex 301, Cyanex 302	42

CHAPITRE II ETUDE DE L'EXTRACTION DU Ni(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE

figure 1	Effet de pH sur le pourcentage d'extraction de Nickel (II) par l'acide caprique	55
Figure 2	Influence du pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique en chloroforme	56
Figure 3	Dégré de polymérisation du complexe du nickel(II).	57
Figure 4	Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du nickel (II)	58
Figure 5	spectre électronique visible de la phase organique lors de l'extraction du Ni(II)	60
Figure 6	structure possible du complexe de cation métallique (Ni^{2+})	60
Figure 7	Extraction du nickel(II) avec différents solvants	62
Figure 8	Effet de la température sur l'extraction du nickel(II).	63
Figure 9	Influence de la température sur la constante d'extraction du nickel(II).	65

CHAPITRE III ETUDE DE L'EXTRACTION DU Co(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE

figure 10	Effet de pH sur le pourcentage d'extraction de cobalt (II) par l'acide caprique	68
Figure 11	Influence du pH sur l'extraction du cobalt (II) par l'acide caprique en chloroforme	68
Figure 12	Dégré de polymérisation du complexe du cobalt (II).	69
Figure 13	Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du cobalt (II)	72
Figure 14	spectre électronique visible de la phase organique lors de l'extraction du Co(II)	73
Figure 15	structure possible du complexe de cation métallique Co(II)	73
Figure 16	Extraction du cobalt (II) avec différents solvants	74
Figure 17	Effet de la température sur l'extraction du cobalt (II).	75
Figure 18	Influence de la température sur la constante d'extraction du cobalt (II).	77

CHAPITRE IV

EXTRACTION SELECTIVE DU Ni(II) et Co(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE DANS LE CHLOROFORME.

figure 19	Co-extraction du nickel(II) et cobalt (II). Etude théorique	83
Figure 20	Co-extraction du nickel(II) et cobalt(II) par l'acide caprique dans le chloroforme à T= 25°C. $[\text{Ni}^{2+}] = 3,39 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Co}^{2+}] = 6,78 \times 10^{-3} \text{ M}$.	85
Figure 21	Co-extraction du nickel(II) et cobalt(II) par l'acide caprique dans le chloroforme à T= 25°C. $[\text{Ni}^{2+}] = 1,88 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Co}^{2+}] = 9,39 \times 10^{-2} \text{ M}$.	85
Figure 22	Co-extraction du nickel(II) et cobalt(II) par l'acide caprique dans le chloroforme à T= 25°C. $[\text{Ni}^{2+}] = 6,78 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Co}^{2+}] = 6,78 \times 10^{-3} \text{ M}$.	86
Figure 23	Spectre visible de la phase organique lors de l'extraction du couple nickel(II), cobalt dans le chloroforme à T= 25°C. $[\text{Ni}^{2+}] = 3,39 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Co}^{2+}] = 6,78 \times 10^{-3} \text{ M}$.	87
Figure 24	Spectre visible de la phase organique lors de l'extraction du couple nickel(II), cobalt dans le chloroforme, $[\text{Ni}^{2+}] = 6,78 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Co}^{2+}] = 6,78 \times 10^{-3} \text{ M}$.	88
Figure 25	spectre infrarouge de l'acide caprique 0.04M dissous dans le chloroforme	89
Figure 26	Extraction spectre infrarouge de décanoate de nickel.	91
Figure 27	Extraction spectre infrarouge de décanoate de cobalt.	92
Figure 28	Extraction spectre infrarouge du complexe mixte Ni-Co	93

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'environnement et la pollution, ces deux termes qui ont longtemps évoqué dans les esprits des concepts contradictoires, semblent dépendants pour toujours. Cependant, de nombreuses industries de transformation physico-chimique de la matière et plus spécialement, la galvanoplastie, sidérurgie,...etc ; elles sont génératrices de quantités importantes d'effluents aqueux contenant diverses espèces chimiques : substances organiques, métaux lourds (Co, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd... etc), qu'il est nécessaire de traiter avant rejet afin de limiter leurs effets polluants pour l'environnement [9].

Le nickel et le cobalt sont des métaux lourds hautement toxiques, la source la plus importante des flux de déchets de ces deux métaux provient de l'exploitation minière, qui ne cesse d'augmenter ce qui entraîne alors leur présence de plus en plus significative dans les eaux usées et avoir un impact sur l'environnement [1].

Actuellement, que l'exigence de la protection de l'environnement peut être résolue via différents procédés physico-chimiques, cependant, le problème de la valorisation reste entier. En effet, il existe plusieurs procédés qui permettent de récupérer les métaux lourds contenus dans les effluents aqueux parmi lesquels on peut citer la précipitation, l'adsorption sur charbon actif, les échangeurs d'ions, l'électrolyse, la séparation par membrane et l'extraction par solvant [23].

L'extraction par solvant est devenue une méthode de séparation très puissante pour diverses raisons. L'un d'entre eux est, elle est très simple, rapide, sélective et sensible. Cette méthode n'a pas besoin de tout type d'instruments sophistiqués. Les chimistes organiques ont rendu un service inestimable aux chimistes analytiques en synthétisant un ensemble de ligands avec différents groupes fonctionnels contenant divers atomes donneurs.

Tout au long du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques.

Souvent les extractants ne peuvent pas être utilisés seul dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou une partie aux critères demandés (solubilité, stabilité et pouvoir complexant) dans ce cas l'ajout d'un solvant s'avère primordial. Le chloroforme est fréquemment utilisé dans l'extraction par solvant.

INTRODUCTION GENERALE

Les avantages de l'extraction liquide-liquide sont nombreux, la sélectivité peut être excellente avec des conditions expérimentales appropriées, la consommation de l'énergie est minimale, la capacité de traitement (volume et concentration) est très importante. Cette dernière présente deux inconvénients majeurs le premier est la perte de l'extractant (par entraînement dans la phase aqueuse) le deuxième est la perte de solvant organique ; la formation de troisième phase peut parfois gêner la séparation et l'extraction des éléments [9].

Les acides carboxyliques sont commodément utilisés dans l'extraction d'un nombre d'ions métalliques, l'extraction par les acides carboxyliques a été reconnue plus avantageuse que l'extraction par chélation, puisque on peut traiter des solutions de hautes concentrations en métal. Bien que, l'extraction des métaux avec des acides carboxyliques est parfois très compliquée, on a en effet extrait des métaux en compositions bien définies lorsque on a étudié le système en fonction de la concentration de l'acide carboxylique utilisé. Lors de l'extraction de plusieurs métaux qui existent dans la même solution avec un carboxylique il a été remarqué la formation d'un ligand qui contient les deux métaux ensemble ses composés sont appelés les complexes des métaux mixtes [53]

La formation des complexes mixtes durant l'extraction par solvant est généralement indésirable parce que lorsqu'ils se forment, le facteur de séparation pour une paire de métaux est inférieur à la valeur théorique prédite du coefficient de distribution individuel des métaux. Après l'extraction avec les acides carboxyliques, la phase organique peut contenir à la fois les complexes des métaux purs et les complexes des métaux mixtes. Il a été remarqué la formation des complexes mixtes : $\text{NiCoR}_{4.4\text{HR}}$, $\text{ZnNaR}_{3.5\text{HR}}$, $\text{CdNaR}_{3.5\text{HR}}$, $\text{CdNaR}_{3.7\text{HR}}$ et $\text{Al}_3\text{Ga}_3\text{R}_{12}(\text{OH})_6$ lors de l'extraction des cations Ni, Co, Zn, Na, Cd, Al et Ga par l'acide caprique dissous dans le benzène [96].

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'extraction du nickel(II) et cobalt(II) en milieu sulfate par l'acide caprique. Le but est de déterminer les principaux paramètres d'extraction de chaque métal et du complexe mixte. La détermination et l'amélioration de ces paramètres se font par variation du pH, de la concentration de l'extractant, la variation de la nature du diluant et de la température du procédé de l'extraction.

Nous nous sommes par ailleurs intéressés à l'étude de la formation d'un complexe de métaux mixtes à partir du nickel(II) et du cobalt(II) et déterminer sa structure

Le travail présenté dans ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

INTRODUCTION GENERALE

Le premier chapitre, est réservé pour les généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux ainsi que les rappels bibliographiques concernant les différents extractants utilisés en général et les acides carboxyliques en particulier.

Le deuxième chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique en fonction des paramètres pH, concentration de l'extractant, le diluant et la température.

De la même manière le troisième chapitre, sera consacré aux résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique en fonction des paramètres pH, concentration de l'extractant, le diluant et la température.

Le quatrième chapitre est réservé à l'étude de la sélectivité d'extraction du Ni(II) et Co(II). Nous avons étudié la coextraction des complexes mixtes par la méthode des pentes et les méthodes spectroscopiques Visible et IR.

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

CHAPITRE I

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

I.1. CARACTERISTIQUES DU NICKEL(II) ET DU COBALT(II)

I.1.1. La provenance du nickel

Le nickel est présent naturellement dans l'environnement. On le trouve le plus souvent associé au soufre, à l'arsenic et à l'antimoine. Il est dispersé sous diverses formes à la suite de phénomènes naturels (ex. : feux de forêts, embruns de mer, irrptions volcaniques). Les composés du nickel sont le plus souvent présents sous forme de particules dans l'atmosphère, excepté le nickel tétracarbonyle que l'on retrouve exclusivement sous forme de vapeur. Le nickel est un des constituants naturel des poussières en suspension dans l'atmosphère et provient de la croûte terrestre. Sa concentration est de l'ordre de 0,03 % [1]. Le nickel est présent dans l'environnement principalement en raison des activités humaines telles que la combustion de carburant (dont l'huile à chauffage), l'extraction et la production de nickel (fusion, affinage, transbordement de matériel à différents stades de transformation), la fabrication de l'acier, le nickelage, la transformation du plomb dans les fonderies, l'incinération de déchets et la production de boues de station de traitement des eaux usées, [2].

I.1.2. Les multiples usages du nickel

Le nickel est un métal très utile couramment employé, en raison de ses propriétés physiques uniques qui permettent de le combiner à d'autres métaux (fer, cuivre, chrome et zinc) pour en faire des alliages. Ces alliages et composés de nickel sont utilisés dans la fabrication de la monnaie, de bijoux, de placages, de batteries et de couleurs céramiques, etc. L'acier inoxydable, composé aussi de nickel, est utilisé pour de nombreuses applications (usages domestique, médical et industriel). Le nickel entre dans la fabrication de produits d'entretien ménager et de blanchiment, de cosmétiques, d'implants articulaires, de dispositifs intra-utérins contraceptifs stérilets, et d'aiguilles d'acupuncture. Il est également présent dans la fumée de cigarettes [3].

I.1.3. Les effets du nickel sur la santé

Le nickel et ses composés présents dans l'environnement peuvent être absorbés par l'humain de trois façons il peut être avalés, respirés ou encore assimilés par la peau, ses

effets sur la santé sont : Le nickel et ses composés présentent à court et à long termes des risques d'allergies ou d'inflammation, notamment de l'asthme et des problèmes cutanés [2].

I.1.4. Les normes établies pour le nickel

La norme environnementale pour le nickel total dans l'air ambiant selon le règlement sur l'assainissement de l'atmosphère est de 12 ng/m^3 ($0,012 \text{ ug/m}^3$) pour une période de 1 an. Notons que pour les travailleurs, les seuils normés sont différents. Ainsi, selon le Règlement sur la santé et la sécurité du travail, les valeurs d'exposition moyenne pondérée (VEMP, exposition moyenne sur 8 heures) pour les différents composés de nickel varient de $0,1 \text{ mg/m}^3$, soit $100 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ (sulfate de nickel et composés solubles)³ à 1 mg/m^3 , soit $1\,000 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ pour le nickel métallique. Il importe de noter ici que les valeurs pour les travailleurs sont souvent plus élevées que celles pour la population générale en raison de la présence de sous-groupes plus sensibles (ex. : femmes enceintes, nouveau-nés, etc.) et d'une durée d'exposition quotidienne plus importante (24 h plutôt que 8 h/jour) pour la population[4].

I.1.5. La provenance du cobalt

Le cobalt est un élément que l'on trouve dans toutes sortes de composés chimiques présents dans l'environnement. C'est une substance terreuse naturellement présente en quantités infimes dans le sol, les plantes et les aliments. À l'état pur, le cobalt est un métal dur et brillant, de couleur gris acier ou noire. Il existe aussi comme cobalt II et cobalt III, qui forment un certain nombre de sels organiques et inorganiques. Le cobalt est habituellement présent avec d'autres métaux comme le cuivre, le nickel, le manganèse et l'arsenic. La plupart des roches, des sols, des plantes, des animaux et des eaux de surface et souterraines en contiennent une infime quantité. La terre, les poussières, l'eau de mer, les éruptions volcaniques et les feux de forêt sont tous des sources naturelles de cobalt, qui est aussi libéré dans les milieux naturels par les fumées de charbon et de pétrole, les gaz d'échappement des véhicules et des avions, et les procédés industriels qui emploient du cobalt ou ses composés. Le cobalt et les sels de cobalt ont de nombreuses applications industrielles. Ils servent à fabriquer des superalliages pouvant maintenir leur robustesse à des températures élevées,

des agents de séchage de peinture, des colorants pigmentaires et des apprêts pour l'émail vitrifié recouvrant les accessoires en métal des salles de bain et les gros appareils électroménagers (réfrigérateurs, cuisinières, etc.) Certains isotopes radioactifs du cobalt, par

exemple le cobalt 60, sont utilisés en médecine nucléaire comme agents de thérapie et pour des travaux de recherche. Le cobalt d'origine naturelle peut demeurer dans l'air pendant quelques jours, mais subsiste dans le sol et les eaux pendant des années [5].

I.1.6. Nocivité du cobalt

Le cobalt est un élément trace indispensable à la vie humaine. Il est présent dans la vitamine B 12 et aide l'organisme à assimiler cette vitamine essentielle. Il est aussi employé comme traitement contre l'anémie, parce qu'il favorise la production de globules rouges. Le cobalt est peu toxique par comparaison à bien d'autres métaux présents dans le sol.

L'exposition à une très forte concentration de cobalt peut néanmoins nuire à la santé. Des affections pulmonaires (asthme, pneumonie, respiration sifflante) ont été observées chez des travailleurs qui avaient respiré de l'air très pollué par du cobalt. On n'a pas observé, toutefois, d'affections du cœur chez des personnes anémiques ou des femmes enceintes qui ont subi un traitement au cobalt. On a observé des anomalies du fœtus chez des animaux de laboratoire exposés à une forte concentration de cobalt pendant la grossesse. Néanmoins, le cobalt est indispensable à la croissance et au développement de certains animaux [6].

I.1.7. Procédés de dépollution des solutions contenant des métaux

Parallèlement aux procédés traditionnels de dépollution d'autres techniques plus performantes permettent d'atteindre de très faibles concentrations résiduelles se sont développées, parmi celles-ci, particulièrement : les méthodes biotechnologiques [7-9] et les procédés membranaires [10].

I.1.7.1. Procédés traditionnels

a. Précipitation

Les procédés par précipitation de composés insolubles (hydroxydes, carbonates, sulfures) sont, sans doute, les plus connus et les plus anciens [11-12]. Ils dépendent essentiellement du pH du milieu, des produits, des produits de solubilité et des potentiels redox du milieu. La méthode la plus fréquemment utilisée consiste à neutraliser la solution en élevant le pH pour former des hydroxydes qui précipitent. Une simple décantation permet alors de séparer la phase solide contenant le polluant et la phase liquide constituant la solution

épurée ; de tels procédés peuvent nécessiter dans certains cas des quantités importantes de réactifs, rendant ainsi la méthode peu attractive d'un point de vue économique. Il faut signaler que cette

Que cette technique ne permet pas l'élimination totale des cations dissouts, une quantité inférieure au produit de solubilité demeurant en solution après le traitement. Ces concentrations limites, souvent supérieurs aux normes actuelles, nécessite alors des traitements complémentaires.

b. Echange d'ions

Les traitements par échange d'ions sont également très utilisés. Il consistent à faire passer la solution à traiter sur le matériau susceptible d'échanger un ion (le plus souvent Na^+ ou H^+) avec le cation polluant.

Les échangeurs d'ions les plus couramment rencontrés peuvent être soit de nature inorganique comme les zéolithes et les argiles [13], soit organique, les plus connus de ces derniers sont les résines échangeuses d'ions qui sont des polymères, souvent des polystyrène reliés par des groupements divinylbenzènes, sur lesquels sont greffés des groupements ionisés. Dans le cas des résines échangeuses de cations, les groupements les plus utilisés sont les sulfonates pour les résines fortement acides et les carboxylates pour les résines faiblement acides. De nombreuses applications existent industriellement : adoucissement, déminéralisation, traitement d'effluents [14-16]. Les traitements par échange d'ions présentent l'avantage d'une mise en œuvre facile, mais ont pour inconvénient un coût d'investissement relativement élevé lorsque les volumes à traiter sont importants, et des frais de fonctionnement non négligeables liés à la régénération du matériau lorsqu'il est saturé.

c. Chromatographie classique

Elle comprend une phase solide (adsorbant) ou liquide (dissolvant) stationnaire, et une phase mobile : liquide ou gazeuse, on distingue :

- Chromatographie de partage : phase stationnaire est un liquide, la phase mobile est un liquide ;
- Chromatographie d'adsorption : phase stationnaire est un solide, la phase mobile est un liquide ;

- Chromatographie en phase gazeuse, elle-même comprend :
 - Chromatographie de partage en phase gazeuse : phase stationnaire est un liquide, la phase mobile est un gaz (vapeur) ;
 - Chromatographie d'adsorption en phase gazeuse : phase stationnaire est un solide, la phase mobile est un gaz (vapeur).

d. Autres procédés

Parmi les autres procédés traditionnels susceptible d'être mis en œuvre, nous pouvons citer :

- **Les méthodes électrochimiques** qui consistent à réduire le cation sur une électrode sous l'action d'un courant électrique [17]. Très simple de mise en œuvre, ces méthodes présentent l'inconvénient de maintenir dans la solution traitée des concentrations résiduelles relativement importante ;
- **L'extraction liquide-liquide** qui est très utilisée dans l'industrie nucléaire, mais dont l'usage demeure limité par le coût des produits utilisés [18], cette méthode est utilisée dans notre travail.
- **L'extraction liquide-solide** est une opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer ou de dissoudre, par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide un ou plusieurs composant (solide ou liquide) mélangés à un solide [19] ;
- **L'adsorption** qui consiste à fixer par voie chimique ou physique le micropolluant à la surface ou à l'intérieur des pores d'un matériau. Les charbons actifs, très utilisés pour éliminer les molécules organiques sont peu efficaces pour la rétention des métaux [20].

I.1.7.2. Procédés récents

Des procédés faisant appel à la biotechnologie ou aux procédés membranaires ont été développés ces dernières années.

a. Procédés biotechnologiques : Bien qu'il soit difficile d'effectuer un classement nous distinguerons :

- Celles qui utilisent des micro-organismes (bioaccumulation des métaux lourds par des bactéries [21], des champignons [9] ou des algues [21] ;

- Celles qui mettent en œuvre des matériaux d'origine naturelle, la cellulose et ses dérivés [22].

b. Procédés membranaires : Les procédés membranaires, utilisés depuis quelques années dans l'industrie (agroalimentaire, peinture, dessalement...), tendent à se développer actuellement dans le traitement des eaux [11].

Leur principe consiste à faire circuler une solution à travers une paroi mince (membrane semi-perméable), sous l'effet d'une force motrice (pression, concentration, champs électrique) en arrêtant certaines molécules et en laissant passer d'autres. La sélection peut s'effectuer :

- Soit par la taille des pores ;
- Soit par des critères d'affinité entre molécules ou ions.

I.2. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

I.2.1. Introduction

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.

Le principe est alors fondé sur la distribution du soluté entre ces deux phases en fonction de son affinité pour chacune d'elles [7]. Soit un composé, appelé soluté, dissout dans un liquide, l'éluant. Le solvant dissout le soluté mais non l'éluant, avec ce dernier il forme deux phases liquides non miscibles, dans lesquelles le soluté se répartit en fonction de son affinité propre pour l'une ou pour l'autre des phases, c'est le phénomène de partage du soluté entre ces deux phases. Après séparation des phases, on peut, par une décantation, séparer les deux phases : l'extrait (riche en solvant) et le raffinat (riche en éluant).

Si le solvant a judicieusement été choisi, on peut le séparer facilement du soluté, et obtenir ce dernier pur. Généralement il reste dans le raffinat une quantité notable de soluté, c'est pourquoi on recommence plusieurs fois l'opération. 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 [23].

I.2.2. Principe de base de l'extraction liquide – liquide (extraction par solvant)

Le partage d'une espèce chimique entre deux phases liquides immiscibles, mises en contact par agitation, implique l'égalité des potentiels chimiques μ de l'espèce M entre les deux phases [24-25]:

$$\mu_{aq} = \mu_{org} \rightarrow \Delta\mu = 0 \quad 1$$

Les indices aq , org désignent respectivement la phase aqueuse et la phase organique.

Par définition :

$$\mu_{aq} = \mu_{aq}^{\circ} + RTLn a_{aq} \quad 2$$

$$\mu_{org} = \mu_{org}^{\circ} + RTLn a_{org} \quad 3$$

a: Activité chimique de M dans la phase aqueuse et organique.

μ° : Potentiel chimique standard de M dans la phase aqueuse et organique.

D'après les équations 2 et 3

$$\Delta\mu = \Delta\mu^{\circ} + RTLn \frac{a_{M,org}}{a_{M,aq}} = 0 \quad 4$$

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

$$\frac{a_{M,org}}{a_{M,aq}} = \exp\left\{\frac{\Delta\mu^{\circ}}{RT}\right\} = P_M \quad 5$$

L'équation 4, dite loi de distribution, implique qu'à la température et pression constante, le rapport $\left(\frac{a_{M,org}}{a_{M,aq}}\right)$ soit constant à l'équilibre.

$$\frac{a_{M,org}}{a_{M,aq}} = P_M \quad 6$$

P_M : est la constante de distribution.

Dans chaque phase, l'activité chimique « a » est liée à la concentration « C_M » par la loi de Berthollet Nernst :

$$a_M = \delta_M C_M \quad 7$$

δ : Coefficient d'activité.

On a:

$$P_M = \frac{\delta_{M,org} C_{M,org}}{\delta_{M,aq} C_{M,aq}} = \exp\left\{\frac{\Delta \mu^\circ}{RT}\right\} \quad 8$$

I.2.3. Paramètres de l'extraction

I.2.3.1. Expression du partage

Dans le cas le plus simple d'extraction, le rapport de distribution est constant conformément à la loi de distribution de Nernst classique, un soluté va se répartir essentiellement entre les deux immiscibles solvants de sorte que, à l'équilibre le rapport des concentrations du soluté dans les deux phases à une température particulière sera constant, à condition que le soluté ne soit pas impliquée en interaction dans l'une des phases ou dans l'autre .

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} = D \quad 9$$

où «Kd» est nommé le coefficient de distribution.

Les écarts par rapport à la loi de distribution proviennent de deux sources :

Premièrement la négligence des corrections de l'activité, deuxièmes la participation de la soluté dans les interactions chimiques dans l'une des phases ou bien les deux phases de solvants. Bien plus important sont les changements des caractéristiques du soluté dans l'extraction à cause des changements chimiques qui se produisent. Ces changements ne représentent pas un échec de la loi. Plutôt, ils ajoutent des complexassions à l'expression de distribution, La distribution de l'acide acétique entre l'eau et le benzène peut illustrer les effets des interactions chimiques du soluté. La répartition de l'acide acétique lui-même peut être décrite comme suit [26]:



$$K_D = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{org}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{aq}} \quad 11$$

Cependant, l'acide acétique se dissocie en phase aqueuse



$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad 13$$

Et forme un dimer dans le benzène [27]



$$K_P = \frac{[(\text{CH}_3\text{COOH})_2]_{\text{org}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{org}}^2} \quad 15$$

La distribution globale de l'acide acétique est décrite par "D", qui est

$$D = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{org}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{aq}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{org}} + [(\text{CH}_3\text{COOH})_2]_{\text{org}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{aq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{aq}}} \quad 16$$

Lors de l'incorporation de l'expression d'équilibre dans les équations 10, 11, 13,14 il en résulte

$$D = \frac{K_D [1 + 2K_P [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{org}}]}{1 + K_A / [\text{H}^+]} \quad 17$$

Cela montre comment la distribution de l'acide acétique varie en fonction du pH et de la concentration de l'acide acétique [27].

I.2.3.2. Efficacité de l'extraction

Le terme plus couramment utilisé pour exprimer l'efficacité d'extraction par les Chimistes analytiques est le pourcentage de l'extraction "E", qui est lié à "D" comme suit

$$\% \text{ Extraction}(E) = \frac{100[A]_{\text{org}}V_{\text{org}}}{[A]_{\text{org}}V_{\text{org}} + [A]_{\text{aq}}V_{\text{aq}}} = \frac{100D}{D + \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}} \quad 18$$

V_{org} : Volume de la phase organique.

V_{aq} : Volume de la phase aqueuse.

Le pourcentage d'extraction varie avec le rapport volumique des deux phases comme ainsi qu'avec D . Il peut également être vu à partir de l'équation 16 qu'aux valeurs extrêmes de « D », « E » devient moins sensible aux changements de « D ». Par exemple, à un rapport en volume de phase de l'unité, pour toute valeur de D inférieure à 0,001, le soluté peut être considéré quantitativement retenu dans la phase aqueuse tandis que pour des valeurs de D à partir de 500 à 1000, la valeur de « E » change seulement de 99,5 à 99,9% [29-28].

1.2.3.3. Facteur de séparation

Etant donné que l'extraction par solvant est utilisée pour la séparation de différents éléments et espèces les uns des autres [30], il devient nécessaire d'introduire un terme pour décrire l'efficacité de la séparation de deux solutés. Le facteur de séparation α est lié au taux de distribution individuel comme suit :

$$\alpha = \frac{[A]_{\text{org}}/[B]_{\text{org}}}{[A]_{\text{aq}}/[B]_{\text{aq}}} = \frac{[A]_{\text{org}}/[A]_{\text{aq}}}{[B]_{\text{org}}/[B]_{\text{aq}}} = \frac{D_A}{D_B} \quad 19$$

Où A et B représentent les solutés respectifs.

Dans les systèmes où l'un des rapports de distribution est très faible et l'autre relativement grand, la séparation complète peut être rapidement et facilement atteinte. Si le facteur de séparation grand mais le rapport de distribution le plus petit est suffisamment grand, alors moins de séparation des deux composants se produit. Il est alors nécessaire d'appliquer différentes techniques pour supprimer l'extraction de la composante indésirable.

1.2.4. Classification des systèmes et des mécanismes d'extraction

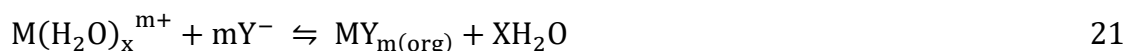
La classification des extractants peut se faire en considérant à la fois leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que les mécanismes d'extraction qu'ils induisent. Généralement, on classe les extractants sur la propriété qu'ont leurs groupements fonctionnels à relâcher ou accepter des protons. [30].

1.2.4.1. Extraction directe des sels minéraux

La charge du cation métallique peut être neutralisée par un anion minéral exemple le fer en milieu chlorure donne un certain nombre de complexes dont l'espèce neutre FeCl_3 [5].

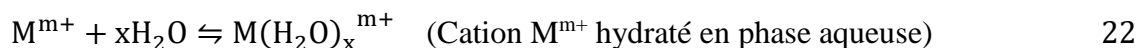


De même en milieu nitrate, les ions uranyle peuvent donner le triplet d'ions $[\text{UO}_2^{2+}, 6\text{H}_2\text{O}, 2\text{NO}_3^-]$. Mais ces espèces neutres sont solvatées par les molécules d'eau et ne montrent pas une grande affinité pour des solvants inertes tels que le benzène ou le CCl_4 . Ainsi les espèces minérales extraites de façon notable par les solvants inertes sont assez rares. Ce sont des molécules dans lesquelles la coordinence est saturée en même temps que la charge, comme les chlorure volatils tel que GeCl_4 ($D = 100$) et des oxydes volatils tel que RuO_4 ($D = 58$) dans CCl_4 .

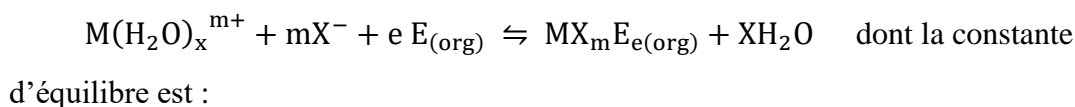


1.2.4.2. Extraction de sels minéraux par un extractant neutre

L'extractant neutre possède des groupements donneurs (O, S, P) sans hydrogène labile. C'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions donneur-accepteur avec les cations métalliques de la phase aqueuse. Celui-ci est alors coextrait avec un anion minéral sous forme de complexe neutre. Dans le cas d'un extractant E, d'un cation métallique M^{m+} et d'anions X^- , l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



Et en suite



$$K = \frac{[\text{MX}_m\text{E}_{e(\text{org})}]}{[\text{M}^{m+}][\text{X}^-]^m[\text{E}_{(\text{org})}]^e} \quad 23$$

Le coefficient de la distribution du métal s'écrit alors :

$$D = \frac{[\text{MX}_m\text{E}_{e(\text{org})}]}{[\text{M}^{m+}]} = K[\text{X}^-]^m[\text{E}_{(\text{org})}]^e \quad 24$$

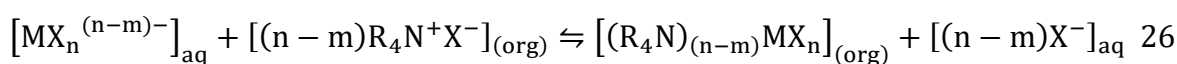
1.2.4.3. Extraction des sels minéraux par un extractant basique échangeur d'anions

L'extraction d'un cation métallique par échange anionique ne peut intervenir que dans la mesure où sa nature et celle des espèces chimiques présentes en solution aqueuse sont favorables à son engagement dans un complexe de charge négative.



Dans ce cas, le phénomène responsable de l'extraction est l'interaction électrostatique entre un cation et un anion plus ou moins étroitement associés dans la phase organique. Un des ions de l'extractant, généralement le cation à caractère organique, est soluble dans le diluant en raison de son haut poids moléculaire, tandis que l'autre est susceptible de s'échanger avec les ions du même signe de la phase aqueuse.

Les sels d'ammonium quaternaires, d'arsonium ou phosphorium de haut poids moléculaires peuvent s'associer à un anion complexe métallique et former ainsi une paire d'ions électriquement neutre et extractible l'équilibre d'extraction s'écrit :



Pour former le complexe anionique $MX_n^{(n-m)-}$ en phase aqueuse, on peut utiliser une forte concentration d'un anion minéral complexant en phase aqueuse. Ces complexes anioniques peuvent être extraits s'il existe dans le milieu des actions à caractère organique marqué capables de s'associer aux complexes anioniques pour donner une paire d'ions soluble dans la phase organique. C'est le cas des sels d'ammonium quaternaires.

1.2.4.4. Extraction de sels minéraux par un extractant acide ou échangeur de cations

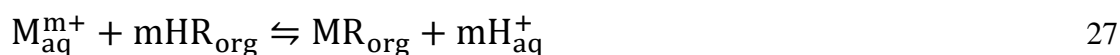
Les extractants acides sont caractérisés par un groupement donneur susceptible de libérer un proton, par exemple : -OH, -COOH, -SO₃H, =NH, -NH₂, -SH, -ASO₃H₂, -PO₃H₂.

Les plus fréquemment employés sont :

- ✓ Les acides carboxyliques comme les acides versatiques ou naftaliques.
- ✓ Les acides sulfoniques comme l'acide dinonyl-naftylsulfonique (HDNNS).

- ✓ Les pyrazolones.
- ✓ Les acides mono et dialkylphosphoriques comme l'acide éthylhexylphosphorique (HDEHP).

L'extraction se produit par un simple échange de proton H^+ de l'extractant contre le cation minéral de la phase aqueuse pour former un complexe organosoluble suivant l'équation :



I.2.5. Choix du diluant

Souvent les extractants purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial. Deux types de diluants peuvent être utilisés :

Les diluants inertes : qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide.

Les diluants actifs qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une 2^{ème} phase organique en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté [31].

Les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour le choix du diluant :

- ✓ insolubilité avec l'eau.
- ✓ Faible viscosité.
- ✓ Une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins 120 Kg m^{-3} .
- ✓ Une tension interfaciale avec l'eau inférieure à 10 N.m^{-1} .
- ✓ Une stabilité chimique et une absence de toxicité.

Le mélange extractant + diluant constitue le solvant.

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

Tableau 1 : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide [105]

		Masse volumique (g.cm ⁻¹)	Constante diélectrique E	Solubilité dans l'eau (g/l d'eau)
Hydrocarbures	n- hexane	0.66	1.9	0.15
	n- heptane	0.68	1.9	0.05
	Cyclohexane	0.78	2.0	0.1
	Benzène	0.89	2.3	1.8
	Toluène	0.86	2.4	0.5
	Mésitylène	0.86	2.0	<0.1
Hydrocarbures substitué	Dichlorométhane	1.33	9.1	20
	Chloroforme	1.50	4.8	10
	Tétrachlorure de carbone	1.60	2.2	0.8
	Dichloroéthane 1,2	1.26	10.4	9
	Nétrométhane	1.14	36	10
Alcool	Hexanol-1	0.82	13.3	7
	Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
Ether	Diéthylique	0.72	4.2	75
	di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.7
Cétones	Diéthylecétone	0.81	17	47
	Méthylisobutycétone	0.8	13.11	16
	Cyclohexanone	0.95	18.5	50

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés. Selon les interactions spécifiques avec le soluté, on peut les classer en :

- **solvants protiques** (hydrogène mobile): eau, acides, ammoniac, alcools, phénols, amides non substitués ;

- **solvants aprotiques dipolaires** (ne peuvent pas donner de protons mais sont fortement polaires): cétones, nitriles, sulfones;

• **solvants aprotiques apolaires** particulièrement les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.

I.2.6- Effet de la force ionique

Il est connu dans la 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 [32].

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad 28$$

μ : Etant la force ionique du milieu aqueux.

Z_i : Nombre de charge de l'espèce i.

C_i : Concentration molaire l'espèce i.

I.2.7. Mélanges d'extractants et synergisme

On parle de synergisme lorsque le rendement observé avec le mélange d'extractant est supérieur à la somme des pouvoirs extractifs des deux extractants pris séparément. La synergie est donc, l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal, et l'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme.

$$SC = \frac{D_{12}}{D_1 + D_2} \quad 29$$

Avec :

D_1 : Coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 1.

D_2 : Coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 2.

D_{12} : Coefficient de distribution de l'espèce extraite par le mélange d'extractants 1 et 2.

$SC > 0$: Synergie positive.

$SC < 0$: Synergie négative ou antagonisme.

$SC = 0$: Pas d'effet (synergie nulle).

I.2.7.1. Equilibres synergiques

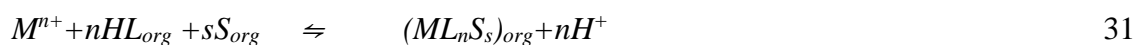
Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans le système synergique sont les suivants [33]:

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



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

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



$K_{ex\ s}$: Constante d'équilibre d'extraction synergique.

De ces deux équilibres dérive l'équilibre synergique suivant :



K_s : Constante de synergie.

I.2.7.2. Systèmes synergiques

Cette classification est pour tous les systèmes synergiques par association de deux extractants [34]

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

- **Extractants acides** : On cite les acides phosphoniques, les acides phosphoniques et les acides mono- et dialkylphosphoriques.
- **Extractants basiques** : Les amines primaires, secondaires et tertiaires et les sels d'ammonium quaternaires.
- **Extractants solvatants** : On cite les tri-alkylphosphates, les oxydes tri-alkyl phosphonique.

- **Extractants chélatants** : On cite les bases de Schiff, les oximes et les pyrazolones.

Les agents extractants diffèrent par leurs mécanismes d'action dans l'extraction mais aussi par d'autres caractéristiques par lesquelles les bons agents extractants se distinguent, et pour lesquelles ils sont généralement utilisés à l'échelle industrielle ; ces caractéristiques sont :

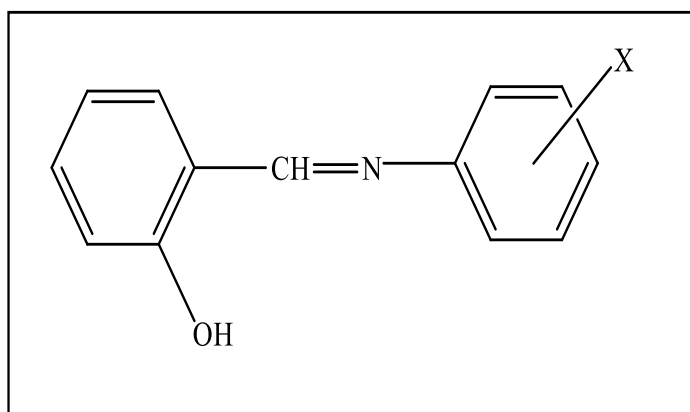
- Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une augmentation de la température ou du pH [35]
- Un fort pouvoir d'extraction ;
- Etre ininflammable, non volatil et non toxique ;
- Une très faible solubilité dans les phases aqueuses ;
- Un faible prix de revient ;
- Une très forte solubilité dans les diluants couramment utilisés ;
- Doit permettre une réextraction facile ;
- Avoir une bonne cinétique d'extraction.

I.3. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Dans le but d'extraire le nickel(II) et le cobalt(II) et d'étudier l'effet du pH, de la concentration de l'extractant, du diluant ainsi que l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide par l'acide caprique; nous avons fait une recherche bibliographie sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels et **les acides carboxyliques** en particulier. Les extractants les plus connus peuvent être classés comme suit :

I.3.1. Extraction par les extractants de type bases de Schiff

Les bases de Schiff, nommé d'après Hugo Schiff, sont des composés comportant une double liaison "C=N" avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle, et pas un hydrogène, ce sont donc les imines secondaires. Les ligands types bases de Schiff et leurs complexes représentent une classe importante de chélatants dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts conséquents ont été déployés pour systématiser les méthodes synthétiques pour l'obtention de ces composés. Cette catégorie de composés a été une sorte de modèles pour les ligands porphyrines et leurs complexes de métaux de transition qui ont suscité pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs et ce, en se basant sur leur importance sur le plan biologique ainsi que sur le plan industriel étant donné que ces structures dérivent systématiquement des produits présents dans les systèmes vivants notamment dans le foie qui constitue le siège de nombreuses réactions d'oxydation au moyen des cytochromes [37].



X= H, o-CH₃, o-OCH₃, p-OCH₃, m-OCH₃

Schéma 1: Bases de Schiff du type anilinesalicylidène

En 1981, J. Aggett et coll [36] ont extrait l'ion métallique cuivre(II) en utilisant une série de bases de Schiff tétradentées. Parmi ces derniers, on peut citer : la bis(acétylacétone)-éthylenediimine, la bis(salicylaldehyde)-éthylenediimine, la bis(benzoyl-acétone)-propylenediimine et la bis(salicylaldehyde)-o-phenylenediimine. L'extraction a été réalisée dans différents solvants tels: le chloroforme, le toluène et le MIBK, ce qui leur a permis d'établir les pH de demi-extraction et la stœchiométrie des espèces extraites. Ces mêmes auteurs ont utilisé ses bases de Schiff dans l'extraction liquide-liquide des cations métalliques tels que le Fe(III), Co(II) et Ni(II).

Une série de bases de Schiff du type anilinesalicylidène différemment substituées (Schéma 2) ont été utilisées comme des nouvelles molécules extractantes vis-à-vis de l'extraction de cuivre(II) en milieu sulfate (force ionique=1) dans le chloroforme. La stœchiométrie des complexes extraits est du type $\text{CuR}_2(\text{HR})$ et les constantes d'extraction dépend de la position de substituant sur la partie aniline [35].

En 1993, S. Abe et coll. [37] ont étudié l'extraction liquide-liquide des ions métalliques tel que le cuivre(II), le manganèse (II), le cobalt (II), le nickel (II) et le zinc (II) par deux type de bases de Schiff ; acyclique et macrocyclique (schéma 6), contenant des groupements phénoliques. Les groupements phénoliques dans le macrocycle ont conduit à une grande augmentation de l'extraction de ces ions.

M. Hadj Youcef [38] à étudié les effets structuraux des o-hydroxy bases de Schiff bidentées suivants : la N-salicylideneaniline (SA), la N-(2-hydroxy-1-naphthalidene) aniline (HNA), la N-salicylidène-1-naphtylamine (SN), et la N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)-1-naphtylamine(HNN) (schéma 10), dans l'extraction liquide-liquide de cuivre(II). La stœchiométrie de l'espèce organométallique extraite a été déterminée par la méthode des pentes, il s'agit d'un complexe du type $\text{CuR}_2\text{HR}(\text{H}_2\text{O})_{(\text{org})}$ pour la (SA) et la (HNA), et un complexe du type $\text{CuR}_2(\text{H}_2\text{O})_2_{(\text{org})}$ pour la (SN) et la (HNN).

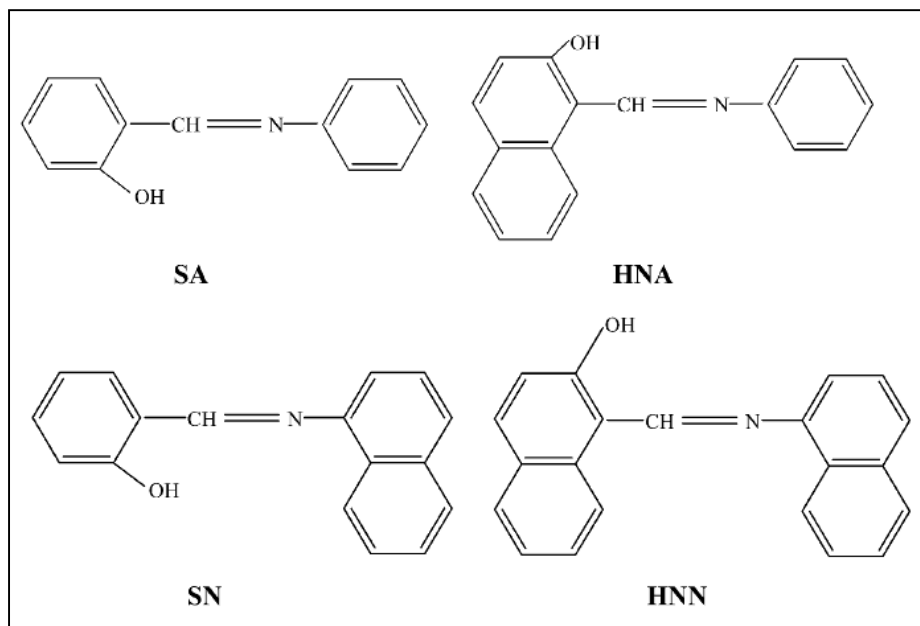


Schéma2 : Structure des o-hydroxy bases de Schiff.

Les valeurs des constantes d'extraction pour les quatre différents extractants utilisés ont été calculées dans les diluants tels que ; chloroforme, toluène et cyclohexane, ce qui a permis d'établir l'ordre d'extractibilité suivant :

(SA) > (HNA) > (SN) > (HNN) dans le chloroforme.

(HNA) > (HNN) > (SA) > (SN) dans le toluène.

(HNA) > (SA) > (SN) dans le cyclohexane

Une étude effectuée par Y. Boukraa et coll [39], décrit l'effet de substituant sur l'extraction cuivre(II). Ils ont trouvé qu'avec l'anilinesalicylidène, le cuivre(II) est extrait comme un complexe chélate mixte, CuR_2HR . En présence de substituants, le complexe est extrait comme chélate simple, CuR_2 . Après la détermination des constantes d'extraction, l'efficacité de l'extraction suit l'ordre suivant :



A.Aidi et coll [40] ont étudié l'extraction par solvant du cuivre(II) ($1.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$) en milieu sulfate ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33\text{M}$) par N-(2-hydroxybenzylidène) aniline (0.01- 0.04M) en fonction

des paramètres suivants : pH, concentration de l'extractant, la nature de diluant, et la température. Ils ont trouvé que :

-Les espèces extraites est de forme CuR_2 dans le cyclohexane et le toluène et un mélange de CuR_2 , CuR_2HR dans le chloroforme ;

-L'extraction augmente avec la température, ceci implique que l'extraction est endothermique ; l'extraction est meilleure dans l'ordre suivant : cyclohexane > toluène > chloroforme.

L. V. Ababei et coll [41] ont utilisé une base de Schiff type N- isonicotinamido-4-chlorobenzalaldimine pour réaliser des nouveaux complexes avec les métaux de transition tels que ; Cu(II), Co(II) et Cd(II).

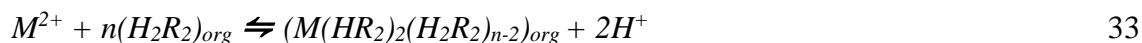
I.3.2. Extraction par les composés organophosphorés

On trouve dans cette classe des composés, à la fois des composés oxygénés et soufrés. Les sites actifs sont centrés autour d'un atome de phosphore coordonné quatre fois.

I.3.2.1. Extraction par les acides organophosphorés oxygénés

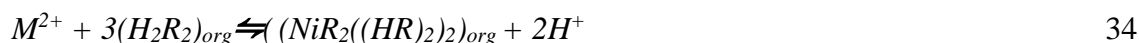
Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement $\text{POH}(=\text{O})$. Ce sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très usités en extraction liquide-liquide. Ils sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvation. En effet, l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre une liaison solvatante. Compte tenu de son pKa relativement faible, le groupement hydroxyle peut, quant à lui, perdre un proton et réaliser ainsi une liaison covalente. Les composés organophosphorés les plus utilisés sont présentés dans le schéma 3 :

Le mécanisme d'extraction décrit par certains auteurs lors de l'extraction du nickel(II) et du cobalt(II) par des acides mono-organophosphorés, suit la réaction générale suivante:



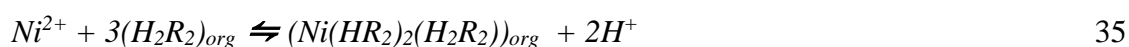
Le complexe du cobalt extrait est sous forme tétraédrique et a pour stœchiométrie : $Co(HR_2)(H_2R_2)$. Pour de faibles concentrations, les auteurs proposent, pour le complexe du nickel en solution, la stœchiométrie suivante : $Ni(H_2R_2)(H_2O)_2$. Dans tous les cas, le cobalt est mieux extrait que le nickel.

L'extraction du nickel et du cobalt par ces extractants s'effectue suivant la réaction ci-dessous :

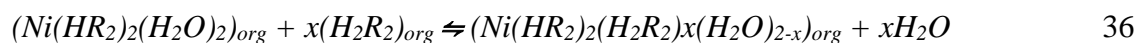


Toutefois, A. Preston [35] a montré que suivant la concentration de l'extractant PC-88A, trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II) :

- entre 0,25 mol/l et 0,30 mol/l, $n = 2$;
- entre 0,38 mol/l et 1,00 mol/l, $n = 3$; (décrit par l'équation ci-dessous);
 - enfin entre 1,00 mol/l et 2,00 mol/l, $n = 4$.



A. Preston explique ce phénomène par l'augmentation du nombre de liaisons entre métal et ligand d'où la concentration de l'extractant entraîne l'échange d'une molécule d'eau liée au nickel par une molécule de ligand phosphoré (dimère) suivant L'équation schéma ci-dessous.



Concernant l'effet de la température, d'après A. Preston, on constate donc que l'extraction du nickel(II) par les acides organophosphorés donne des complexes octaédriques

quelle que soit la température. Par contre, l'augmentation de la température provoque un changement de géométrie du complexe du cobalt(II). En effet, il passe d'une géométrie octaédrique à tétraédrique.

La température permet d'améliorer l'extraction du cuivre et du cobalt dans la phase organique, mais n'influence pratiquement pas à l'extraction du nickel, La seule façon d'améliorer l'extraction du nickel(II) est alors d'augmenter la concentration de l'extractant.

En ce qui concerne le cobalt, il est extrait avec une quantité d'eau négligeable. En effet, le rapport des concentrations $[H_2O]/[Co(II)]$ est égale à 0,3 pour le PC-88A et 0,1 pour le HDTMPEP.

D'autres auteurs [36] ont également fait cette remarque pour le zinc(II). En effet, dans les complexes extraits $ZnR_2(HR)$ (majoritaire) et $ZnR_2(HR)_2$ (minoritaire), aucune molécule d'eau n'a été observée.

Cette différence de comportement vis-à-vis de l'eau entre le cobalt, le zinc et le nickel doit sûrement être attribuée à la géométrie du complexe extrait qui, dans le cas du cobalt et du zinc est tétraédrique, alors qu'elle est octaédrique dans le cas du nickel.

Généralement l'extraction du nickel est plus faible que celle du cobalt car le complexe obtenu est plus hydrophile du fait de la présence de molécules d'eau coordonnées au métal. Le contraire, aucune molécule d'eau n'est associée au complexe du cobalt.

F. Ghebghoub et coll [44] ont étudié l'extraction du cuivre(II) ($1.57 \times 10^{-3} M$) en milieu sulfate de sodium (0.33M) par l'acide phosphorique di (2-éthyl hexyle) (D2EHPA, HR) (0.01, 0.02 et 0.04 M) à 25°C. Des solvants polaires et non polaires ont été utilisés comme diluants dont le but est de déterminer les coefficients stœchiométriques des complexes extraits et leurs constantes d'extraction et l'effet de diluants pour ce système d'extraction.

L'extraction est meilleur selon l'ordre suivant : 1-octanol > cyclohexane > MIBK > CCl₄ > toluène.

I.3.2. Acides organophosphorés soufrés

Il existe une autre famille d'organophosphorés dit soufrés, mais qui, grâce à l'introduction d'un atome de soufre, peuvent permettre des améliorations au niveau de l'extraction. Les acides organophosphorés soufrés ont exactement la même structure que les organophosphorés oxygénés, sauf qu'un ou plusieurs atomes d'oxygène ont été remplacés par des atomes de soufre. Les composés les plus courants sont les Cyanex 302 et 301, Cyanex 272 représentés sur le schéma 6.

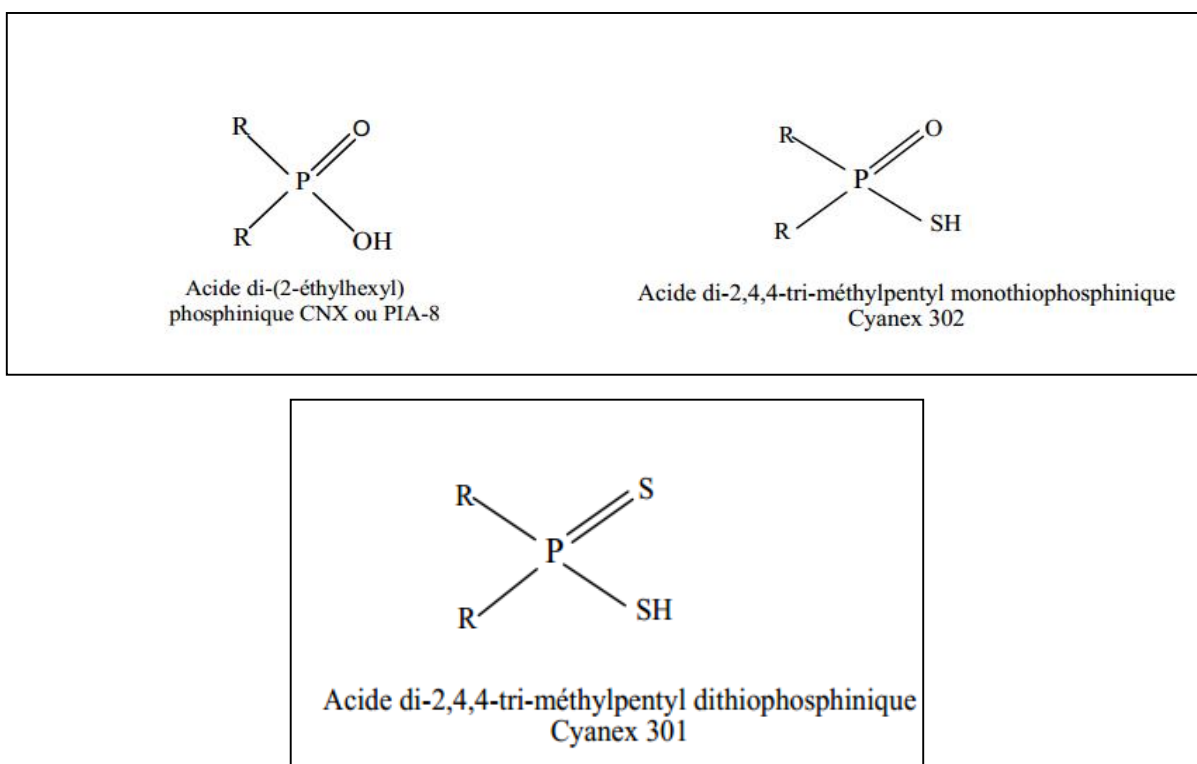


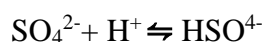
Schéma 6 : Formules développées du Cyanex 272, du Cyanex 301 et du Cyanex 302.

avec: R : $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$

Contrairement aux extractants organophosphiniques (Cyanex 272) et monothiophosphiniques (Cyanex 302) qui, grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires, se présente sous forme dimère dans des solvants de faible polarités, les extractants dithiophosphiniques sont, quant à eux, sous forme monomère. En effet, le groupement S-H est un donneur de proton relativement faible, et l'atome de soufre agit comme un accepteur de proton, nettement moins fort que l'oxygène.

Tait et coll [45] se sont intéressés à l'extraction et à la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) par les Cyanex 301, 302 et 272 dans le toluène en présence de sulfate d'ammonium. Il a ainsi montré que le Cyanex 301 est l'extractant le plus puissant vis-à-vis du nickel et du cobalt.

D'une manière similaire, Sole et coll. [46] ont comparé l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre(II), du zinc(II) et du fer(III) (10^{-3} M) en milieu sulfate, avec ces mêmes extractants. Ils ont étudié l'effet de la force ionique par ajout de sulfate de sodium dans la phase aqueuse. Pour le Cyanex 272, une augmentation de 1,0 mol.l⁻¹ de Na₂SO₄ déplace le pH_{1/2} d'extraction d'une unité de pH vers les pH basiques. Cette observation peut être expliquée par l'équilibre suivant en phase aqueuse :



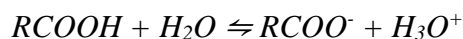
Cette réaction consomme les protons libres de la phase aqueuse et augmente par là même, son pH.

Reckelton et coll. [47] ont montré, quant à eux, que l'ordre d'extraction croissante Cyanex 272 (pKa = 6,37) < Cyanex 302 (pKa = 5,63) < Cyanex 301 (pKa = 2,61), pouvait être corrélé au pKa, donc au caractère acide de l'extractant. Plus le nombre d'atomes de soufre dans l'extractant augmente, plus l'acidité augmente plus l'extraction du métal est meilleure.

I.3.3. Extraction par les acides carboxyliques

La fonction acide carboxylique est fortement polaire grâce au groupe carbonyle et au groupe hydroxyle qui la compose. Ceci permet la création de ponts hydrogène par exemple avec un solvant polaire comme l'eau, les alcools à courte chaîne carbonée...etc. De part cette propriété, les acides carboxyliques de petite taille (jusqu'à l'acide butyrique) sont complètement solubles dans l'eau. Les molécules d'acides sont capables de former

Des dimères stables par liaison hydrogène, ce qui explique pourquoi leur température d'ébullition est plus élevée que celle des alcools correspondants. Dans les conditions normales de température et de pression, les acides carboxyliques se présentent à l'état liquide (tant que leur chaîne carbonée comporte moins de 9 atomes de carbone), solide, et sous la forme d'isomères optiques. En solution dans l'eau, l'acide se dissocie partiellement en ion carboxylate, selon l'équation :



Comme les alcools, les acides carboxyliques montrent un caractère acide et basique : la déprotonation en ions carboxylates est facile, mais la protonation est plus difficile. Ils possèdent donc un pKa plus faible que celui des alcools.

En fait l'acidité des acides carboxyliques s'explique par l'effet inductif dans le groupement carboxyle : la liaison C=O est très polarisée (l'électronégativité de l'oxygène est supérieure à celle du carbone) ce qui fait que le carbone est électrophile, et qu'il attire les électrons de l'autre oxygène. Or cet autre oxygène est lui-même lié à un hydrogène, et cette liaison est aussi polarisée, donc l'électron de l'hydrogène qui s'est rapproché de l'oxygène est attiré à son tour par le carbone électrophile. Cet hydrogène devient donc très facilement mobile, d'où l'acidité du groupement carboxyle [45].

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

Les extractants de type acides carboxyliques ont trouvé des applications dans le traitement hydrométallurgie des métaux de base. Par exemple, ils ont été utilisés dans la séparation du cuivre de nickel et de cobalt. L'élimination des impuretés de l'électrolyte de cobalt, la séparation de l'yttrium et les métaux des terres rares, la coextraction du cobalt et du nickel, la récupération du gallium et d'indium[7].

Hok-Bernstrom a publié une série de documents traitant l'analyse quantitative des équilibres d'extraction impliquant les carboxylates métalliques [48].

Depuis lors, l'extraction de carboxylates métalliques a été largement étudié et le sujet a été revu de temps en temps par les auteurs suivants: Fletcher et coll [49], Flett et coll [50], Ashbrook [51], Miller [52], Rice [53], Brzozka et coll [54]. Martinov a élaboré une compilation des données de l'extraction de métaux avec des acides organiques incluant les acides carboxyliques [55].

I.3.3.1. Extraction simple

En 1954 Sundaram et Banerjee [56] ont étudié l'extraction des cations inorganiques de béryllium Be^{2+} à partir d'une solution aqueuse contenant 2.60 mg de BeO/ml à 3.07 mg de BeO/ml avec l'acide butyrique, qui est un acide gras, dissous dans les solvants suivants :

Chloroforme, benzène, tétrachlorure de carbone, l'acétate éthyle, l'éther et l'acétate d'amyle, l'ajustement du pH était réalisé avec l'ammoniac, d'après les résultats quantitatifs de cette étude l'extraction est une fonction du pH ou on a constaté que pour un $\text{pH} < 7$ l'extraction est faible alors que pour un pH qui varie entre 9.3-9.5 le taux d'extraction est maximale est varié entre 90% à 94%. L'effet du solvant a été étudié pour différentes concentrations d'acide butyrique où l'ordre d'efficacité des solvants utilisés est le suivant : chloroforme > acétate d'éthyle > éther > benzène > acétate d'amyle > tétrachlorure de carbone. L'ajout de 30% de sels : KCl chlorure de potassium, KNO_3 le nitrate de potassium, NH_4NO_3 nitrate d'ammonium (effet de sel) a amélioré le taux d'extraction et cela peut-être dû à l'effet salting-out.

Hök-Bernström [57] a étudié en 1956 l'extraction de l'uranium UO_2^{+2} avec l'acide salicylique, le solvant est le hexone-0.1 M NaClO_4 , (hexone : méthyl isobutyl cétone) la température 25°C . La concentration de UO_2^{+2} varie de $5 \times 10^{-5}\text{M}$ à 10^{-3}M alors que la concentration de l'extractant varie entre 10^{-2}M et 1M . Les résultats indiquent que les espèces prédominantes dans la phase organique sont $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{R})_2(\text{H}^+)_{-2}$ et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{R})_3(\text{H}^+)_{-2}$. Les complexes formés en quantité appréciable dans la phase aqueuse sont $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{R})(\text{H}^+)_{-1}$ et $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{R})(\text{H}^+)_{-2}$. Des expérimentations comparatives ont été exécutées avec l'acide méthoxybenzoïque (HR). Le complexe extrait dans la phase organique est UO_2B_2 alors que le complexe $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ se forme dans la phase aqueuse .

Hök-Bernström [58] a également étudié en 1956 l'extraction du thorium avec trois acides carboxyliques : acide salicylique H_2R , acide méthoxybenzoïque HR et acide cinnamique HR. Dans le méthylisobutyle cétone et dans le chloroforme à 25°C . Il a utilisé l'acide salicylique dissous dans le méthyl isobutyle cétone et a fini par trouver que seules les espèces $\text{Th}(\text{HR})_4$ existent dans la phase aqueuse, et que seules les espèces $\text{Th}(\text{HR})_4.\text{H}_2\text{R}$ existent dans la phase organique et que l'équilibre de la phase organique peut s'écrire de la manière qui suit :



En utilisant le chloroforme comme solvant les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants (on a remarqué une faible solubilité de l'acide salicylique dans le chloroforme)

En 1963 Shikheeva et coll [59], ont étudié l'extraction du Fe(III), Cu(II), Mn(II) et Co(II) d'une solution sulfate à 25°C par l'acide naphthénique dissous dans la gazoline a été étudié comme une fonction du pH. Le pH a été varié par une neutralisation graduelle des solutions métalliques avec l'hydroxyde de sodium, les valeurs obtenues du $pH_{1/2}$ sont : Fe 2.1, Cu 2.9, Zn 5.3-5.7, Mn 5.9 et Co 6.1. Une étude de la séparation des sulfates de Cu, Zn et Na avec l'acide naphthénique (1.0M) dissous dans le kérosène a été établie par Olteanu et al a montré que le cuivre peut être séparé à pH 5.0-5.5 ou 5.5-6.0, puis le zinc à 7-8 [60].

Shikheeva a travaillé sur la composition du naphthénate de cobalt qui a été obtenue par la mesure de coefficient de distribution entre l'eau et l'éther du pétrole à des valeurs variées de pH et de concentrations d'acide (HR), les stoechiométries proposées sont $CoR_2H_2R_2$ et $CoR_2.2H_2R_2$. Bauer et Lindstrom [61], ont montré qu'en présence du sodium les composés

$Na[CoR_2(HR)_2]$ et $Na[CoR_2(HR_2)_2]$ ont été obtenus. Avec le même acide et en utilisant soit l'éther ou l'hexane comme diluant seulement une séparation modérée a été remarquée pour les terres rares.

Une étude comparative établie par le même auteur ou il a utilisé l'acide méthoxybenzoïque comme extractant. Il a conclu que la phase organique contient le complexe non chargé ThR_4 , alors que dans la phase aqueuse il se forme les complexes suivants : ThR^{3+} , ThR_2^{2+} , ThR_3^+ et ThR_4 et ce utilisant le hexone comme solvant. Les résultats

Obtenus avec le chloroforme n'ont pas été satisfaisants. Lors de l'extraction avec l'acide cinnamique des difficultés ont été rencontrées à cause de l'hydrolyse des cations métalliques du thorium.

En 1964 Alekperov et coll [62] ont étudié l'extraction des métaux avec les acides naphthénique. Le gallium et l'aluminium ont été extraits à pH qui varie de 3 à 5 avec les acides naphthéniques dans le kérosène-ether.

En 1965 Ogawa et coll [63] ont établie une étude spectrophotométrique de la formation d'un complexe entre le fer(III) et l'acide salicylique dans un domaine de pH allant jusqu'à 6.

Cette étude est une tentative qui vise à tester la capacité de l'acide salicylique utilisé comme réactif à déterminer par spectrophotométrie les cations métalliques fer(III) en présence de fer(II). Trois complexes sont formés dans la solution d'acide : $\text{Fe}(\text{Sa})^+$, $\text{Fe}(\text{Sa})_2^-$, $\text{Fe}(\text{Sa})_3^{3-}$ où Sa^{2-} est l'anion salicylate, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}^-)(\text{COO}^-)$. Il a été remarqué que l'augmentation du pH provoque une augmentation du rapport de l'acide acétique par rapport au métal. A la fin de cette étude il était devenu évident que l'acide salicylique est capable d'extraire le fer(III) en présence de fer(II) et ce dans un domaine de pH allant de 2 à 3.

En 1965 Tanaka et coll [64] ont étudié l'extraction du cobalt(II) par l'acide décanoïque dissous dans le benzène. Ils ont trouvé que les complexes dimères se forment lorsque la charge de la phase organique est élevée, alors que les monomères sont formés lorsque la charge de la phase organique diminue.

En ce qui concerne l'extraction des ions métalliques alcalins avec des acides carboxyliques aliphatiques allant de C7 jusqu'à C9, Mikhailichenko et coll [65], ont établi des études en 1966 ; 1967 dans lesquelles l'ordre d'extractibilité des ions étudiés était : $\text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

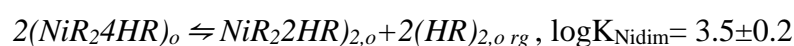
Haffenden et coll [66], ont étudié en 1967 la distribution du cuivre Cu(II) entre la phase aqueuse, ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 à 1.00 M qui fournit un milieu salin de force ionique constante), et la phase organique, qui contient un grand excès d'acide pivalique (acide 2,2-diméthyle propanoïque abrégé HR) dissous dans le toluène, comme une fonction du pH de l'équilibre aqueux et cela à différentes concentrations de Cu(II) et d'acide pivalique.

Il est évident qu'à côté des espèces polymères (probablement le dimère $(\text{CuR}_2\text{HR})_2$), une petite quantité environ 10 pour cent du monomère est également présente dans la phase organique.

En 1968 Schweitzer et coll [67], ont étudié les extractions du zinc de concentrations 10^{-7}M - 10^{-3}M , contenu dans des solutions aqueuses 0.1M de perchlorate de sodium, dans différents milieux organiques (benzène, chloroforme, 4-méthyl-2-pentanone) au moyen de cinq acides aliphatiques monocarboxyliques contenant de 1 à 10 atomes de carbone et du 1-amino-butane. L'extraction est augmentée quand le poids moléculaire de l'acide, la concentration de l'acide, le pH et la concentration du 1-amino-butane augmentent (le 1-amino-butane est ajouté dans le but d'améliorer le rendement de l'extraction).

Les extractions sont indépendantes de la concentration en zinc. On prend le système d'acide hexanoïque l'espèce prédominante dans la phase aqueuse Zn^{2+} alors que l'espèce qui prédomine dans la phase organique est ZnR_2HR . lorsque le poids moléculaire des acides utilisés comme extractants diminue, il serait attendu que les espèces prédominantes deviendraient moins organophiliques et ainsi une diminution de l'extraction serait attendu.

En 1968 Tanaka et coll [68], ont étudié l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique (décanoïque) dissous dans le benzène à 25°C, la force ionique de la solution est ajustée à 0.1M par une solution de perchlorate de sodium. Ils ont trouvés que des caprylates monomériques NiR_24HR et dimériques $(NiR_22HR)_2$ sont responsable de l'extraction du nickel(II). L'équilibre monomère-dimère correspondant s'écrit comme suit :



Les espèces qui résultent de cet équilibre sont rassemblées dans le tableau 2

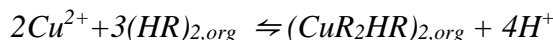
Tableau 2: Espèces extraites avec l'acide caprique et leurs constantes d'extraction

Espèce extraite	Constante d'extraction $\text{Log}K_{m,jx}$
NiR_24HR	-11.34±0.05
$(NiR_22HR)_2$	-19.15±0.05

En 1969 Pietsch et coll [69], ont examiné les possibilités d'extraction de 20 cations métalliques (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ce^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Cr^{3+} , UO_2^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} et Bi^{3+} avec une série d'acides aliphatiques carboxyliques (C5-C10) dans le chloroforme, pour un pH (2-10) . Le nombre de métaux extraits augmente avec le nombre d'atomes de la chaîne carbonée. Pour un métal particulier, le pourcentage d'extraction n'augmente pas toujours linéairement avec la longueur de la chaîne. Dans certains cas, il diminue après avoir atteint un maximum, avec un acide intermédiaire de la série. En se basant sur les différentes extractibilités, il est possible d'effectuer diverses séparations.

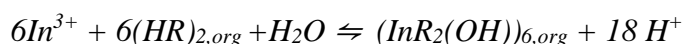
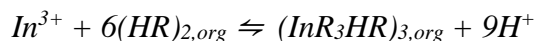
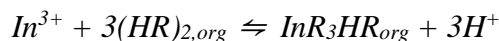
En 1970 l'extraction du cuivre(II) par les acides carboxyliques aliphatiques dans le benzène à partir d'une solution de 0,1 M (Na, H) ClO_4 a été étudiée à 25°C par Kojima et coll. [70]. Les acides carboxyliques aliphatiques utilisés sont: l'acide n-butyrique,

n-valérique, n-caproïque, n-heptanoïque, n-caprylique, le n-pélargonique, et n-caprique. Les auteurs ont trouvé que les espèces extraites étaient des complexes dimériques, $(CuR_2.HR)_2$, l'équilibre d'extraction est écrit comme suit:



Les mêmes auteurs ont confirmé que le coefficient de distribution de l'acide carboxylique augmente avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de cet acide. Par contre, la constante d'extraction K_{ex} , reste constante quel que soit le nombre d'atomes de carbone de l'acide carboxylique choisi.

Tanaka et coll [71], ont étudié la partition de l'indium à 25 ° C entre l'eau et le benzène contenant l'acide caprique, ce dernier est de concentration allant de 0,25M jusqu'à 1,25 M tandis que la concentration totale de l'indium est 15×10^{-3} M. Monomériques, trimériques et hexamériques caprylates d'indium sont responsables de l'extraction. Les structures de ces espèces sont : InR_3HR , $(InR_3HR)_3$ et $(InR_2(OH))_6$ les équilibres d'extraction sont écrits comme:

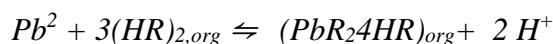
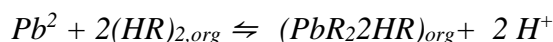


$$\log K_{ex(\text{monomère})} = -7.34 \pm 0.05.$$

$$\log K_{ex(\text{trimère})} = -18.60 \pm 0.2.$$

$$\log K_{ex(\text{hexamère})} = -36.1 \pm 0.2.$$

L'extraction du plomb a été effectuée par Nakasuka et coll [72], avec l'acide caprique dissous dans du benzène à 25°C. Deux espèces monomères existaient dans la phase organique dont les stœchiométries sont : PbR_2HR et PbR_24HR . Les équilibres correspondants sont :

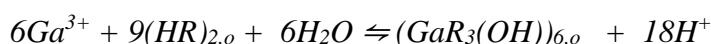
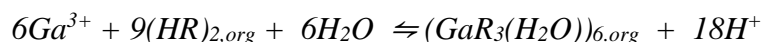


Pour lesquels les constantes d'extraction ont été déterminées comme

$$\log K_{12} = \log ([PbR_2HR]_{org}[H^+]^2/[Pb^{2+}][HR]^{2+}) = -7.12 \pm 0.05$$

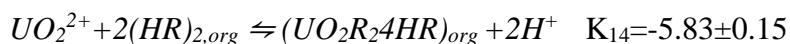
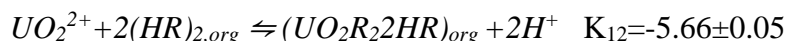
$$\log K_{14} = \log ([PbR_24HR]_{org}[H^+]^2/[Pb^{2+}][HR]^{3+}) = -6.80 \pm 0.1$$

En 1972 Hiromichi et coll [73], ont investi la partition du gallium entre la phase aqueuse et celle du benzène contenant l'acide caprique, $[HR]=0.4M - 2.0M$ à $25^\circ C$, la concentration totale en gallium est $4.3 \times 10^{-3}M$. Deux hexamériques caprylates de gallium ont été responsables de l'extraction. Les compositions de ces espèces sont $GaR_2(OH)_6$ et $(GaR_3(H_2O))_6$ ou $(GaR_2(OH)(HR))_6$ l'équilibre correspondant s'écrit comme suit :



$$\log K_{ex \text{ hexamer1}} = -34.3 \pm 0.1 \text{ et } \log K_{ex \text{ hexamer2}} = 35.8 \pm 0.1.$$

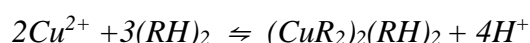
En 1972 Nakasuka et coll [74], ont étudié l'extraction de l'uranium(VI) par l'acide caprique à $25^\circ C$. Deux uranyles caprylates monomères de différentes compositions existaient dans la phase organique dont les stœchiométries sont : UO_2R_22HR et UO_2R_24HR . Les équilibres de l'extraction de l'uranium(VI) sont décrits comme suit :



En 1972 Jaycock [75], a étudié l'extraction du cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) à partir d'une solution aqueuse vers des phases organiques : l'heptane et le 1-octanol qui contenaient des acides carboxyliques à longue chaîne : versatique 911 acide, naphthénique acide, octoïque et decoïque acide. Les forces ioniques des solutions ont été ajustées avec des sels de sodium ou de potassium ou bien avec du perchlorate de sodium. Des mesures de la distribution d'équilibre et des mesures spectroscopiques ont permis d'élucider la nature des espèces extraites.

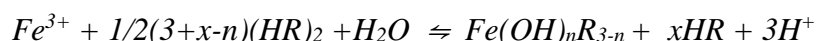
Dans les solvants non-polaires tel que l'heptane, et dans le cas ou le rapport de l'acide au métal est élevé les espèces $(CuR_2)_2(RH)_2$, $(NiR_2)_2(RH)_4$, $(CoR_2)_2(RH)_4$ étaient les plus importantes mais d'autres espèces sont devenues importantes lorsque ce rapport a diminué comme $(CuR_2)_2$. A partir des analyses graphiques il est assumé que le complexe dimérique de la forme $(CuR_2)_2(RH)_2$ est principalement extrait lorsque l'acide est en excès dans la phase organique.

Il est évident que le complexe dimérique non-solvaté $(CuR_2)_2$ existait lorsque l'acide diminue dans la phase organique, l'équation de l'extraction s'écrit alors comme suit :



Pour le cobalt(II) extrait avec l'acide octoïque dans l'heptane les résultats graphiques ont indiqué que l'espèce prédominante est $(CoR_2)_2(RH)_4$ pour le nickel(II) un excès suffisant d'acide dans l'heptane conduit à un complexe dimère majoritaire $(NiR_2)_2(RH)_4$ extrait dans la phase organique.

En 1973 Cattral et coll [76] ont discuté l'extraction du fer(III) à partir d'une solution aqueuse de nitrate par les acides carboxyliques suivants: n-octanoïque, n-nonanoïque, n-décanoïque, 2-éthylhexanoïque, 3,5,5-triméthylhexanoïque et phénylacétique. Le premier objectif de ce travail est de comprendre l'effet de la structure de l'acide sur l'extraction deuxièmement élucider la nature des complexes extraits dans les systèmes précités. L'extraction peut être alors décrite par l'équation :



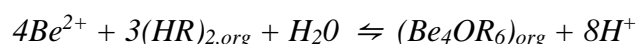
Les résultats obtenus montrent qu'une augmentation de l'extraction est accompagnée par une augmentation du pH pour une concentration de 1M pour l'acide phénylacétique, 1M d'acide n-décanoïque, 1M d'acide n-octanoïque et 0.1M d'acide 2-éthylhexanoïque 0.1M d'acide,3,3,5-triméthylhexanoïque et 0.1M d'acide n-nonanoïque dissout dans le benzène, la concentration initiale du fer(III) est 10^{-3} M. On a aussi remarqué qu'il y avait une dépendance entre le rendement de l'extraction et la concentration de l'acide carboxylique utilisé. Pour des valeurs faibles de pH des complexes de type FeR_3 et $FeR_3.HR$ ont tendance à se former alors qu'aux valeurs élevés de pH se forment des complexes hydrolysés de type $FeOHR_2$, $Fe(OH)_2R$.

L'effet de diluant a été étudié pour l'acide n-décanoïque à trois différentes valeurs de pH, les résultats obtenus nous informent que la variation du diluant n'a pas un grand effet sur l'efficacité d'extraction du fer(III) ceci le montre le tableau 3 ci-dessous

Tableau 3: Effet de diluant sur le taux d'extraction du fer(III) avec l'acide n-décanoïque

diluant	E(%)		
	pH=2.45	pH=2.70	pH=2.85
Nitrobenzene	26.6	76.8	89.5
Cyclohexane	16.7	74.2	86.9
Chloroforme	20.1	72.8	86.1
Tetrachloride de carbone	1.5	70.6	84.5
Benzène	11.2	60.2	81.4
Chlorobenzene	9.9	57.7	80.9

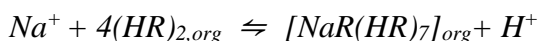
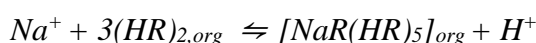
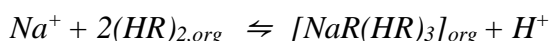
En 1975 Kodama et coll [77], ont extrait le berylium de concentration totale de 9.76×10^{-4} M, avec l'acide caprique, 0.25M - 2.00M, dissous dans le benzène. La caprylate tétramérique basique de berylium Be_4OR_6 est responsable de l'extraction, l'équilibre s'écrit comme suit :



$$\log K_{ex(tetramer)} = -22.6 \pm 0.1.$$

Les analyses Rayon X ont prouvé que la structure de cette carboxylate est tétraédrique. Les coefficient de distribution de In, Te, Sb, Sn, As, Ge, V, Fe, Tl, Cd et Zn entre les phases aqueuses de force ionique constante et les phase contenant l'acide naphthénique ont été déterminés à l'aide d'un colorimètre en 1967. Le pH était ajusté par l'addition d'une solution de carbonate de sodium. En général le coefficient de distribution augmente avec l'augmentation du pH dans les courbes de pente croissante. Le pH à la partie la plus forte de la pente dépend de l'acidité du métal de la manière suivante : Sn(II) 3.0, In(III) 3.5, Sn(IV) 3.5, Cu(II) 5.5, Zn(II) 6.5 mais les courbes de Te(IV), Tl(I), As(III), Ge(IV) et V(V) étaient moins réguliers. Très faibles coefficients de distribution ont été constatés pour As(III), Ge(IV) et V(V) ce qui indiquent leur présence en tant qu'espèces anioniques non extraites.

Les sels des métaux alcalins sont généralement utilisés afin de maintenir constante la force ionique de la phase aqueuse. Donc, même dans l'extraction d'un ion métallique autre que les ions des métaux alcalins avec les acides carboxyliques, on doit également considérer l'extraction d'ions des métaux alcalins, soit sous forme d'un carboxylate simple ou une carboxylate métallique mixte. Pour l'extraction d'ion de sodium par l'acide décanoïque dans le benzène, Nakasuka et coll [78], ont proposé l'équilibre d'extraction suivant :



Le tableau 4 regroupe les constantes d'extraction du sodium pour différents acides carboxyliques.

Tableau 4 : constante d'extraction de sodium par les acides carboxyliques [35]

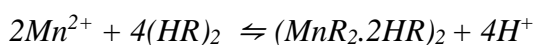
Phase organique	Espèce extraite	logK _{ex}
Nonanoïque/decane	NaL(HL) ₄ (H ₂ O) _{aq}	-9.69
Nonanoïque/isooctanol	NaL(H ₂ O) _{aq}	-8.28
Decanoïque/benzene	NaL(HL) ₃ NaL(HL) ₅ NaL(HL) ₇	-7.22
Versatique/n -octane	NaL(HL) ₂ , NaL(HL) ₃	-7.64

Van Der Zeeuw [79], a étudié en 1979 l'extraction du Co(II) et Ni(II) à partir d'un milieu sulfate, la concentration totale du sulfate a été ajusté à 0.55M par ajout de MgSO₄ ou Na₂SO₄, avec l'acide versatique. Le comportement du cobalt(II) et du nickel(II) lors de l'extraction c'est montré fortement dépendant de la concentration en jeu et plus particulièrement de R, qui est le rapport entre la concentration en agent d'extraction et celle du métal, et sa variation au cours de l'extraction.

A des valeurs élevées de R le complexe formé avait $(n, m, x)=(2, 2, 2)$ pour le nickel et $(2, 0, 2)$ pour le cobalt, ce qui signifie les stœchiométries $(NiR_2.2HR)_2$ et (CoR_2) respectivement (R signifie l'anion de l'acide versatique). Dans le cas du nickel pour $(n, m, x)=(2, 0, 2)$ et $(2, 1, 2)$ sont aussi acceptables. Pour des valeurs de R très faibles la formule moyenne est $(NiR.2HR)_2$ pour le nickel(II) et $(CoR.2HR)_2$ pour le cobalt(II). Pour des valeurs intermédiaires de R les compositions étaient $Ni_2R_3.4HR$ pour le nickel(II) et $Co_2R_3.4HR$ pour le cobalt(II).

Pour l'extraction du cobalt(II) avec grand excès d'acide octanoïque (1M acide v.s 0.05M de cobalt) la composition des complexes formés est $CoR_2.2HR$. Quelques compositions dimériques spécialement $CoR_2.2HR_2$ existent aussi. Pour un chargement très élevé (0.2M de cobalt v.s 0.5M d'acide octanoïque) les complexes les plus probables étaient $(CoR_2)_2$, CoR_2 , $CoR_2.2HR$ et $(CoR_2.2HR)_2$. Pour le fer trivalent extrait avec un grand excès d'acide versatique les complexes possibles sont $(FeR_3.3HR)_2$, $(FeR_3.2HR)_2$, $(FeR_3.HR)_2$, $(FeR_3)_2$, $(FeR_3.3HR)_3$ [104]

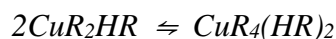
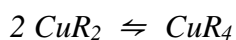
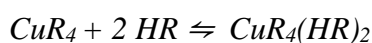
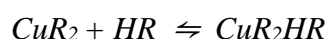
En 1978 Bartecki et coll [80], ont examiné l'équilibre d'extraction dans le système $(MnCl_2-NH_4Cl -acide\ caprique-CCl_4)$. La phase organique contenait des composés d'ammonium à part les complexes de Mn (II). L'interprétation des résultats par la méthode graphique et par la méthode de régression linéaire sur la base d'un modèle d'équilibre unique a montré que les espèces dominantes dans la phase organique est un complexe binucléaire $(MnR_2.2HR)_2$. L'équilibre correspondant s'écrit :



En 1979 La distribution du Cu, Ni, Co et Mn ($[M^{2+}] = 0.005M - 0.01 M$) entre la solution aqueuse de nitrate de sodium, $NaNO_3$ (0.1 M) et l'acide versatique 911 (0.1-2.0 M) diluée avec du benzène a été étudiée par Shibata et coll [81]. Ils ont montré que seulement les espèces extraites du cuivre ont une structure dimérique de la composition $(CuR_2.HR)_2$, tandis que les deux formes monomérique et dimérique ont été trouvées dans l'extraction du Ni, Co, Mn. La composition des espèces extraites a été trouvée:

$NiR_2.4HR$ et $(NiR_2.2HR)_2$, $CoR_2.4HR$ et $(CoR_2.2HR)_2$, et $MnR_2.4HR$ et $(MnR_2.2HR)_2$, respectivement.

En 1980 Yamada et coll [82], ont étudié l'extraction du Cu(II) par l'acide décanoïque d'une concentration de 0.5 mol.dm^{-3} à 2.0 mol.dm^{-3} dissous dans le 1-octanol à 25°C où la concentration totale du cuivre est de $5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$, la force ionique de la solution est 0.1M (NaClO_4). décanoates monomériques et dimériques de cuivre étaient responsables de l'extraction. Les espèces impliquées dans la phase organique sont CuR_2 , CuR_2HR et $\text{CuR}_4(\text{HR})_2$. Les équilibres de formation et de dimérisation des décanoates de cuivre sont :



Avec $\log K_{\text{ad,monomère}} = -0.24 \pm 0.04$,

$\log \beta_{\text{ad,dimer}} = -0.41 \pm 0.04$, $\log K_{\text{dim-1}} = 3.46 \pm 0.06$ et

$\log K_{\text{dim-2}} = 3.53 \pm 0.06$ respectivement.

En 1982 avec l'acide naphthénique, Singh et coll [83] ont trouvé les espèces extraites de Zn(II), Cd(II), et Hg(II) pour être $\text{ZnR}_2(\text{HR}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CdR}_2(\text{HR})_2$ et $(\text{HgR}_2 \cdot 2\text{HR})_2$, respectivement, et la constante d'extraction diminue dans l'ordre $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Zn}$.

En 1984 Beneitez et coll [84], ont étudié la distribution du cobalt(II) entre l'eau et l'acide dodécylthioglycolique abrégé HDTG, dissous dans du kérosène. tous les milieux organiques étaient constitués de solutions tampons (acide acétique/acétate de sodium) et, dans chaque cas on ajusté la force ionique à 1 mol/dm^3 , à l'aide de nitrate de sodium. On a isolé les principales espèce de cobalt(II) qui se retrouve dans la phase organique et on les a caractérisées en se basant sur l'analyse élémentaire, l'analyse thermogravimétrique et sur les spectres IR. Les analyses graphiques indiquent que le complexe $(\text{Co}(\text{DTG})_2)_2(\text{HDTG})$ est le plus extrait.

En 1984 Preston [85], a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques tels que (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+}) par différents acides, tels que les acides versatique 10, 2-bromodécanoïque, naphthénique, et diisopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un $\text{pH}_{1/2}$ de 4,49.

Avec d'autres composés, le pH $\frac{1}{2}$ est supérieur à 5,26 et atteint 6,34 dans le cas de l'acide versatique.

En 1985 Elizalde et al [86], ont étudié l'extraction de Ni (II) à partir d'un milieu nitrate de force ionique 2.0 mol.dm^{-3} par l'acide n-dodécanoïque (HR) dissous dans le toluène à 293°K . Les mesures de la distribution de l'ion métallique dans une large gamme de pH et de concentration d'acide carboxylique ont été effectuées. Les espèces qui existent dans la phase organique sont NiR_2 , $\text{NiR}_2(\text{HR})_2$, $[\text{NiR}_2(\text{HR})_2]_2$ et $[\text{NiR}_2(\text{HR})_2]_3$. Les constantes d'équilibre pour les différentes réactions d'extraction sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5 : Espèces extraites avec l'acide n-dodécanoïque et leurs constantes d'extraction

Espèce	Log $K_{m,j}$
NiR_2	-12.92
$\text{NiR}_2(\text{HR})_2$	-11.52
$[\text{NiR}_2(\text{HR})_2]_2$	-18.96
$[\text{NiR}_2(\text{HR})_2]_3$	-26.57

En 1985 Gündüz et coll [87], ont investi l'extraction du nickel(II), à partir des solutions NiCl_2 et NiSO_4 avec les acides : octanoïque, décanoïque et laurique dissous dans le kérosène dans un domaine de pH 6-8. Les probables compositions des structures ont été déterminées. En utilisant 0.5M (d'acide octanoïque 0.02 - 0.03M NiCl_2) les complexes formés dans la phase organique sont $(\text{NiR}_2)_2$, $(\text{NiR}_2\text{HR})_2$, $(\text{NiR}_22\text{HR})_2$. Pour 1M d'acide (octanoïque, 0.02M- 0.03M NiCl_2) les stoechiométries des complexes sont $(\text{NiR}_2)_2$, $(\text{NiR}_2\text{HR})_2$, $(\text{NiR}_22\text{HR})_2$. Pour (0.5M d'acide décanoïque , 0.02M - 0.02M NiSO_4) les complexes impliqués dans la phase organique sont $(\text{NiR}_2)_2$, $(\text{NiR}_2\text{HR})_2$, $(\text{NiR}_22\text{HR})_2$. Pour 1M (d'acide décanoïque, 0.02M-0.02M NiSO_4) les stoechiométries des complexes sont $(\text{NiR}_2)_2$, $(\text{NiR}_2\text{HR})_2$, $(\text{NiR}_22\text{HR})_2$. Pour 0.5M (d'acide laurique , 0.02 - 0.03M NiCl_2) les structures possibles sont NiR_2 , NiR_2HR . Les dimères se forment avec 0.5M d'acide octanoïque ou décanoïque où le nombre des molécules d'acide solvatantes par ion de métal est 1 ou 2. Avec 1M d'acide octanoïque il se forme des monomères ainsi que des dimères le nombre des molécules d'acide solvatantes par ion de métal est 1 ou 2. Des complexes monomériques se forment avec 0.5M d'acide laurique.

En 1997 Hiromichi et coll [88] ont extrait l'aluminium(III) et l'indium(III) avec l'acide decanoïc dans le 1-octanol à 25 °C. La force ionique de la solution est maintenue à $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} (\text{NaClO}_4)$. Des décanoates monomériques et tétramériques d'aluminium(III) et décanoates monomériques d'indium(III) étaient à l'origine de l'extraction. En comparant les résultats de cette recherche à des résultats antérieurs on a trouvés que le degré de polymérisation des espèces extraites est plus extensif pour le benzène que pour le 1-octanol, les décanoates métalliques dans les deux solvants étaient très polarisés dans l'ordre $\text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$. Les espèces extraites ainsi que leurs constantes d'extraction sont rassemblées dans le tableau 6 ci-dessous

Tableau 6 : les espèces extraites et les constantes d'équilibres des décanoates de

Al(III), Ga(III) et In(III) [35].

Métal	1-Octanol	Benzène
<i>Al(III)</i>	<i>AlR₃</i> (-12.01) <i>AlR₂(OH)</i> (-11.96) <i>Al₄R₁₂</i> (-35.86) <i>Al₄R₈(OH)₄</i> (-35.38)	<i>Al₆R₁₂(OH)₆</i> (-46.1)
<i>Ga(III)</i>	<i>GaR₂(OH)</i> (-9.54) <i>Ga₂R₄(OH)₂</i> (-14.92) <i>Ga₂R₆</i> (-15.26)	<i>Ga₆R₁₂(OH)₆</i> (-5.8) <i>Ga₆R₁₈(H₂O)₆</i> (-4.3) <i>Ga_jR_aH_h</i> ($j < 6$)
<i>In(III)</i>	<i>InR₃</i> (-7.45)	<i>InR₃(HR)₃</i> (-7.34) <i>In₃R₉(HR)₃</i> (-18.6) <i>In₆R₁₂(OH)₂</i> (-36.1)

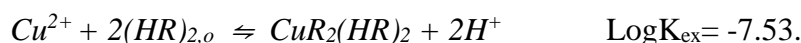
En 2001 le comportement d'extraction du bismuth (III) par l'acide carboxylique (HR), a été étudiées par Yoshio Moriya et coll [89], en utilisant l'acide 2-bromo-alcanoïque dans le benzène et l'hexane, dans des conditions de forte acidité à $\mu = 1 \text{ M} (\text{H, Li}) \text{NO}_3$. Les espèces extraites et les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction ($\log K_{\text{ex}}$) sont avérés une seule espèce $[\text{BiL}_3(\text{HR})_3]$ pour les systèmes de l'acide 2-bromo-octanoïque / benzène d'où $\log K_{\text{ex}} = -1,66$ et d'acide 2-bromo-hexadécanoïque / benzène (-1,58), et [l'espèce $\text{BiR}_3(\text{HR})_4$ (-1,01) et $\text{Bi}_3\text{R}_9\text{HR}$ (-1,62) pour le système de l'acide 2-bromo octanoïc / hexane].

En 2006 Singh et coll [90], ont étudié le comportement d'extraction des terres rares trivalentes nommés La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy et Ho contenant Y du milieu chlorure avec

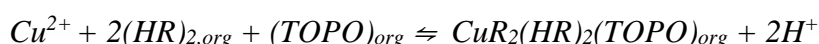
les solutions des acides carboxyliques de haut poids moléculaire comme l'acide cécanoïque, l'acide naphténiq, l'acide heptanoïque et l'acide versatique¹⁰ dans le dodécane.

Les effets de l'équilibre du pH, la concentration de l'extractant, la concentration en ions métalliques, etc. ont été étudiés. En utilisant une technique d'analyse de la pente, il a été déduit que les ions métalliques forment des complexes monomères de type $[M(HR_2)_3]$ avec des acides carboxyliques (H_2R_2 , de forme dimérique). La stœchiométrie des espèces a été confirmée par la méthode de régression non linéaire des moindres carrés. Les acides carboxyliques se comportent différemment en extractant l'Y, avec les acides caractérisés par un encombrement stérique élevé comme l'acide néo-heptanoïque et versatique 10, l'Y ressemble au terres rare lourd (Ho), alors que pour les acides de faible encombrement stérique tels que l'acide cécanoïque et naphténiq l'Y ressemble aux terres rares plus légers (Ce, Pr). L'ordre d'extraction des terres rares étaient le même avec les quatre acides, $La < Ce < Pr < Nd < Sm < Gd < Dy < Ho$. Les facteurs de séparation entre des terres rares adjacents n'étaient pas très élevés. Une procédure de séparation pour la purification de l'yttrium des terres rares par les acides carboxyliques est possible.

En 2010 Adjel et coll [91], ont étudié l'extraction synergique du cuivre(II) (1.57×10^{-3} M) à partir d'un milieu de sulfate sodium (0.33M), par l'acide caprique en absence et en présence de l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) dans le chloroforme à 25°C. la méthode graphique des pentes nous a permis de connaître que les espèces extraites lorsque on utilisait l'acide caprique seule est ont une stœchiométrie $CuL_2(HL)_2$, l'équilibre correspondant est :

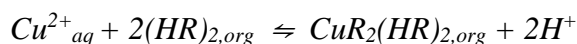


Alors qu'en présence du (TOPO), l'équilibre peut être exprimé comme suit

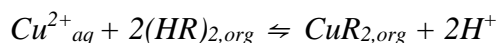


$$\text{Log}K_{ex,syn} = -4.63$$

En 2015 Guerdouh et coll [92], ont investi l'extraction du cuivre(II) à partir d'un milieu nitrate par l'acide laurique (HR) à 25°C. Ce dernier a montré un pouvoir d'extraction envers le cuivre(II). Plusieurs facteurs qui influent sur l'extraction ont été étudiés tels que le pH, la concentration de l'extractant et la nature de solvant choisi. Les résultats graphiques obtenus montrent que le cuivre(II) a été extrait sous la forme monomérique $CuR_2(HR)_{2,org}$ dans les solvants non polaires utilisés (chloroforme, toluène, dichlorométhane et cyclohexane) où la réaction de l'équilibre s'écrit comme suit



Alors que pour les solvants polaires MIBK et le 1-octanol le complexe extrait est de type CuR_2 l'équilibre correspondant est



Il est à signalé que le taux d'extraction a augmenté lorsque le pH augmentait. La capacité d'extraction de l'acide laurique dans les différents solvants diminue selon l'ordre décroissant suivant : cyclohexane > dichlorométhane > toluène > chloroforme ≥ 1-octanol > MIBK.

En 2017 une étude menée par A. Bara [93] qui portait sur l'effet de la nature du milieu aqueux sur l'extraction des cations Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} par l'acide caprique dessous dans le chloroforme à une température de 25 °C. Il était démontré que l'efficacité de l'extraction suit l'ordre des milieux suivant

Perchlorates > Nitrates > Sulfates

Et que les complexes extraits en phases organiques sont : $CuR_2(HR)_2$, $CuR_2ClO_4(HR)_2$, $NiR_2(HR)_2$, $NiR_2ClO_4(HR)_2$, $CoR_2(HR)_2$.

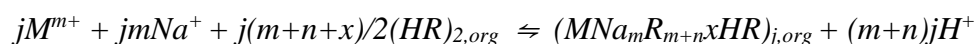
En 2018 H.Ben Alia [94] a effectué une étude sur l'extraction du cuivre, cobalt et nickel par l'acide caprique. A la fin de cette étude il a été conclu que les hautes concentrations de l'acide caprique favorise la forme dimérique des complexes extraits.

En 2018 une étude structurale des complexes de cuivre, de cobalt et de nickel, qui ont été préparés par voie extractive à partir des milieux sulfates par l'acide caprique, a été menée par H.Rahali [95] où il était révélé que la géométrie des complexes organométalliques solides est de type octaédrique..

Les études d'extraction par solvant, c'est une pratique courante de déterminer le comportement d'extraction des métaux individuels, puis utiliser les informations acquises pour étudier la séparation qui peut parvenir entre les métaux donnés. Cette approche ignore les interactions chimiques spécifiques entre les différents métaux, qui dans certains cas peuvent être appréciables. La formation d'un complexe mixte durant l'extraction par solvant est généralement indésirable parce que quand il se forme, le facteur de séparation pour une paire de métaux est inférieur à la valeur théorique prédite à partir des coefficients de distribution individuels des métaux [96].

I.3.3.2. Extraction mixte des métaux

La séparation du zinc et du cadmium a été effectuée à 25 °C dans un système eau et benzène contenant l'acide caprique de concentration 0,1-2,0M, par Nakasuka et coll [97] la force ionique de la solution était 0.1M en NaClO₄. Radiométrie, photométrie de flamme et d'autres ont donné des preuves de l'extrahibilité du caprylate de sodium et son coextraction avec des métaux de la famille de zinc. Ainsi le schéma réactionnel suivant est généralement assumé dans l'extraction de M:



Sous les conditions expérimentales trois caprylates monomériques existaient dans la phase organique : NaR₃HR (logK₁₃ = -8.2 ± 0.1), NaR₅HR (logK₁₅ = -7.22 ± 0.05) et NaR₇HR (logK₁₇ = -7.6 ± 0.1). Le zinc est extrait sous forme de monomère, toujours accompagné de sodium : ZnNaR₃5HR (logK₁₅₍₁₎ = -13.86 ± 0.05). Le cadmium est extrait dans une variété de formes chimiques : CdR₂4HR (logK₁₄ = -9.43 ± 0.05), CdNaR₃5HR (logK₁₅₍₁₎ = -14 ± 0.1), CdNaR₃7HR (logK₁₇₍₁₎ = -13,8 ±

0.3), dimériques et trimériques caprylates. Le plomb a également été extrait avec l'ion sodium comme $\text{Na}_2\text{PbR}_4(\text{HR})_8$ [98].

Nakasuka et coll [99], ont constaté qu'un complexe mixte a été formé lors l'extraction du cobalt (10^{-4}M) avec du nickel (0.20M) par l'acide caprique (HR) de concentration 1.8M dans le benzène à 25°C, la force ionique de la solution était d'environ 0,1 M en NaClO_4 . L'équilibre d'extraction est formulé comme suit :



Doyle et coll [100], ont montré par des analyses IR, et par chromatographie qu'un complexe mixte se forme à 25°C et 160°C lors de l'extraction du fer(III) en présence du nickel par l'acide versatique 10. Le comportement d'extraction par solvant de Fe (III) et de divers métaux bivalents avec l'acide néo-décanoïque qui est un acide tertiaire monocarboxylique C10, a été examiné dans des solutions de nitrate, de chlorure et de sulfate à 25 °C et 60 °C. Ni, Zn et Cu ont été coextraits avec le Fe, en particulier à un pH relativement bas; cet effet a été de plus en plus prononcé en allant du milieu nitrate en milieu chlorure et en milieu sulfate. Co, Mn et Mg ont également été coextraits avec Fe dans des solutions de sulfate. Spectrophotométrie

UV visible indique que Fe (III) forme des complexes de carboxylates mixtes avec Mn, Co et Ni, Fe: M (II), ayant des rapports de 3: 2, 3: 1 et 2:1+3:1, respectivement. La spectrophotométrie infrarouge a également donné des preuves de ces complexes, ainsi que d'un complexe mixte Fe-Zn. La spectrométrie de masse a suggéré l'existence d'un complexe dimérique carboxylate de Ni, un complexe de Fe trimérique et un complexe mixte tricyclique Fe_2Ni [101].

Mühl et coll [102], ont étudié l'extraction par solvant des cations Cu, Ni, Cr et Zn à partir des solutions sulfate avec l'acide n-caprylique en présence et en absence de Fe(III). A des valeurs faibles de pH, les coefficients de distribution des métaux non-ferreux étaient beaucoup plus élevés pour les solutions qui contenaient le fer que pour les solutions contenant les métaux singuliers, particulièrement pour le Cu.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'EXTRACTION DU NICKEL(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE DISSOUS DANS LE CHLORFORME

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique, nous avons procédé respectivement à l'étude de l'influence du pH, de la concentration de l'extractant et de l'effet de diluant.

Le but de cette étude vise en même temps l'optimisation des paramètres d'extraction ainsi que la recherche des stœchiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction pour chaque diluant.

II.1- PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.1- Produits et solutions

- La solution de nickel a été préparée à partir de sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- Les diluants organiques : chloroforme, cyclohexane, toluène et MIBK.
- Une solution de NaOH (0.2M) utilisée pour ajuster le pH.

II.1.2- Techniques et appareillages utilisés

Le dosage du nickel(II) dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).

La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de type PHS-3Emunis d'une sonde pour température.

II.1.3- Procédure analytique de l'extraction

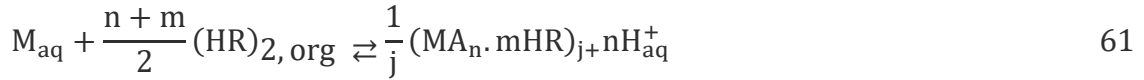
Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant le nickel de concentration $6.78 \times 10^{-3}\text{M}$ est agité avec 30ml de solvant organique contenant (0.02M, 0.04M, 0.08M) d'acide caprique abrégé HR. L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout d'une solution de soude 0.2 M

Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction est atteint (la valeur du pH reste fixe), la décantation prend place pour 20 minutes ou les deux phases sont complètement séparées puis on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du métal au pH considéré.

La concentration du nickel(II) dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations du métal dans la phase aqueuse avant et après extraction. Le nickel(II) absorbe respectivement à $\lambda_{\max} = 720\text{nm}$.

II.2. DISCUSSION DES RESULTATS

L'extraction d'une espèce métallique M^{n+} à partir d'un milieu sulfate avec un acide carboxylique est décrite par l'équilibre suivant [103]:



Le complexe $(\text{MA}_n \cdot m\text{HR})_j$ sera en outre noté C. nous définissons une constante d'équilibre global pour cette réaction ;

La constante d'équilibre en termes d'activité:

$$K' = \frac{[\text{C}]_{\text{org}}^{\frac{1}{j}} [\text{H}]_{\text{aq}}^n}{[\text{M}]_{\text{aq}} [(\text{HR})_2]_{\text{org}}^{\frac{(n+m)}{2}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{C}, \text{org}}^{\frac{1}{j}} \gamma_{\text{H}, \text{aq}}^n}{\gamma_{\text{M}, \text{aq}} \gamma_{(\text{HR})_2, \text{org}}^{\frac{(n+m)}{2}}} = K \cdot B \quad 62$$

Les résultats des mesures sont en général des valeurs du coefficient de répartition, définie comme suit :

$$D = [M]_{\text{org}} / [M]_{\text{aq}} \quad 63$$

$$[\text{C}]_{\text{org}}^{\frac{1}{j}} = \left[\frac{1}{j} M \right]_{\text{org}}^{\frac{1}{j}} = [M]_{\text{org}}^{\frac{1}{j}} \left(\frac{1}{j} \right)^{\frac{1}{j}} = [M]_{\text{org}} [M]_{\text{org}}^{\frac{(1-j)}{j}} \left(\frac{1}{j} \right)^{\frac{1}{j}}$$

En outre, il résulte de l'eq 63 : $[M]_{\text{org}} = D [M]_{\text{aq}}$, et par conséquent

$$[\text{C}]_{\text{org}}^{\frac{1}{j}} = D [M]_{\text{aq}} [M]_{\text{org}}^{\frac{(1-j)}{j}} \left(\frac{1}{j} \right)^{\frac{1}{j}} \quad 64$$

Remplacement de Eq.64 dans 62 donne K'

$$K' = \frac{\left\{ D[M]_{\text{org}}^{\frac{(1-j)}{j}} \left(\frac{1}{j}\right)^{\frac{1}{j}} \right\} [H]_{\text{aq}}^n}{[(HR)_2]^{\frac{(n+m)}{2}}} B$$

Ou, en prenant les logarithmes:

$$\log D = \log K' - \log B + \left(\frac{j-1}{j}\right) \log [M]_{\text{org}} + \left(\frac{1}{j}\right) \log j + n \text{pH} + \left(\frac{n+m}{2}\right) \log (HR)_2 \quad .65$$

Nomenclature :

M: ion métallique.

HR : extractant acide.

A: anion de l'extractant.

B: coefficient d'activité du produit.

[HR]: concentration initiale de l' extractant.

$\gamma_{a,b}$: coefficient d'activité de l'espece a dans la phase b.

n: nombre de groupes extractants lies à M.

m: nombre des molécules extractantes.

j: degré de polymérisation du complexe extrait.

C: le complexe extrait.

K: la constante d'équilibre en fonction des concentrations.

K': la constante d'équilibre en fonction des activités.

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'espece extraite.

II.2.1. EXTRACTION DU NICKEL

II.2.1.1. Effet du pH sur l'extraction du nickel(II)

L'extraction du nickel(II) de concentration $6.8 \times 10^{-3} \text{M}$ à partir d'une solution de sulfate avec l'acide caprique (0.02M, 0.04M, 0.08M) a été étudiée dans une gamme de pH allant de 6.5 à 7.7. Il est clair que l'équilibre du pH dans la phase aqueuse affecte visiblement le pourcentage d'extraction du métal dans la phase organique ce qui montre l'existence d'un échange cationique. En effet, si aucun proton n'était échangé lors de l'extraction du nickel, le pH ne devrait avoir aucune influence sur le pourcentage d'extraction, figure1

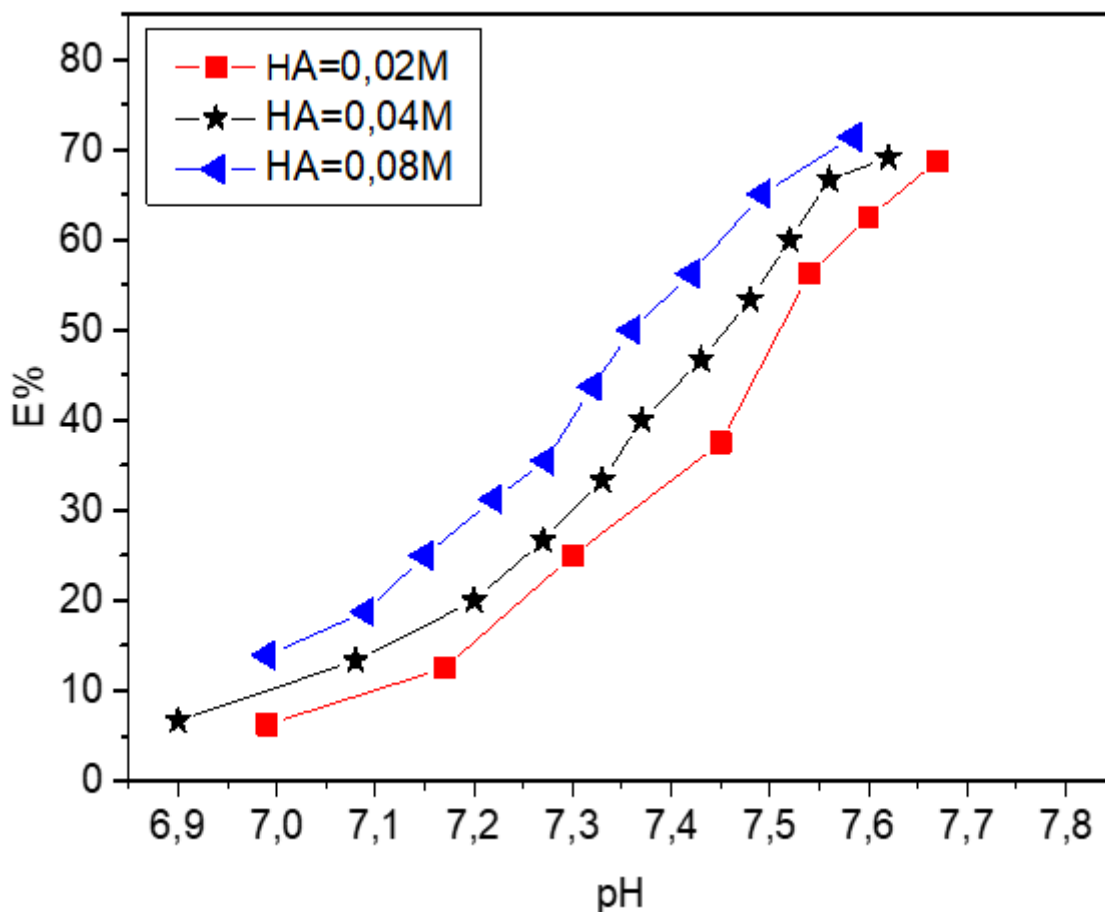


Figure1 : Effet de pH sur le pourcentage d'extraction de Nickel (II) par l'acide caprique.

Une étude de la variation de $\log D$ en fonction du pH à $[\text{HR}]_{\text{org}}$ constant a été effectuée dans le chloroforme. Les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C du nickel(II) à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1$, pour diverses concentrations de HR ont été représentées sur la figure2.

La figure 2 montre la relation entre $\log D$ et pH pour l'extraction du nickel(II), à trois différentes concentrations (0.02M, 0.04M, 0.08M) de l'acide caprique comme une ligne droite de pente proche de 2 pour chacune des droites. En prenant l'équation 64 comme référence et en appliquant la technique des pentes, nous aurons une valeur de $n=2$; cela s'explique par une déprotonation de deux molécules de l'acide caprique (formation de deux décanoates) et que deux protons sont libérés dans le milieu et échangés par un cation métallique. Le logarithme de la constante d'extraction du nickel(II) extrait avec l'acide caprique dans le chloroforme a pour valeur ($\log K_{\text{ex}} = -12.5$).

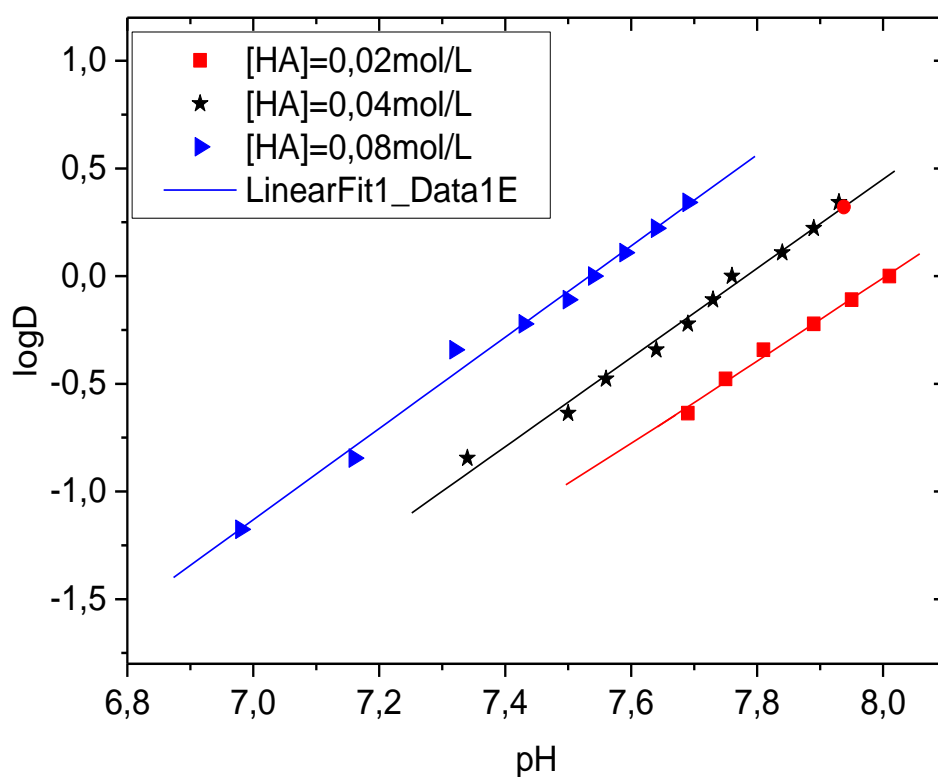


Figure2 : Influence du pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique en chloroforme.

II.2.2.2. Détermination du degré de polymérisation du nickel extrait par l'acide caprique

Les espèces extraites dans la phase organique sont de la forme $1/j(\text{NiR}_2\text{mHR})$; j étant le degré de polymérisation du composé nickel- acide caprique ; j est calculé à partir du graphe de $\log([\text{Ni}]_{\text{org}}[\text{H}^+]^2)$ en fonction du $\log([\text{Ni}]_{\text{aq}})$ à différentes concentration de HR comme le

montre la figure 3. Des lignes droites de pente égale à l'unité pour chaque concentration de HR, c-à-d que $j=1$. Les espèces extraites sont des monomères de type (NiR_2mHR) .

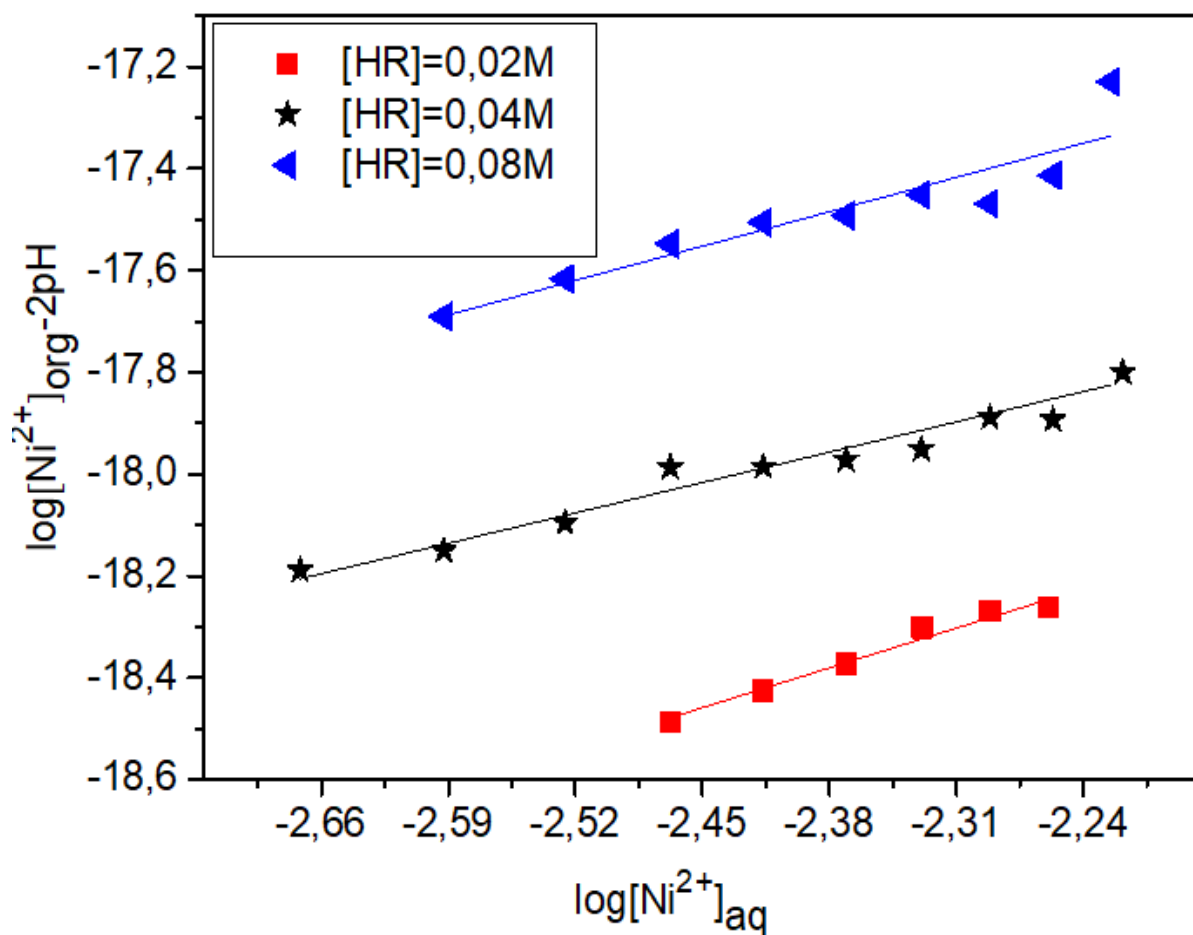


Figure3 : Degré de polymérisation du complexe du nickel(II).

II.2.1.3. Effet de la concentration de l'extractant sur l'extraction du nickel(II)

Afin de déterminer le nombre des dimères de $(HR)_2$ qui participent à l'extraction du nickel(II), nous avons établie une étude de $\log D$ en fonction de $\log[(HR)_2]_{org}$ à pH constant. Le nombre m d'acide caprique impliqué dans les espèces monomères a été déterminée à partir de la pente $\log D$ en fonction de $\log [(HR)_2]$ (équation 64). $(HR)_2$ dans la phase organique est supposé être $(0.5 C_{HR})$ étant donné que C_{HR} est la concentration totale.

De la figure 4, la valeur de la pente est 2 ce qui conduit à $(n+m)/2$ égal à 2 on conclut donc que m prend 2 en tant que valeur. Trois inconnus sont déterminés ($n=2$, $j=1$, $m=2$) ce qui rend possible de déterminer la stœchiométrie du complexe extrait dans la phase organique qui

est de type $\text{NiR}_2(\text{HR})_2$. La stoechiométrie de ce complexe est analogue à celle déjà proposée par d'autres auteurs [29, 35, 91, 105, 106].

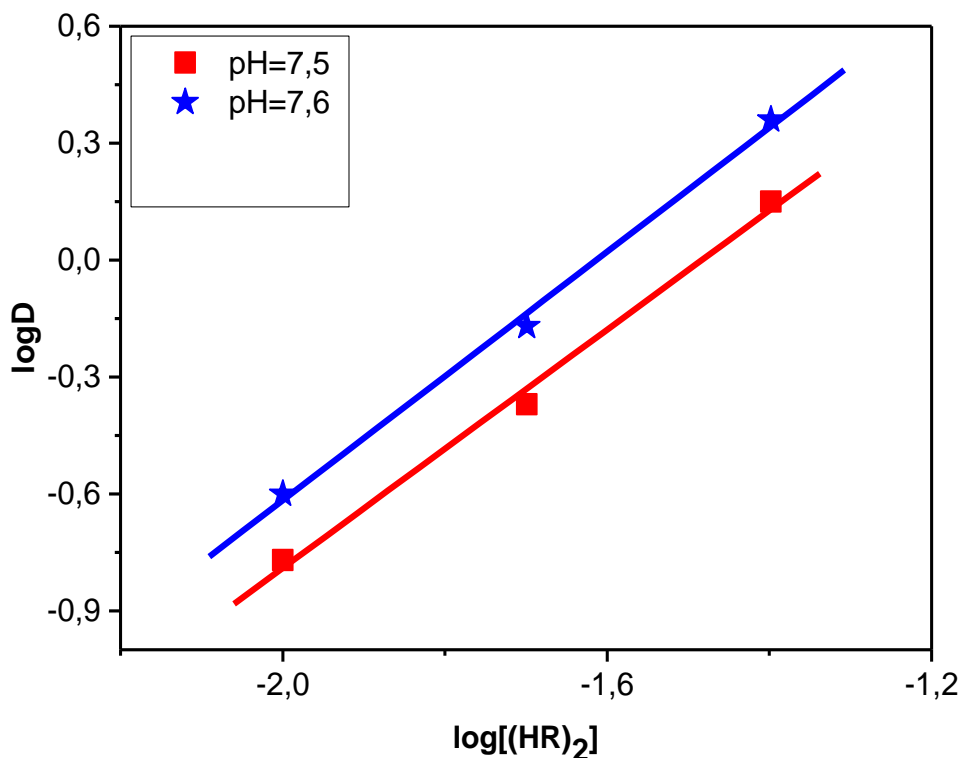
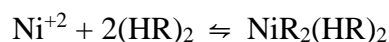


Figure 4 : Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du nickel (II)

L'équilibre d'extraction du nickel(II) avec l'acide caprique s'écrit :



Le spectre d'absorption électronique de la phase organique du complexe extrait (figure 5) est caractérisé par la présence d'une bande bien définie et un épaulement dans le visible correspondants aux valeurs suivantes : λ_1 396nm et λ_2 671nm qui corroborent un complexe de géométrie octaédrique et un chromophore NiO_4 (NiO_5) impliquant une complexation par les atomes d'oxygène carboxylique déprotonés, la coordination étant complétée par une ou deux molécules d'eau (figure 6) [45].

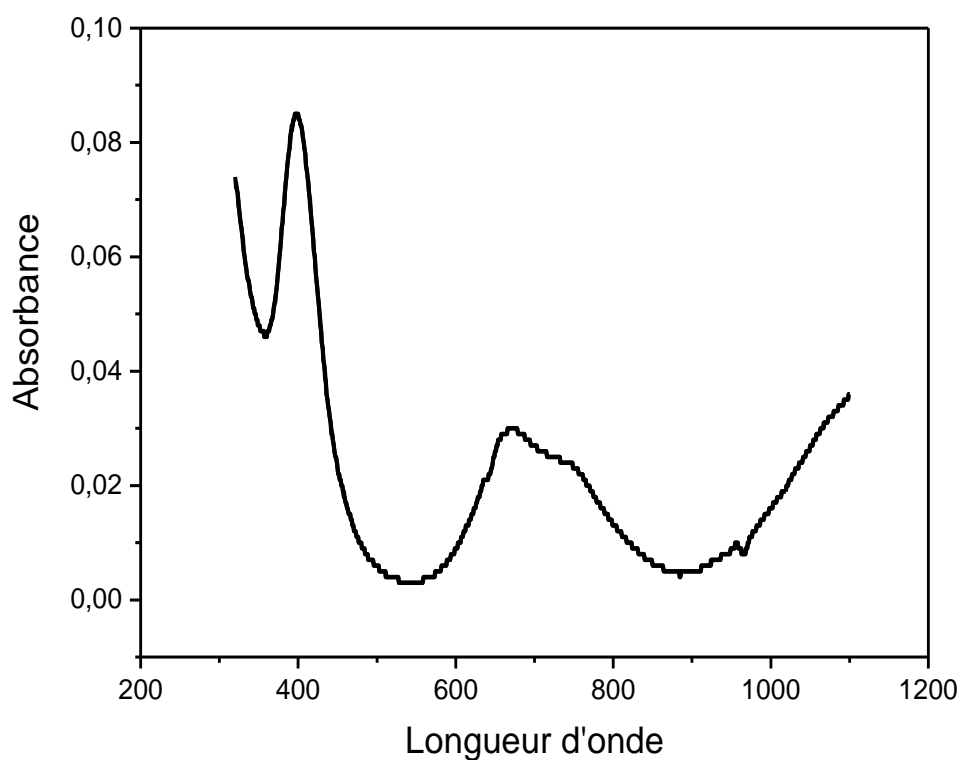


Figure 5: Spectre électronique visible de la phase organique lors de l'extraction du Ni(II)

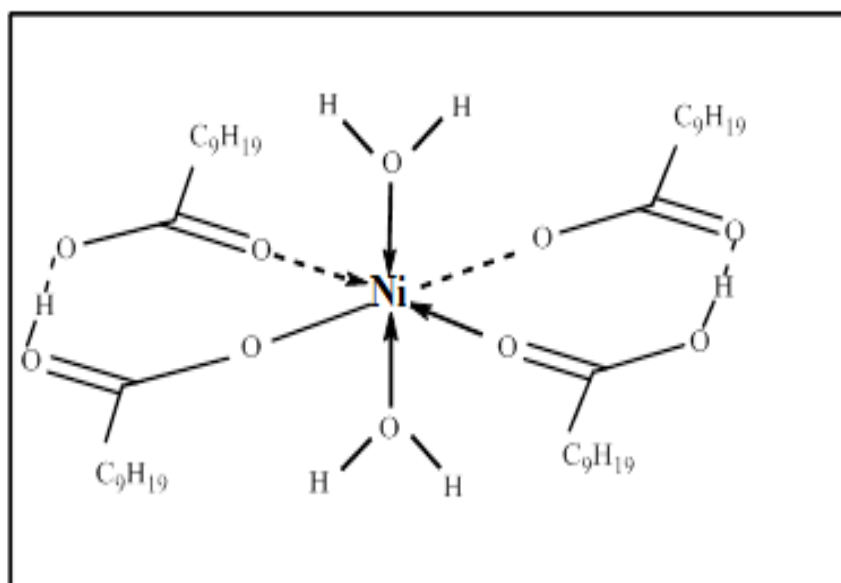


Figure 6: Structure possible du complexe de cation métallique (Ni^{2+}) avec l'acide caprique

II.2.1.4. Effet du diluant sur l'extraction du nickel(II)

Afin de comprendre l'influence des différents types de solvants sur le processus d'extraction, nous avons établi l'extraction du Ni(II) avec différents diluants figure 07. Yamada et coll ont aussi étudié l'extraction du gallium(III) avec l'acide caprique ou ils ont finis par conclure que les décanoates extraites avec des solvants de faible polarité sont plus polymérisées que celles extraites avec des solvant plus polarisés [107].

L'extraction du nickel (II) avec l'acide caprique de concentration 0.04M a été élaborée en utilisant le chloroforme, le cyclohexane, le toluène, l'extraction suit l'ordre :

Cyclohexane > toluène > chloroforme.

F.Adjel a étudié l'effet des diluants sur l'extraction du nickel(II) ou elle a trouvé que le meilleur ordre d'extraction est le suivant : dichlorométhane > chloroforme > MIBK [104]. On remarque que : L'extraction est meilleure dans le cas du cyclohexane ceci devient évident si on considère la lipophilie du complexe extrait dans le cas du cyclohexane.

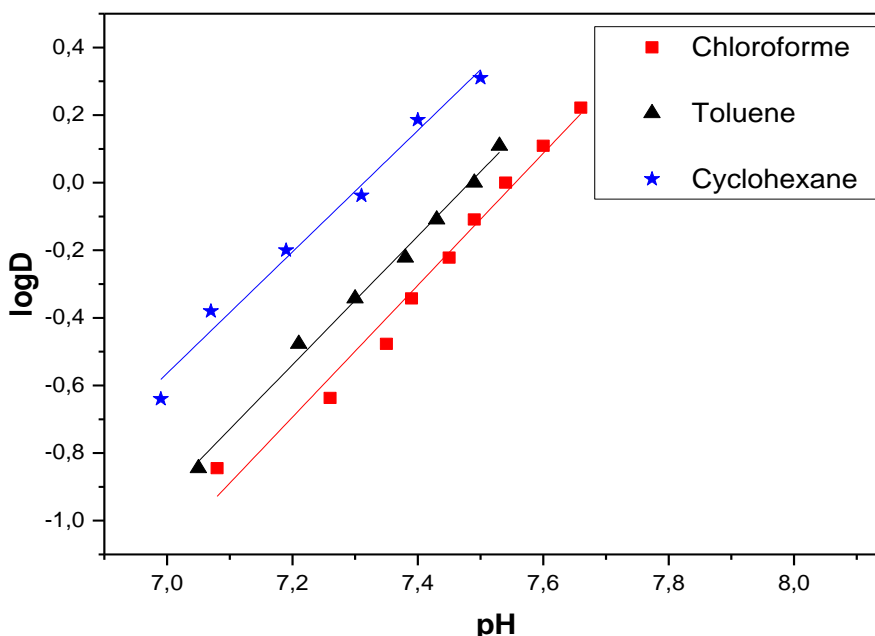


Figure7 : Extraction du nickel(II) à partir du milieu sulfate avec différents solvants.

II.2.1.5. Effet de la température sur l'extraction du nickel(II)

L'impact de la température sur l'extraction de $6,78 \cdot 10^{-3} \text{M}$ de Ni^{2+} en utilisant $0,04 \text{M}$ d'acide caprique dissous dans le chloroforme, a été examiné dans un intervalle de température allant de 10°C à 50°C .

Le profil de $\log D_{\text{Ni}}$ en fonction du pH apparaît sur la figure 8. On remarque que la courbe est une droite de pente 2, et que la variation de la température n'a pas d'influence sur la pente de la courbe d'extraction du cation métallique Ni^{2+} . La figure 8 montre que l'extraction du Ni (II) augmente avec l'augmentation de la température.

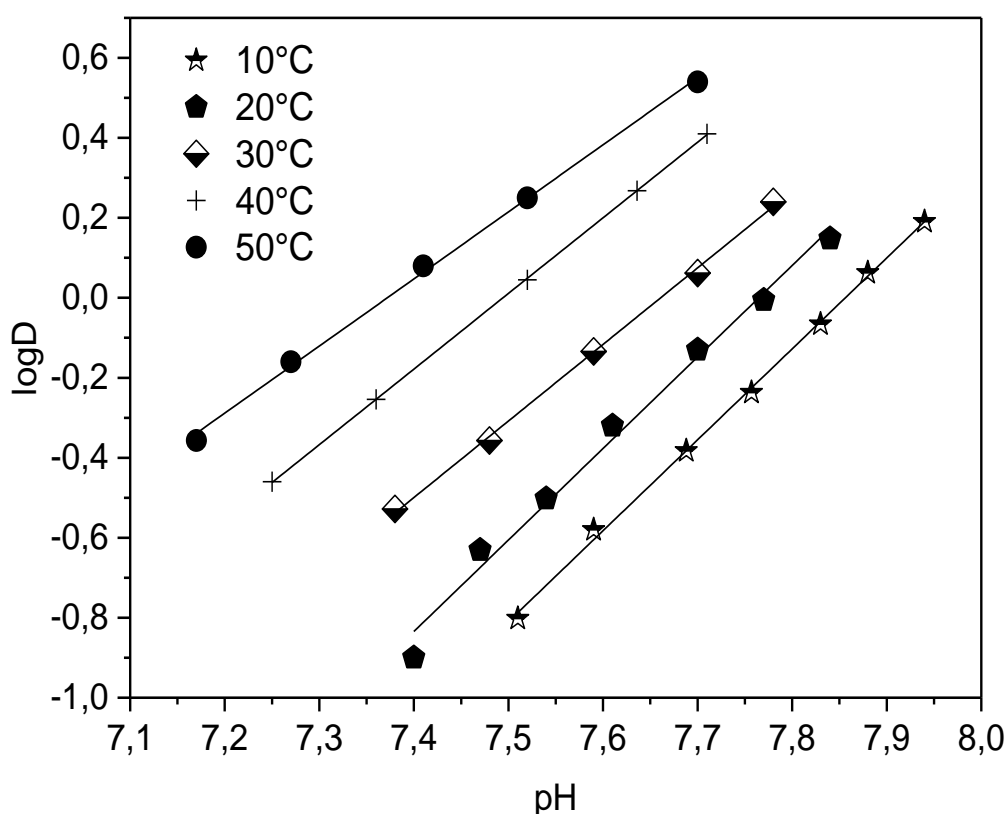
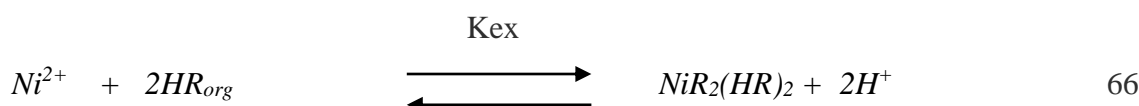


Figure 8 : Effet de la température sur l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate avec l'acide caprique $0,04 \text{M}$ dissous dans le chloroforme.

Il est évident que l'augmentation de la température entraîne une augmentation importante du coefficient de distribution. La viscosité de la phase organique est inférieure aux hautes températures qu'aux basses températures ce qui assure un bon contact entre les deux phases lors de l'extraction [87].

J. Vander Zeeuw [79] a également constaté l'effet positif de la température sur l'extraction du Fe (III) et Co(III) avec l'acide versatique, où l'augmentation de la température de 20°C à 80°C entraîne une augmentation sensible du coefficient de distribution du Fe(III) et du Co(II), alors que le changement du coefficient du distribution est faible dans le cas des métaux Cu(II), Zn(II), Co(II) et Ni(II) extraient toujours avec l'acide versatique.

L'équilibre global de l'extraction du nickel (II) dans le chloroforme s'écrit comme suit :



Les valeurs de $\log K_{ex}$ sont alors déterminées à partir de l'équation qui lie le pH avec $\log D$ (relation 06):

$$\log K_{ex} = \log D - 2 pH - 2 \log [HR]_{2org} \quad 67$$

Dans le tableau 7, on regroupe les valeurs de $\log K_{ex}$ du nickel(II).

Tableau 7 : Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du nickel(II) avec l'acide caprique [HR]=0.04M à différentes températures.

T (°K)	283	293	303	313	323
$\log K_{ex[Ni(II)]}$	-13,39	-13,07	-12,53	-12,09	-11,74

On remarque que les valeurs des constants d'extraction augmentent lorsque la température augmente.

II.2.4.1. Paramètres thermodynamiques d'extraction du nickel(II)

Pour calculer les valeurs de l'enthalpie et l'entropie correspondantes à l'extraction du nickel(II), nous avons recours à la relation qui lie $1/T$ et ces paramètres thermodynamique, selon l'équation de Van Hoff [108]:

$$\text{Log}k_{ex} = - \Delta H^\circ / 2.303RT + \Delta S^\circ / 2.303R$$

ΔS° : Entropie d'extraction du métal.

ΔH° : Enthalpie d'extraction du métal.

T: Température en °K , R= 8.314Jmol⁻¹.K⁻¹.

la variation de $\log K_{ex}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne une droite de pente $-\frac{\Delta H^\circ}{2.303R}$, l'intersection de droite avec l'axe de $\log K_{ex}$ donne $\frac{\Delta S^\circ}{2.303R}$ (figure 09) La valeur de l'énergie libre (ΔG°) sera donc calculée à partir de l'une des expressions suivantes:

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log K_{ex} \quad 69$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 70$$

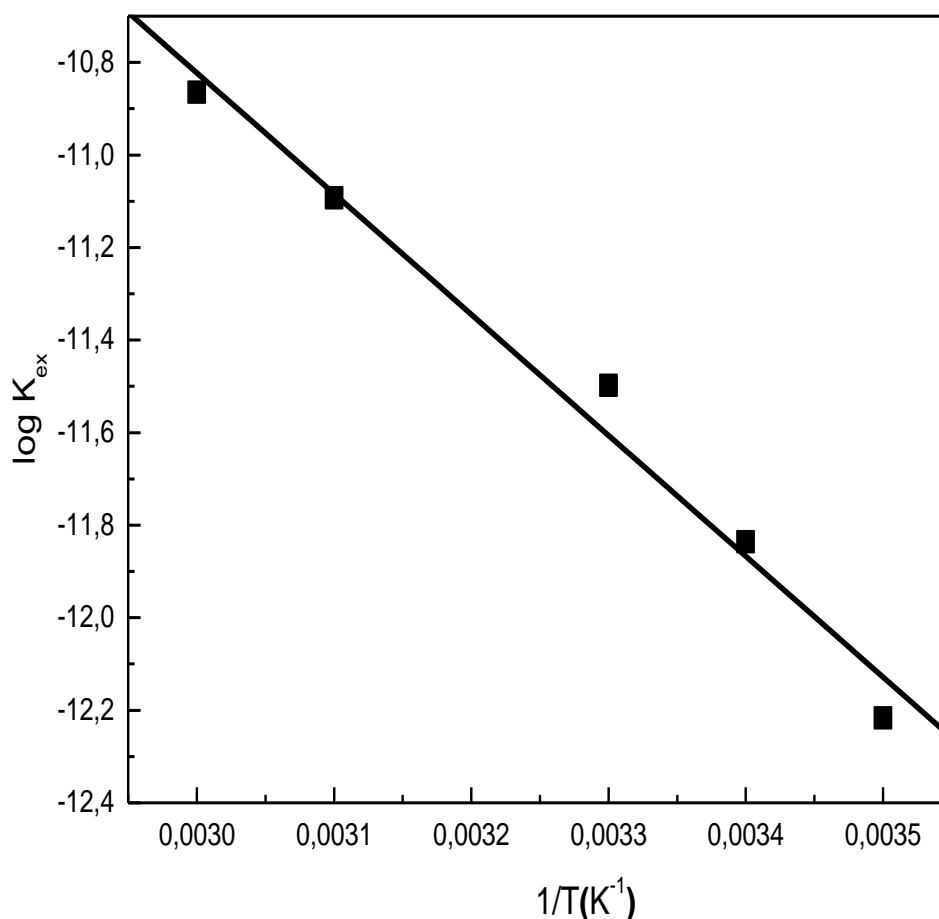


Figure 9 : Influence de la température sur la constante d'extraction du nickel(II)

Les paramètres thermodynamiques d'extraction du nickel(II) sont indiqués dans le tableau 08.

Tableau 8 : Paramètres thermodynamiques d'extraction du nickel(II)

Ion métallique	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
Ni(II)	71.22	-48.25	72.79

La valeur positive de ΔH° ($\Delta H^\circ = 71.22 \text{ kJ mol}^{-1}$) dans le tableau 08 montre que le processus d'extraction du nickel(II) est endothermique.

La valeur négative de ΔS° ($\Delta S^\circ = -48.25 \text{ J/mol.K}$) montre que le degré d'ordre du complexe extrait augmente, , cette augmentation crée par des nouvelles fortes liaisons métal-ligand.

La valeur positive de ΔG° ($\Delta G^\circ = 72.79 \text{ kJ/mol}$) implique que la réaction de l'extraction n'est pas spontanée.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° sont en faveur avec ceux publiés par les auteurs suivants :

O. Fatibello- filho et coll. [109] ont étudié l'extraction du cuivre(II) avec l'acide oléique dans le toluène en fonction de la température, Ces auteurs ont montré que l'extraction augmente avec l'élévation de la température, et que le processus d'extraction du cuivre(II) par l'acide oléique dans le toluène est endothermique ($\Delta H^\circ = 36.2 \text{ kJ/mol}$).

H. Olmez et coll. [110] ont étudié l'extraction de Ni^{2+} à partir du milieu aqueux d'acide nitrique par l'acide phosphorique mono-2-éthylhexyle (H2MEHP) dissous dans l'oxyène. L'agrégation de l'extractant a été étudiée en fonction de la température entre 25 et 60 °C.

Ces auteurs ont montré que le processus de l'extraction de Ni^{2+} n'est pas spontanée ($\Delta G^\circ = 0.2 \text{ kJ/mol}$). La valeur négative de ΔS° ($\Delta S^\circ = -75.4 \text{ J/mol.K}$) implique que le degré d'ordre des complexes extraits augmente dans la phase organique.

CHAPITRE III

**ETUDE DE L'EXTRACTION DU COBALT(II)
PAR L'ACIDE CAPRIQUE DISSOUS DANS LE
CHLORFORME.**

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du cobalt(II) en milieu sulfate par l'acide caprique, nous avons procédé respectivement à l'étude de l'influence du pH, de la concentration de l'extractant, de l'effet de diluant ainsi que l'effet de la température.

Le but de cette étude vise en même temps l'optimisation des paramètres d'extraction ainsi que la recherche des stœchiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction pour chaque diluant.

III.1. PARTIE EXPERIMENTALE

III.1.1- Produits et solutions

- La solution de cobalt a été préparée à partir de sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- Les diluants organiques: chloroforme, cyclohexane et toluène.
- Une solution de NaOH (0.2M) utilisée pour ajuster le pH.

III.1.2- Techniques et appareillage utilisés

Les mêmes techniques et le même appareillage évoqués au chapitre précédent.

III.1.3- Procédure analytique de l'extraction

La même procédure analytique suivie dans le chapitre précédent. La concentration du cobalt(II) dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations du métal dans la phase aqueuse avant et après extraction à $\lambda_{\text{max}} = 720\text{nm}$.

III.2. DISCUSSION DES RESULTATS

III.2.1. Extraction du cobalt(II)

III.2.1.1. Effet du pH

Le profil du pourcentage d'extraction (%E) du cobalt(II) comme une fonction du pH à trois différentes concentrations (0.02M, 0.04M, 0.08M) est présenté sur la figure 10.

Les résultats expérimentaux montrent que la relation entre les deux variables est proportionnelle. Dans notre cas le complexe se forme à des valeurs du pH suffisamment élevées ($>pK_a$ du ligand). Le taux d'extraction peut atteindre 90% à la fin de la procédure. L'extraction prend place plus rapidement pour les concentrations élevées en extractant que pour les basses concentrations ($pH_{1/2} = 7.35$ pour $[HR] = 0.08M$, $pH_{1/2} = 7.45$ pour $[HR] = 0.04M$, $pH_{1/2} = 7.51$ for $[HR] = 0.02M$).

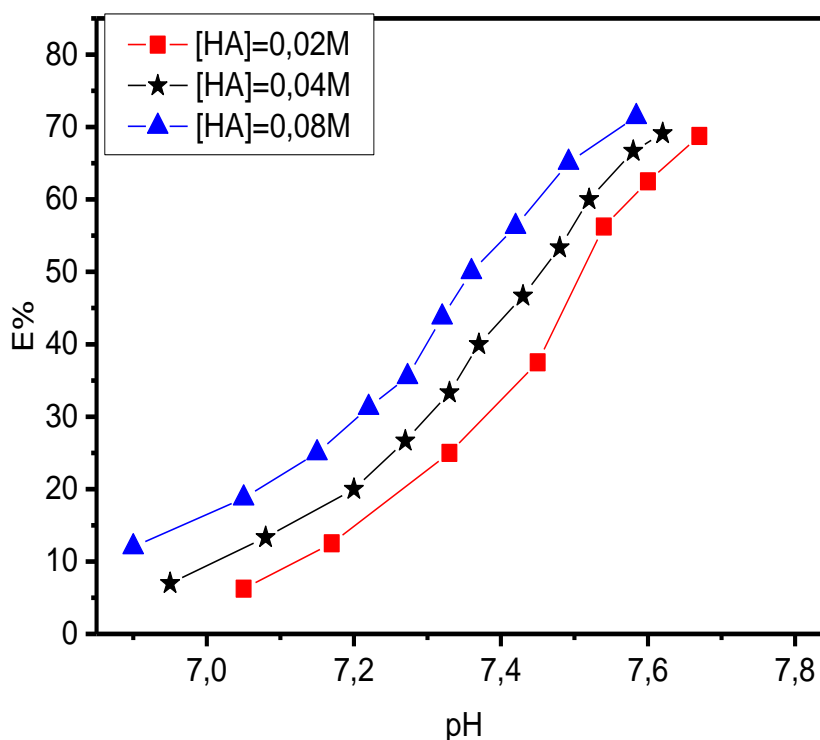


Figure 10 : Effet de pH sur le pourcentage d'extraction de cobalt(II) par l'acide caprique dissous dans le chloroforme.

On a constaté que l'extraction du cobalt(II) augmente avec l'augmentation du pH de la solution aqueuse (Figure10). L'extraction du cobalt(II) à partir de la solution de sulfate contenant environ $6.78 \times 10^{-3} \text{M}$ en métal a été étudiée en faisant varier les concentrations de l'acide caprique (0.02M, 0.04M, 0.08M) dans la plage de pH allant de 6,5 à 8. Ceci est indiqué sur la figure 17, la relation entre $\log D$ et pH est linéaire avec une pente de 2 ($n = 2$) ce qui signifie que deux acides déprotonés ont été liés à un cation cobalt(II), au cours de la formation du complexe. La constant d'équilibre logarithmique du cobalt(II) extrait avec de l'acide caprique dans le chloroforme à 25°C , a pour valeur -12.8 ($\log K_{\text{ex}} = -12,8$) [112, 113].

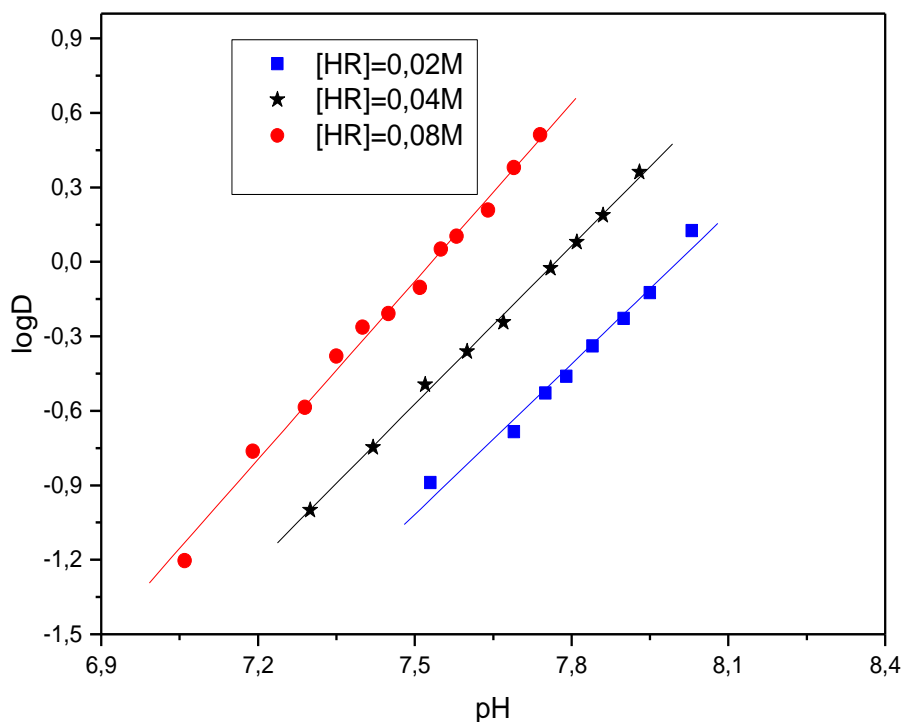
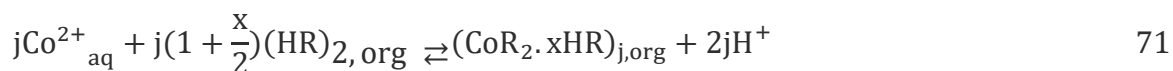


Figure 11: Influence du pH sur l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique en chloroforme

III.2.1.2. Détermination du degré de polymérisation du complexe du cobalt(II) extrait par l'acide caprique

Lorsque le Co(II) est extrait dans la phase organique sous la forme $j\text{-mer}(\text{CoR}_n \cdot x\text{HR})_j$ l'équilibre correspond peut être exprimé comme suit :



On va utiliser la méthode appliqué par Tanaka dans ses travaux [113].

$$K_{jx} = \frac{[(\text{CoR}_2 \cdot x\text{HR})_{j,\text{org}}] [\text{H}]_{\text{aq}}^{2j}}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{aq}}^j [(\text{HR})_2]_{\text{org}}^{\frac{j(2+x)}{2}}} \quad 72$$

$$C_{\text{Co,org}} = \sum_j^J \sum_{x=0}^X j [(\text{CoR}_2 \cdot x\text{HR})_{j,\text{org}}] = \sum_{j=1}^J \sum_{x=0}^X j K_{jx} (C_{\text{Co,aq}})^j [(\text{HR})_2]_{\text{org}}^{\frac{j(2+x)}{2}} [\text{H}]_{\text{aq}}^{-2j} (\alpha_{(\text{Co})})^{-j} \quad 73$$

D'ou

$$D = \frac{C_{\text{Co,org}}}{C_{\text{Co,aq}}} = \sum_{j=1}^J \sum_{x=0}^X j K_{jx} (C_{\text{Co,aq}})^{j-1} [(\text{HR})_2]_{\text{org}}^{\frac{j(2+x)}{2}} [\text{H}]_{\text{aq}}^{-2j} (\alpha_{(\text{Co})})^{-j} \quad 74$$

Lorsque $(\text{CoR}_2x\text{HR})_j$ est seul responsable de l'extraction, la somme dans l'équation 73 peut être négligée et $\log C_{\text{M,org}}$ est assimilé à:

$$\log C_{\text{Co,org}} = j(\log C_{\text{Co,aq}} + 2\text{pH} - \log \alpha_{(\text{M})}) + \log j + \log K_{jx} + j\left(1 + \frac{x}{2}\right) \log [(\text{HR})_2]_{\text{org}} \quad 75$$

ainsi le degré de polymérisation des caprylates sera calculé de la pente du $\log C_{\text{Co,org}}$ en fonction de $\log C_{\text{Co,aq}} + 2\text{pH} - \log \alpha_{(\text{Co})}$ à $[(\text{HR})_2]$ constant.

Sous nos conditions expérimentales l'hydrolyse du cobalt (II) dans la phase aqueuse est négligée, c'est à dire $\alpha_{(\text{Co})} = 1$. j étant le degré de polymérisation du complexe; a été calculé à partir du graphique de $\log C_{\text{Co,org}}$ par rapport $\log C_{\text{Co,aq}} - 2 \log [\text{H}^+]$ comme le montre la figure 12, nous avons obtenu des lignes droites avec une pente de l'unité pour chacune d'elles cela signifie que $j = 1$.

Par conséquent, les espèces extraites sont des monomères de type (CoR_2xHR) . Nous avons à dire que l'extraction avec des acides gras comme l'acide caprique se produit par des échangeurs de cations où un proton de l'acide est échangé par un ion métallique [48].

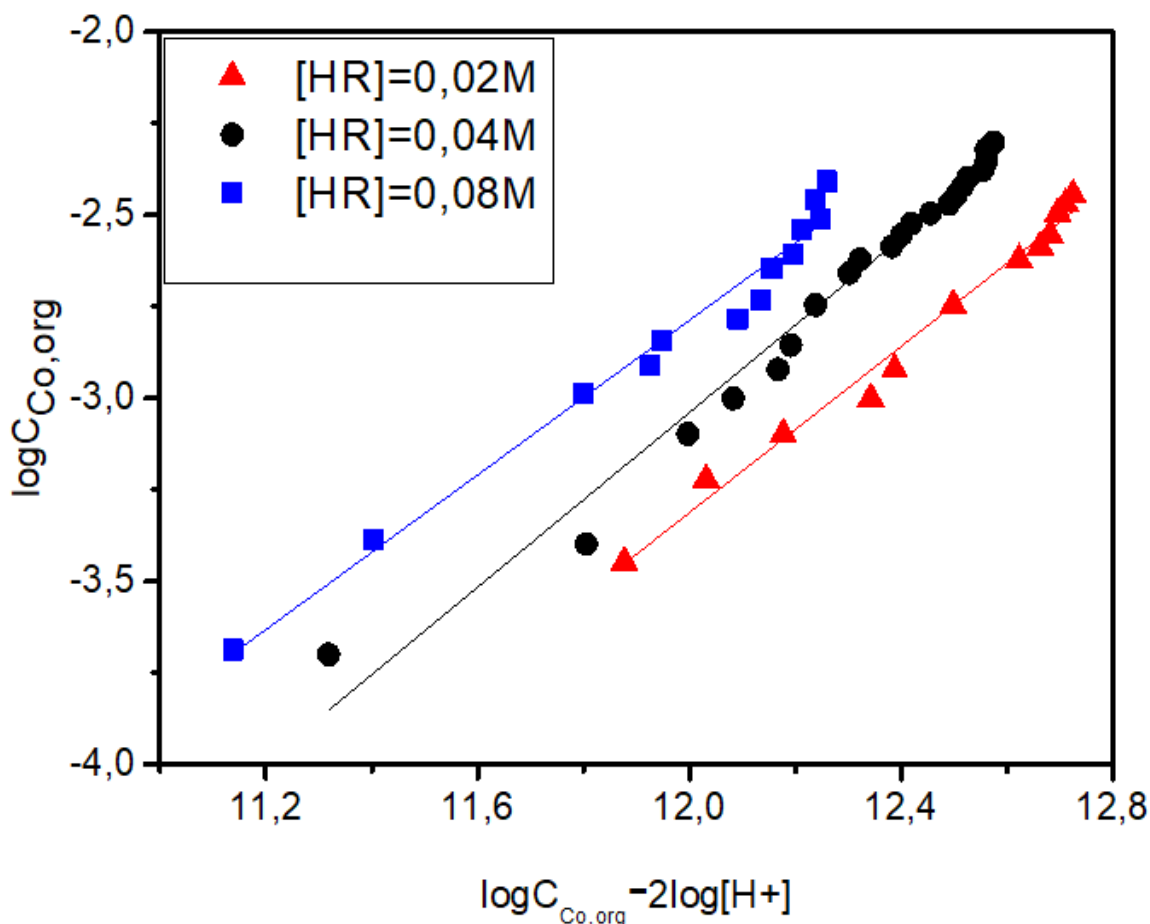
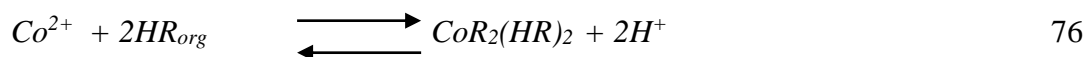


Figure 12 : Détermination du degré de polymérisation du décanoates de cobalt(II)

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

Le nombre x de l'acide caprique impliqué dans les espèces monomères a été déterminée à partir de la pente de LogD en fonction de $\log [(HR)_2]$. Tracer logD en fonction de $\log (HR)_2$ produit des lignes droites avec des pentes de 2 (figure 13) ce qui conclure que x prend 2 en tant que valeur ($x = 2$).

Trois inconnu sont déterminés ($n = 2, j = 1, x = 2$) ce qui nous permette de connaître la stoechiométrie du complexe extrait qui est $\text{CoR}_2(\text{HR})_2$ nous pouvons alors reformuler l'équilibre 27 comme suit



La stoechiométrie des espèces extraites est en accord avec celle trouvée dans les œuvres antérieures citons comme exemple l'extraction du cobalt(II) avec l'acide hexanoïque, l'acide octanoïque et l'acide caprique en heptanes déterminée par Kopach et coll [115]. Cependant Tanaka et coll [116], ont montré que les deux formes (monomérique et polymérique) existaient lorsque on travaille avec des concentrations élevées en agent extractant et suggèrent que les espèces formées dépendent des conditions expérimentales.

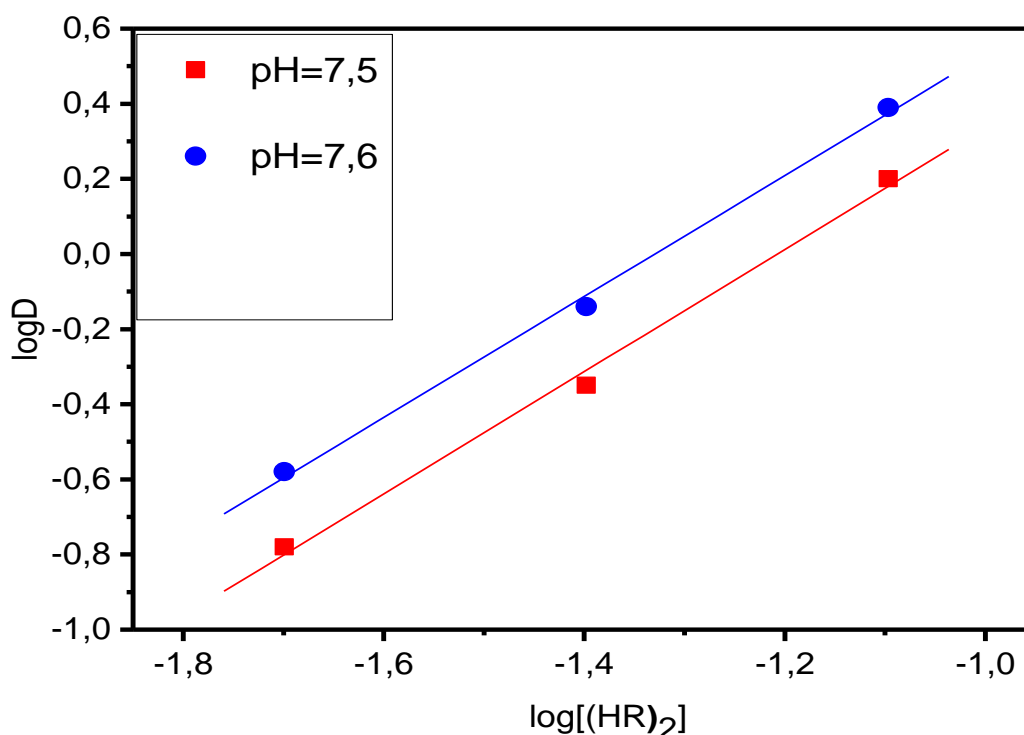


Figure 13 : Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du cobalt(II) en milieu sulfate 0.33M dans le chloroforme à 25°C.

Le spectre UV-visible du complexe Co(II), de couleur rose foncé, apparaît sur la figure 14, le spectre d'absorption des ions Co(II) est large dans la gamme 480nm à 630nm avec un maximum de 562.7nm et est caractérisé par la présence d'une épaule bien définie à 535.7nm. Cette bande d'absorption correspond aux transitions $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(P)$

La sphère de coordination du Co(II), est occupée par deux molécules de dimère d'acide caprique qui sont coordonnées au métal central par leurs quatre sites de coordination,

Tandis que les deux sites restants (apicales de l'octaèdre) seraient occupés probablement par deux molécules d'eau (figure15).

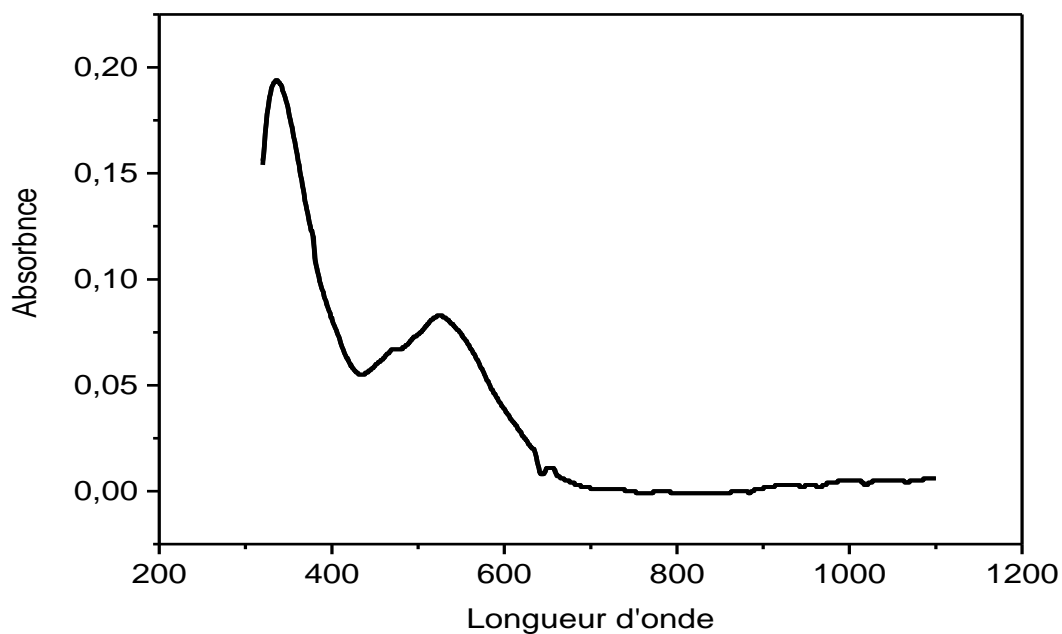


Figure 14: Spectre électronique visible de la phase organique lors de l'extraction du Co(II)

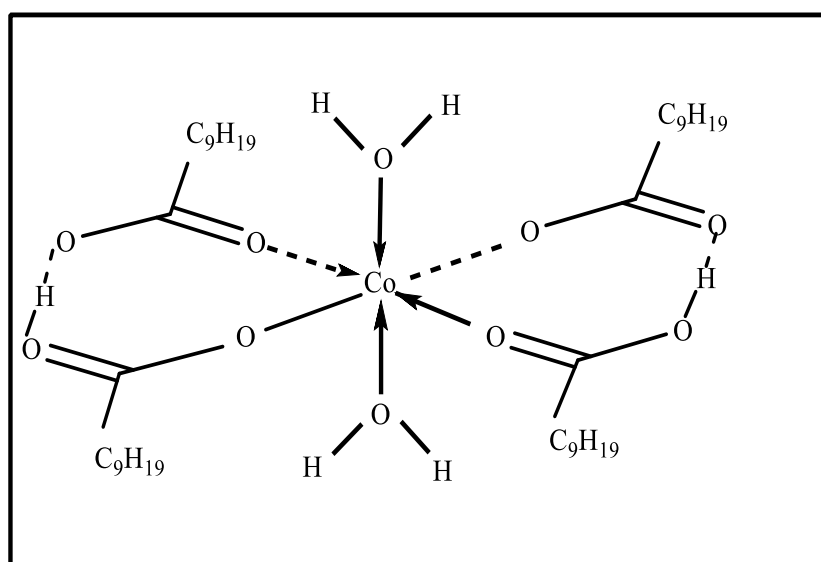


Figure 15: structure possible du complexe de cation Co(II) avec l'acide caprique.

III.2.1.4- Effet du diluant

Trois diluants différents ont été testés pour l'extraction du Co (II) à partir de solutions sulfate en utilisant une concentration constante d'acide caprique (0,04M). L'extraction du cobalt (II) avec l'acide caprique a été élaborée en utilisant le chloroforme, le cyclohexane et le toluène. Pour clarifier l'effet de diluant les valeurs de D_{CO} ont été mesurées pour les tris diluants choisis dans les mêmes conditions. Les résultats obtenues sont tracés en fonction du pH d'où nous avons obtenu D_{CO} le plus élevé en utilisant le cyclohexane et D_{CO} le plus faible avec le chloroforme, le meilleur ordre d'extraction est : cyclohexane > toluène > chloroforme. Yamada et al [117], ont étudié l'effet des solvants sur l'extraction de l'aluminium(III) et l'indium(III) et le gallium(III) par l'acide caprique dans le benzène et le 1-octanol et ont révélé que la polymérisation des espèces extraites est plus extensive au benzène qu'au 1-octanol, et que les décanoates métalliques sont très polymérisées dans l'ordre: Al > Ga > In

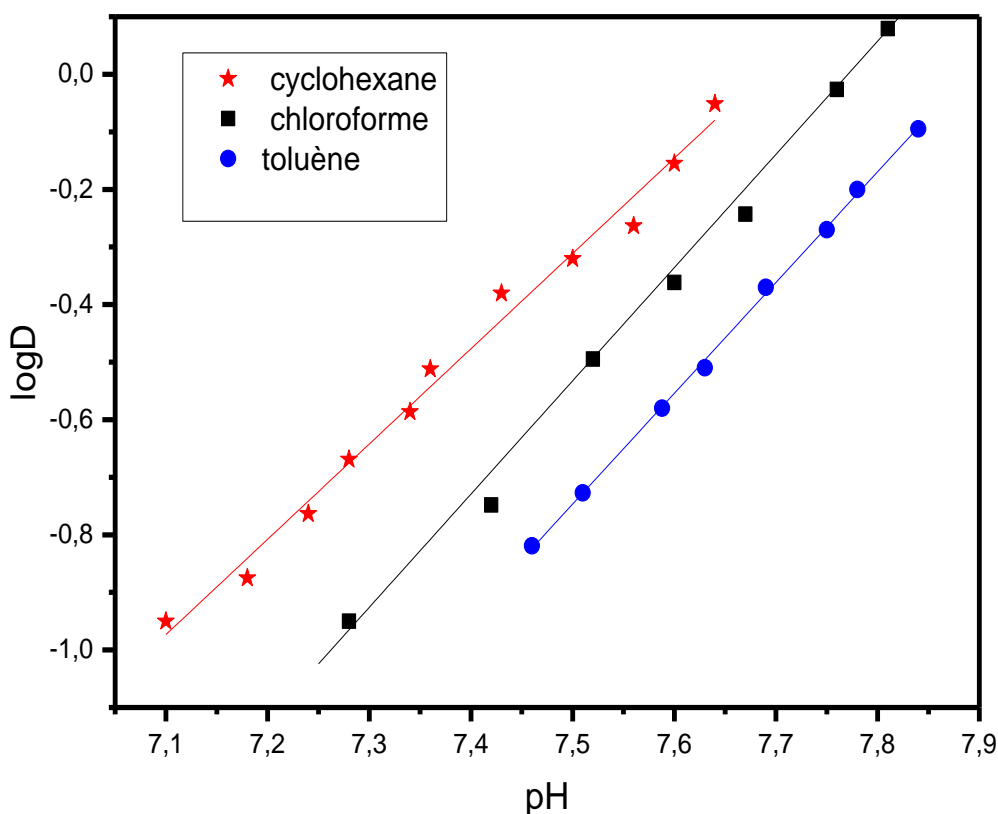


Figure 16: Extraction du cobalt(II) à partir du milieu sulfate avec 0.04M d'acide caprique

III.2.1.5. Effet de la température

L'extraction du Co(II) par l'acide caprique à 10°C, 20°C, 30°C, 40°C et 50°C a été effectuée selon la même procédure analytique abordée lors de l'extraction du Ni(II).

Une étude de l'influence de l'élévation de la température de 0°C à 50°C sur l'extraction de $6.78 \times 10^{-3} \text{M}$ de Co(II) par l'acide caprique de concentration 0,04M dissous dans le chloroforme a été effectuée.

Le profil de $\log D_{\text{Co}}$ en fonction de pH apparaît à la figure 17, d'après cette dernière, on remarque que la courbe est une droite de pente 2, et que la variation de la température n' pas d'influence sur la pente de la courbe d'extraction du cation métallique Co(II)

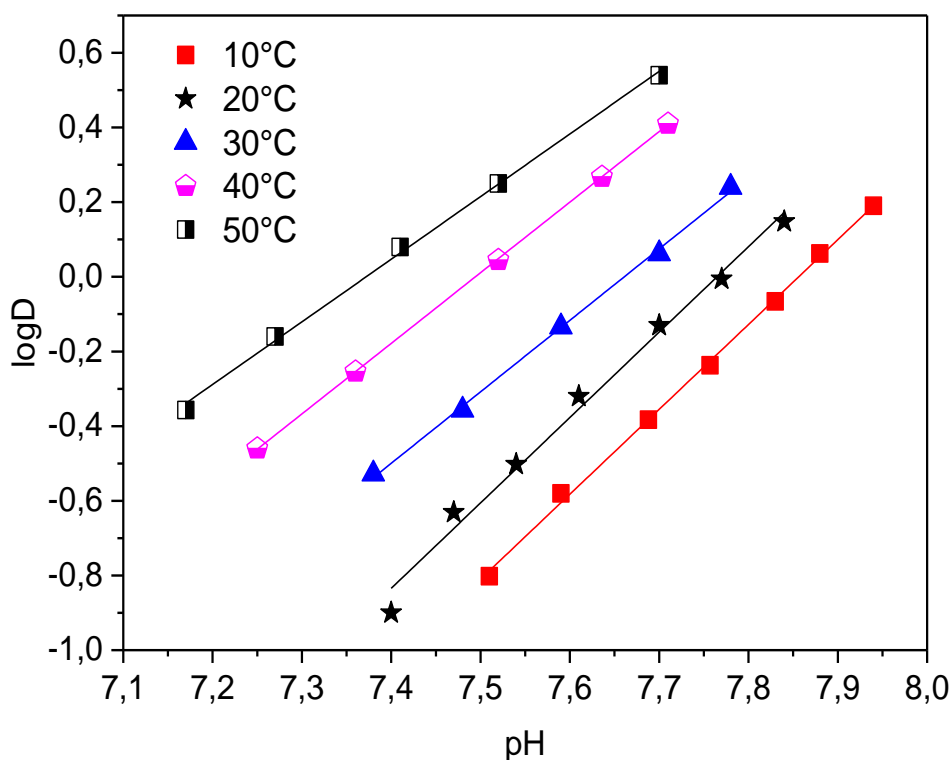
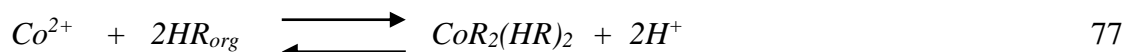


Figure17 : Effet de la température sur l'extraction du cobalt(II) du milieu sulfate avec l'acide caprique 0.04M dissous dans le chloroforme.

L'équilibre global de l'extraction du cobalt (II) dans le chloroforme s'écrit comme suit :



Les valeurs de $\log K_{ex}$ sont déterminées à partir de l'équation qui lie le pH avec $\log D$ (relation 16):

$$\log K_{ex} = \log D - 2 \text{pH} - 2 \log [HR]_{org} \quad 78$$

Les valeurs de $\log K_{ex}$ cobalt(II) à différentes températures sont regroupées dans le tableau 09.

Tableau 9: Valeurs de $\log K_{ex}$ d'extraction du cobalt(II) à différentes températures

T (°K)	283	293	303	313	323
$\log K_{ex[Co(II)]}$	-12.21	-11.83	-11.49	-11.09	-10.86

On remarque que les valeurs des constants d'extraction augmentent lorsque la température augmente.

III.2.1.6. Effet de la température sur l'extraction du cobalt(II)

Pour calculer les valeurs de l'enthalpie et l'entropie correspondantes à l'extraction du cobalt(II) nous utilisons la relation qui lie $1/T$ à ces paramètres thermodynamiques, selon l'équation de Vant Hoff :

$$\text{Log}K_{ex} = - \Delta H^\circ / 2.303RT + \Delta S^\circ / 2.303R \quad 79$$

La variation de $\log K_{ex}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne une droite de pente $-\frac{\Delta H^\circ}{2.303R}$, et

l'intersection de la droite avec l'axe de $\log K_{ex}$ donne $\frac{\Delta S^\circ}{2.303R}$ (figures 18).

La valeur de l'énergie libre (ΔG°), est calculée à partir de l'une des expressions suivantes:

$$\Delta G = -2.303RT \log K_{ex} \quad 80$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 81$$

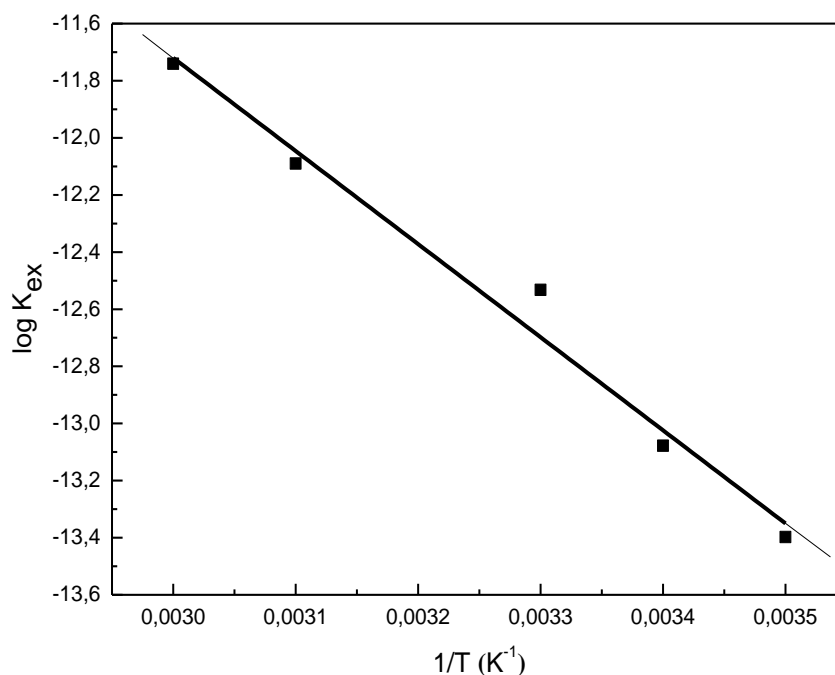


Figure 18 : Influence de la température sur la constante d'extraction du cobalt(II)

Les paramètres thermodynamiques d'extraction du cobalt(II) sont indiqués dans le tableau 10.

Tableau 10: Paramètres thermodynamiques d'extraction du cobalt(II) par la l'acide caprique

Ion métallique	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)
Co(II)	55.43	-43.65	66.59

Les résultats regroupés dans le tableau 10 montrent que le processus d'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique dans le chloroforme est endothermique.

Les valeurs négatives de ΔS° impliquent que le degré d'ordre augmente dans la phase organique, cette augmentation crée par les nouvelles fortes liaisons métal-ligand.

Les valeurs positives de ΔG° calculées montrent que la réaction n'est pas spontanée.

Dans le même contexte, M. D. Al-Sabti [111] a constaté lors de l'étude de l'extraction liquide-liquide du nickel (II) et cobalt(II) par l'acide o-diphénylamino benzoïque dans le

CHAPITRE III ETUDE DE L'EXTRACTION DU COBALT(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE DISSOUS DANS LE CHLORFORME.

chloroforme à 293 °K et 318°K, que les valeurs de ΔG° pour les deux métaux sont successivement:

$$\Delta G^\circ_{(Co)} = 47.47 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ et } \Delta G^\circ_{(Ni)} = 49.54 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ à } 293^\circ\text{K}.$$

$$\Delta G^\circ_{(Co)} = 51.82 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ et } \Delta G^\circ_{(Ni)} = 53.76 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ à } 318^\circ\text{K}.$$

CHAPITRE IV

SELECTIVITE D'EXTRACTION DU Ni(II) ET Co(II) AVEC L'ACIDE CAPRIQUE DISSOUS DANS LE CHLOROFORME

Après avoir étudié l'extraction du Ni(II) et du Co(II) chacun seul par l'acide caprique dans différents solvants à différentes températures, nous étudierons dans ce chapitre l'extraction des deux cations métalliques présents les deux à la fois dans la même solution à température constante à 25°C.

IV.1- PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1.1- Produits et solutions

Les mêmes solutions déjà évoquées dans le chapitre II et III sont utilisées dans ce chapitre.

IV.1.2- Techniques et appareillages utilisés

Les mêmes techniques ainsi que le même appareillage utilisés dans les chapitres II et III sont utilisés dans ce chapitre à $t = 25^{\circ}\text{C}$

IV.1.3- Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant le nickel de concentration 1.88×10^{-2} , 3.39×10^{-3} , $6.78 \times 10^{-3}\text{M}$ et le cobalt de concentration 9.39×10^{-3} , $6.78 \times 10^{-3}\text{M}$, 3.39×10^{-3} sont agités avec 30 ml de solvant organique contenant 0.04M d'acide caprique. Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint on fait des prélèvements de la phase aqueuse d'où on mesure l'absorbance des deux cations métalliques dans le même échantillon afin de déterminer leurs concentrations. .

IV.2. ETUDE THEORIQUE D'UNE EXTRACTION SELECTIVE :

L'étude des propriétés attractantes d'un composé organique donné vis-à-vis de plusieurs métaux présente beaucoup d'intérêt puisqu'elle permet d'envisager leur séparation si l'extraction se révèle sélectif.

Le facteur de séparation α_{MN} entre deux ions métalliques M^{m+} et N^{n+} de valences respectives m et n, se définit comme suit [118]

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N$$

Où D_M et D_N sont les coefficients de distribution de M et N. Considérons l'extraction de deux Ions M^{m+} et N^{n+} par un extractant acide HR dans des conditions expérimentales identiques, les équations d'extraction s'écrivent



K_M étant la constante conditionnelle d'extraction de M .

$$K_M = D_M \frac{[H^+]^m}{[HR_{org}]^m} \quad 85$$

$$\log K_M = \log D_M + m \log [H^+] - m \log [HR_{org}] \quad 86$$

$$\log D_M = \log K_M + m \text{pH} + m \log [HR_{org}] \quad 87$$

De la même manière on montre que $\log D_N$ s'écrit :

$$\log D_N = \log K_N + n \text{pH} + n \log [HR_{org}] \quad 88$$

K_N étant la constante conditionnelle d'extraction de N (équilibre (84)).

Le facteur de séparation de ces métaux extraits à partir d'une même solution aqueuse, s'écrit :

$$\log \alpha_{MN} = \log \frac{D_M}{D_N} = \log D_M - \log D_N \quad 89$$

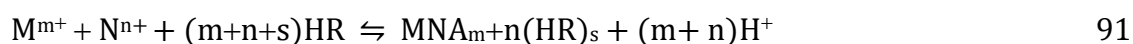
$$\log \alpha_{MN} = \log \frac{K_M}{K_N} + (m - n) \log [HR] + (m - n) \text{pH} \quad 90$$

Cependant d'autres phénomènes susceptibles de réduire la sélection peuvent se produire, en particulier, il peut y avoir « coextraction ». Dans ce qui suit nous parlerons d'extraction « simultanée » de plusieurs métaux quand les métaux seront présents simultanément en phase aqueuse dans les conditions initiales de l'extraction, le terme « coextraction » étant réservé à une extraction simultanée de métaux où l'un des complexes extraits est un complexe mixte.

IV.3. ETUDE THEORIQUE D'UNE CO-EXTRACTION (FORMATION DE COMPLEXE MIXTE) :

Une étude approfondie sur le phénomène de co-extraction a été réalisée par A.I. Khalkhin [119] et ses collaborateurs nous présentons quelques extraits qui se rapportent plus directement aux cas traités, la figure 20 illustre ces cas.

Considérons l'extraction des ions métalliques M^{m+} et N^{n+} par l'extractant acide HR et supposons que M^{m+} et N^{n+} ne sont extraits que sous forme du complexe mixte $MNR_{m+n}(HR)_s$. L'équilibre d'extraction s'écrit :



D'où :

$$K = \frac{[MNR_{m+n}(HR)_s] \alpha_H^{m+n} \gamma_c}{[M^{m+}][N^{n+}][HR]^{m+n+s} \gamma_M \gamma_N \gamma_{HR}^{m+n+s}} \quad 92$$

α_H représente l'activité de l'ion H^+ .

$[MNR_{m+n}(HR)_s]$ et $[HR]$ les concentrations du complexe mixte et de l'extractant en phase organique.

$[M^{m+}]$ et $[N^{n+}]$ les concentrations des ions M^{m+} et N^{n+} en phase aqueuse. m et n les valences des métaux M et N.

γ_c , γ_M , γ_N et γ_{HR} les coefficients d'activité du complexe mixte, des ions M^{m+} et N^{n+} et de l'extractant acide HR respectivement.

Nous appellerons D_M et D_N les coefficients de distribution respectifs des ions M^{m+} et N^{n+} et nous ferons les hypothèses suivantes : $[HR]_{org} = [HR]_{aq}$

Supposons en outre que $V_{org} = V_{aq}$; les bilans de masse pour chacun des métaux s'écrivent alors

$$[M^{m+}] + [MNR_{m+n}(HR)_s] = [M^{m+}]_i$$

$$[N^{n+}] + [MNA_{m+n}(HR)_s] = [N^{n+}]_i$$

Il vient donc :

$$D_M = \frac{K'[M^{m+}]_i [HR]^{m+n+s} \gamma_{NHR}^{m+n+s}}{(1+D) \gamma_H^{m+n}} \quad 93$$

$$D_N = \frac{K'[N^{n+}]_i [HR]}{[N^{n+}]} = \frac{K'[N^{n+}]}{\gamma_N^{m+n}} \quad 94$$

$$[M^{m+}]_i = [N^{n+}]_i$$

Dans ce cas, $D_M = D_N = D$

$$\log [D(1+D)] = \log K' + \log [M^{m+}]_i + (m+n) \text{pH} + (m+n+s) \log [HR]_i \gamma_{HRi}$$

Si $D \ll 1$ (pratiquement $< 0,01$) et $\log [D(1+D)] \approx \log D$, d'où :

$$\log D = \log (K'[M^{m+}]_i [HR]_i^{m+n+s} \gamma_{HRi}^{m+n+s}) + (m+n) \text{pH} \quad 95$$

les courbes $\text{Log} D = f(\text{pH})$, pour une valeur donnée de $[HR]_i$, sont alors des droites de de pente $(m+n)$. figure 20

Dans ce cas, $D \gg 1$, et $\log [D(1+D)] \approx \log D^2 = 2 \log D$, d'où

$$\log D = 1/2 [\log (K'[M^{m+}]_i [HR]_i^{m+n+s} \gamma_{HRi}^{m+n+s}) + \frac{(m+n)}{2} \text{pH}] \quad 96$$

les courbes $\text{Log} D = f(\text{pH})$, pour une valeur donnée de $[HR]_i$, sont alors des droites de de pente $(m+n)/2$.

$$[M^{m+}]_i \neq [N^{n+}]_i$$

Nous supposons $[N^{n+}]_i \gg [M^{m+}]_i$ (en pratique $[N^{n+}]_i > 100 [M^{m+}]_i$)

Nous avons alors $[N^{n+}] \approx [N^{n+}]_i$.

a- Pour de très faibles extractions

(D_N et $D_M \ll 1$) :

$$\text{Log } D_M = \log (K' [N^{n+}]_i - \log (1+D_N) + (m+n+s) \log ([HR] \gamma_{HR}) + (m+n) \text{pH} \quad 97$$

La courbe $\log D_M = f(\text{pH})$ est une droite de pente $(m+n)$

L'équation (95) peut aussi s'écrire :

$$\log D_N = \log (K' [M^{m+}]_i - \log (1 + D_M) + (m+n+s) \log ([HR] \gamma_{HR}) + (m+n) \text{pH} \quad 98$$

La courbe $\log D_N = f(\text{pH})$ est une droite de pente $(m+n)$.

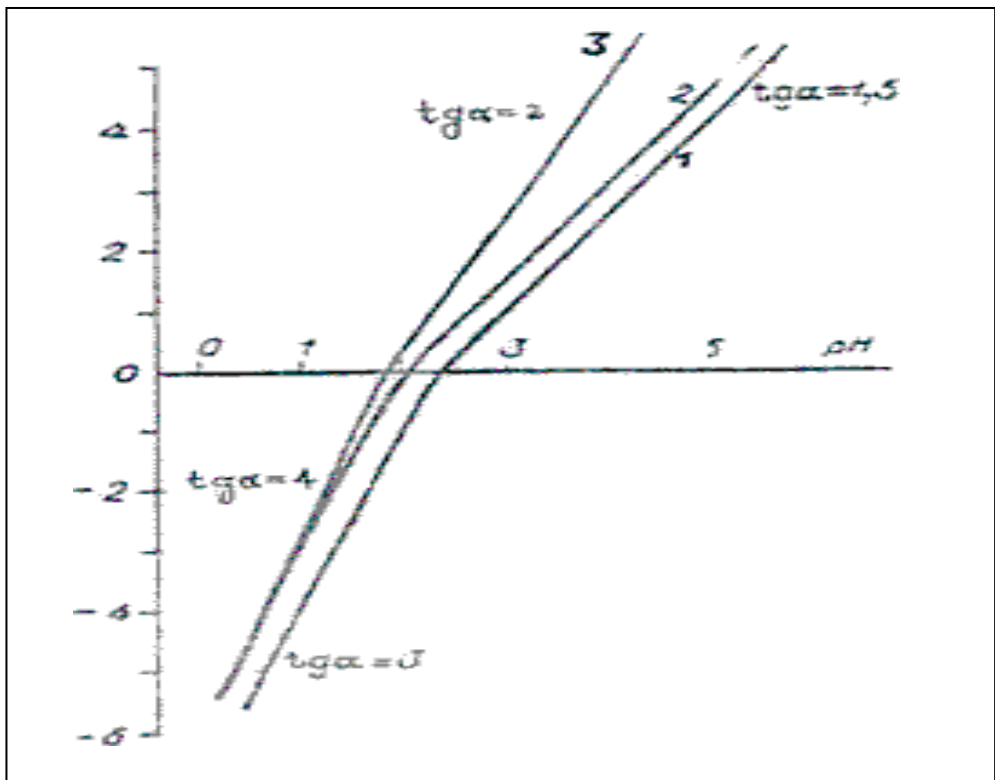


Figure 19: Courbes théoriques correspondant à l'extraction exclusive du complexe $(MNR_{m+n}, s(HR))$ dans le cas où les concentrations initiales des deux métaux sont identiques[39].

$$D_M = D_N = D:$$

$$([HR]_i \gamma_{HR}) = 1; \log K' = -5.$$

$$\text{Courbe 1: } m = 2, n = 1, [M^{2+}]_i = [N^+]_i = 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{Courbe 2: } m = 2, n = 1, [M^{2+}]_i = [N^+]_i = 10^{-1} \text{ M}$$

$$\text{Courbe 3: } m = 2, n = 1, [M^{2+}]_i = [N^{2+}]_i = 10^{-2} \text{ M}$$

b- Aux pH élevés tels que $D_M \gg 1$

$$M^{m+} \text{ est totalement consommé et } [N^{n+}] = [MNR_{m+n}, (HR)] = [M^{m+}]_i$$

d'après 96, où $\log (1 + D_N) = \text{cste}$, nous voyons que la courbe $\log D_M = f(\text{pH})$ est encore une droite de pente $(m+n)$

IV.4. ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EXTRACTION DU COUPLE**Ni(II)-Co(II)**

Notre étude a d'abord porté sur l'extraction de chacun des cations Ni^{2+} et Co^{2+} initialement seul en phase aqueuse, par l'acide caprique, puis sur l'extraction du couple de cations Ni(II)-Co(II) présent dans la même solution par usage du même agent extractant dans des conditions identiques.

Sur les figures 20, 21, 22 sont présentées les courbes $\log D = f(\text{pH})$ d'extraction du Ni(II) et Co(II) chacun seul, puis sont présentés les courbes $\log D = f(\text{pH})$ pour le couple Ni(II)-Co(II) pour les mêmes concentrations testées. Le dosage du Co(II), moins extractible, dans le domaine du Ni(II), mieux extractible, montre que le cobalt(II) apparaît dans le domaine de pH du nickel(II) et que sa concentration a changé. Dans un domaine de pH allant de 6.6 à 7.5 le dosage quantitatif de la phase de Co(II), a montré que sa concentration diminue, Ceci peut signifier que les deux métaux s'extraient ensemble (co-extraction) ; c'est à dire qu'il y a une formation de complexe comprenant les deux métaux à la fois.

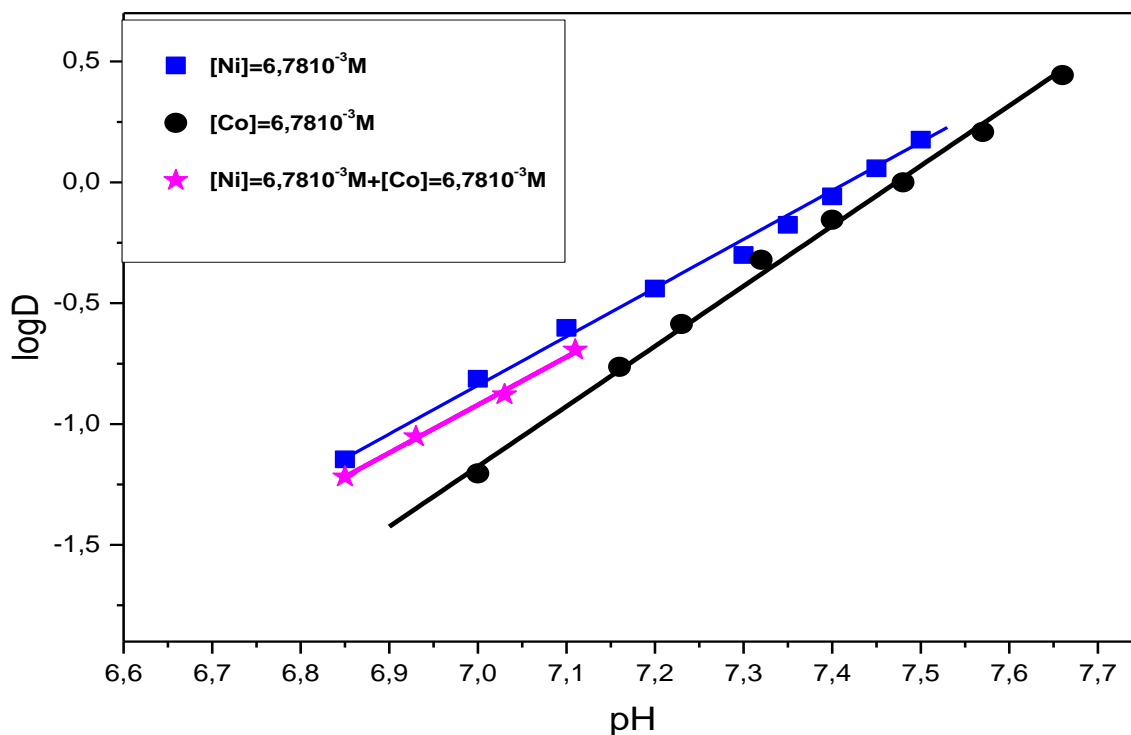


Figure20 : Co-extraction du couple nickel(II) et du cobalt(II) par l'acide caprique dans le chloroforme.

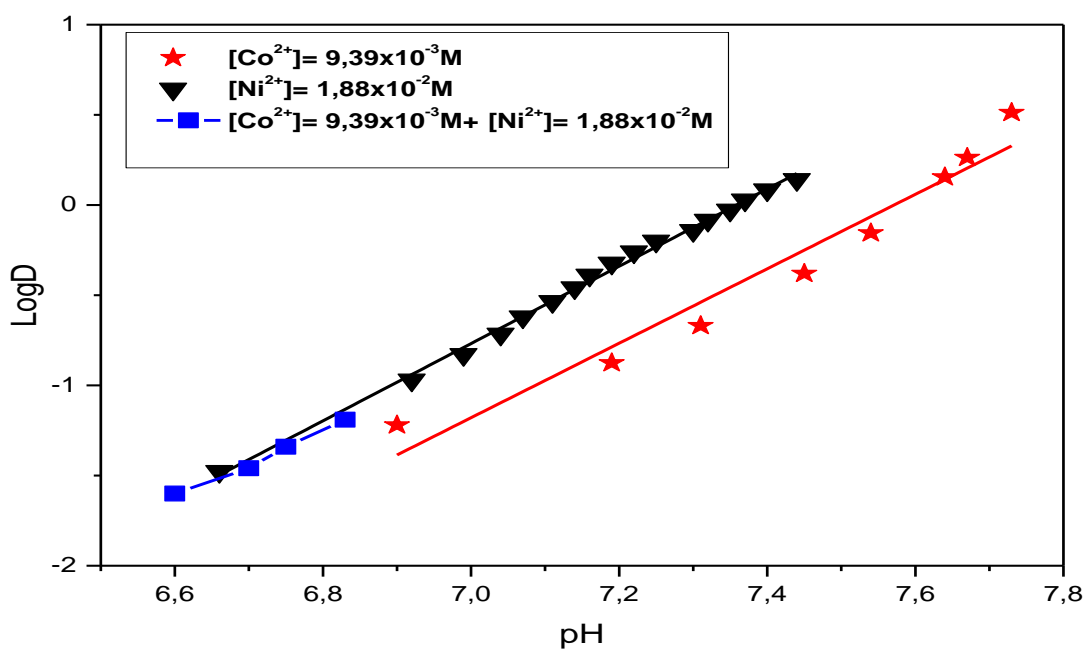


Figure 21 : Co-extraction du couple nickel(II) et du cobalt(II) par l'acide caprique dans le chloroforme.

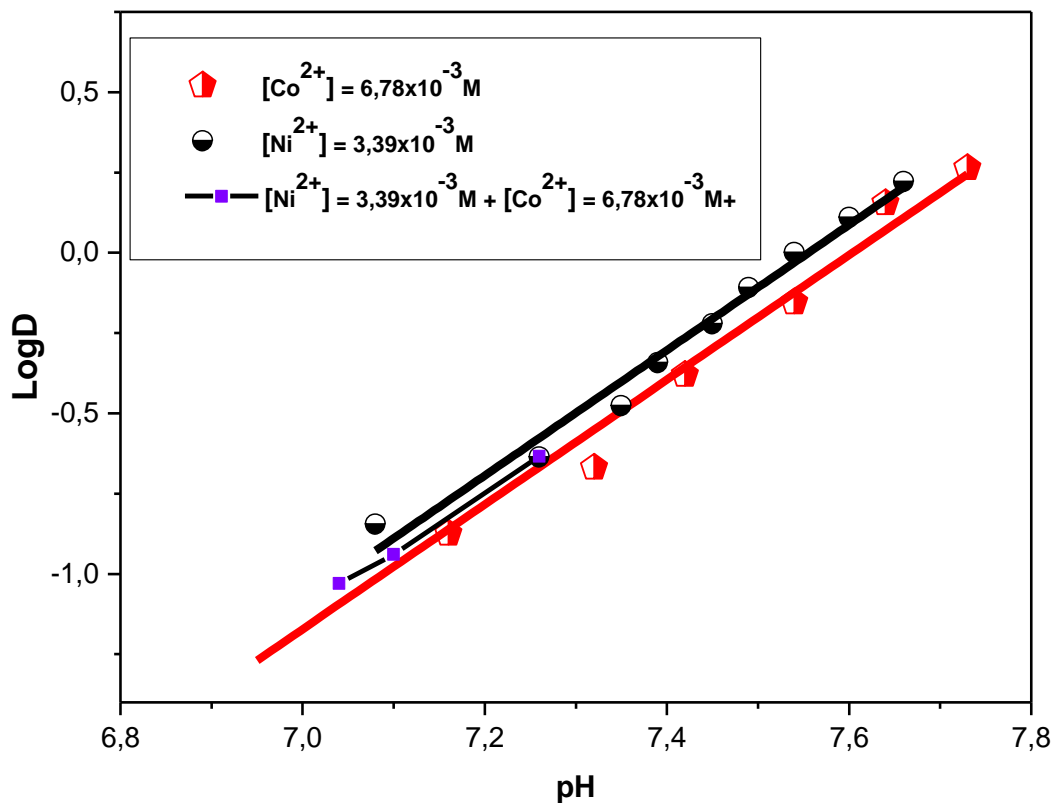


Figure22 : Co-extraction du couple nickel(II) et du cobalt(II) par l'acide caprique dans le chloroforme

La figure 23 représente le spectre visible de la phase organique dans le domaine de pH=7 montre deux bandes, la première apparaît à 535nm et la deuxième apparaît à 671nm qui pourront correspondre respectivement à l'existence de nickel(II) et cobalt(II) dans le complexe extrait. Le spectre de la figure 23 de la phase organique obtenu outre le dosage quantitatif de la phase aqueuse. Dans la même gamme de pH= 7.00 démontre une co-extraction pour les différentes concentrations

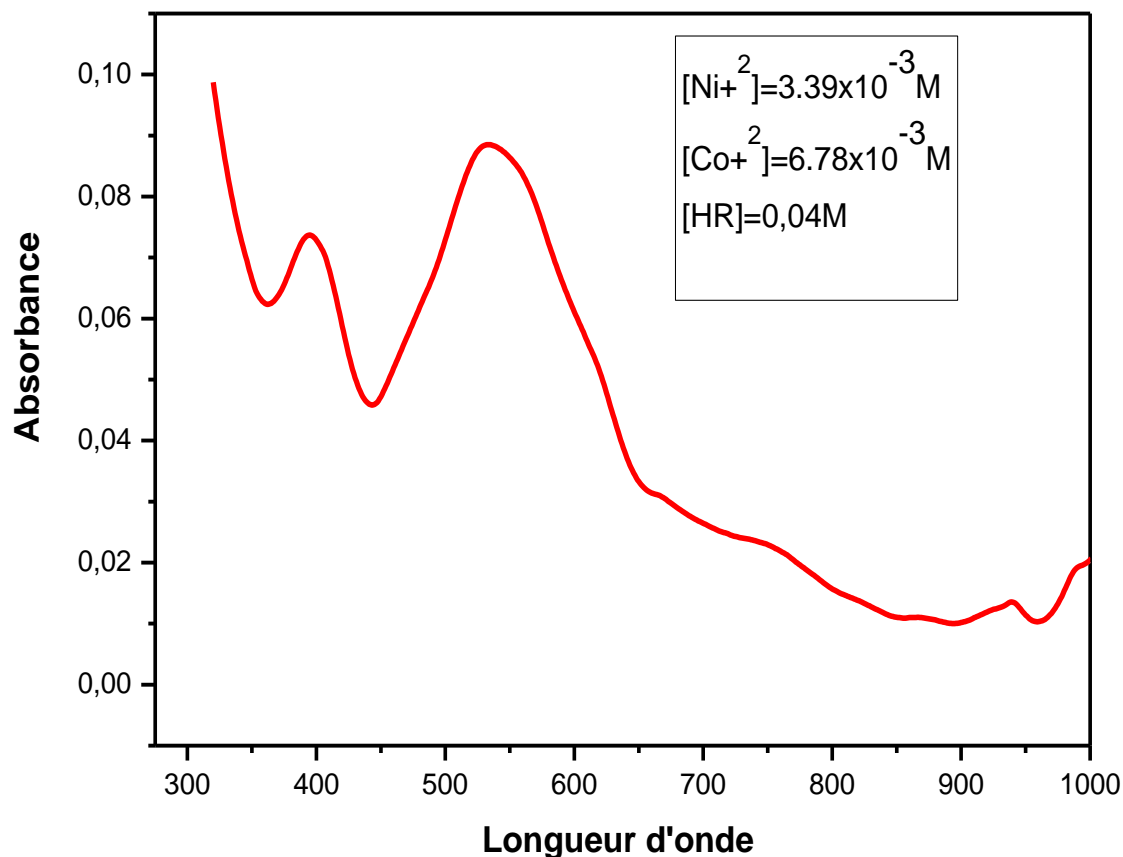


Figure 23 : Spectre visible de la phase organique lors de l'extraction du couple nickel(II), cobalt(II) par l'acide caprique dissous dans le chloroforme à $T = 25^{\circ}C$.

La figure 24 représente le spectre visible de la phase organique lors du dosage du Co(II) dans l'extraction du couple Ni(II)- Co(II). Le spectre visible confirme l'existence du Co(II) dans le domaine d'extraction du nickel et ce dans le domaine du pH considéré $pH = 7.10$ dans la longueur d'onde $\lambda = 535nm$.

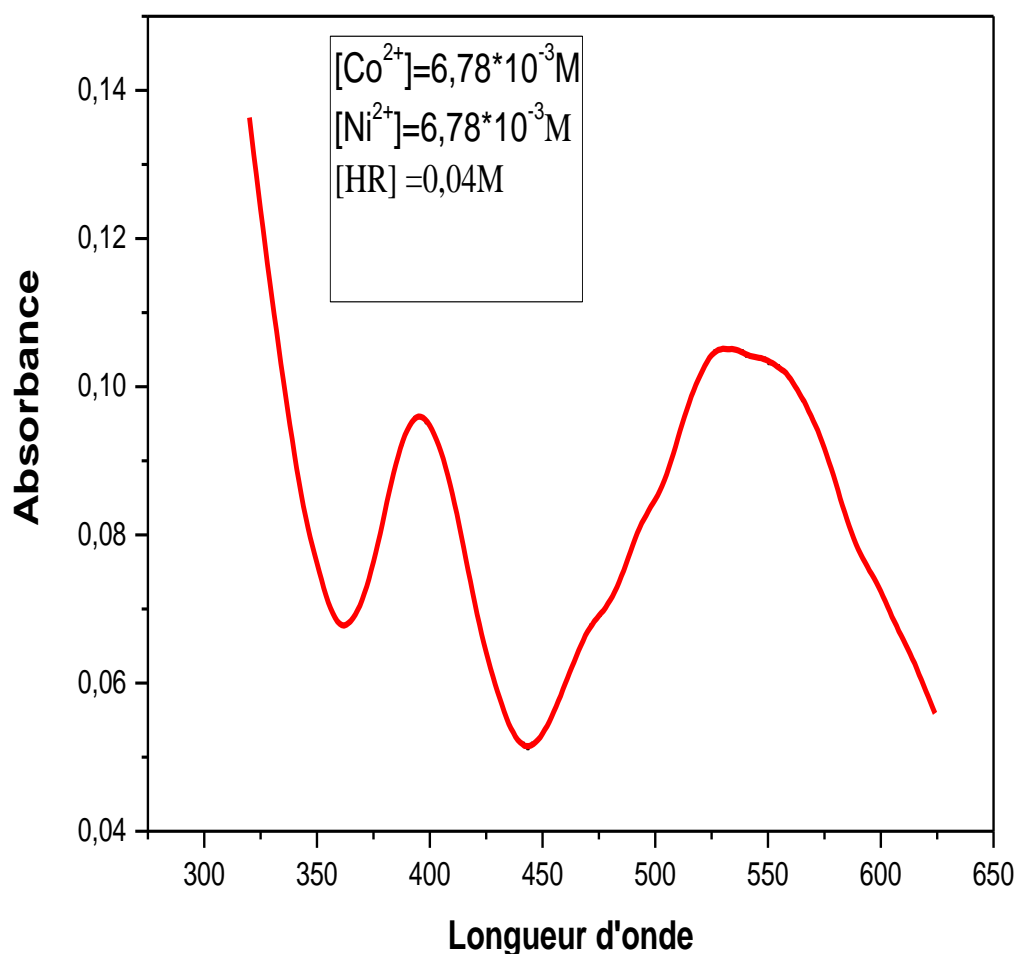


Figure 24 : Spectre visible de la phase organique lors de l'extraction du couple nickel(II), cobalt(II) dans le chloroforme à $T = 25^{\circ}C$.

Pour mettre en évidence la co-extraction du couple Ni(II)-Co(II) avec l'acide caprique dissous dans le chloroforme, on a recours à la spectroscopie infrarouge pour la caractérisation des complexes extraits. Comparant les deux spectres des complexes de Ni(II) et Co(II), extrait chacun à part, pour ensuite les confronter encore une fois à celui obtenu en leur présence (les deux ensemble dans la même solution) et ce pour établir l'absence ou la présence d'une liaison métallique entre les deux et aussi s'assurer qu'ils sont extraits l'un après l'autre ou qu'ils sont extraits en même temps (formation du complexe mixte).

Les acides carboxyliques monomères absorbent fortement à $1800-1740\text{cm}^{-1}$ [120] ceci est dû à la présence du groupe carboxyle COOH. Cependant en ce qui concerne les acides carboxyliques dimères, les liaisons hydrogène et la résonance affaiblissent la liaison C=O, ce qui entraîne une absorption à des fréquences inférieures par rapport aux monomères [121]. Dans notre cas cette bande apparaît vers 1708 cm^{-1} . (figure25)

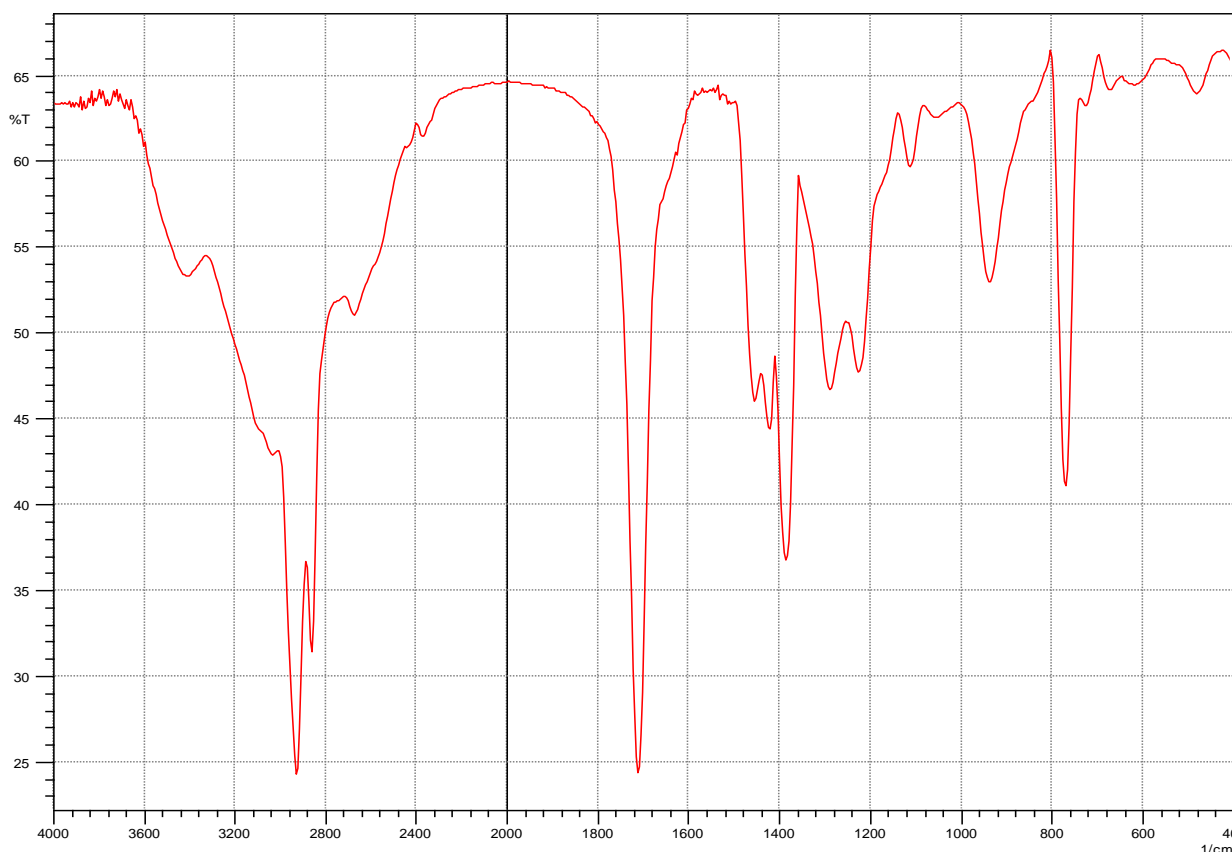


Figure 25 : Spectre IR de l'acide caprique dans le chloroforme.

Sur la figure 26 apparaît les bandes d'absorption attribuées aux vibrations COO^- asymétriques observées à 1615 , 1569 et à 1563cm^{-1} alors que les bandes des vibrations symétriques COO^- ont été enregistrées à 1416 et 1414 cm^{-1} . La présence de ces vibrations du groupement (COO^-) dans le complexe, indique la coordination du groupement carboxylique au métal, Les vibrations aliphatiques C-H sont observées à 2936 et 2854 cm^{-1} D'autres bandes sont également observées après le processus d'extraction apparaissent à 515 , 465cm^{-1} attribuées aux élongations (Ni-O) et confirme que les groupements COO^- sont bien liés aux atomes de nickel(II) à travers les atomes d'oxygène [105]

En outre, le spectre du complexe du nickel(II) marque la présence d'une bande large localisée à 3442cm^{-1} attribuée au mode d'élongation du groupement OH des molécules d'eau au sein du complexe [122].

Le tableau ci-dessous regroupe les différentes bandes caractéristiques du caprate du nickel(II).

Tableau11 : Les principales bandes d'absorption des complexes de décanoate de Nickel.

0.04M de ligand	(Ni-O)	(COO ⁻) _s	(COO ⁻) _{as}	(C-H)	(H ₂ O)
Monomère	515	1416	1569	2936	3443
	465	1414	1563	2854	

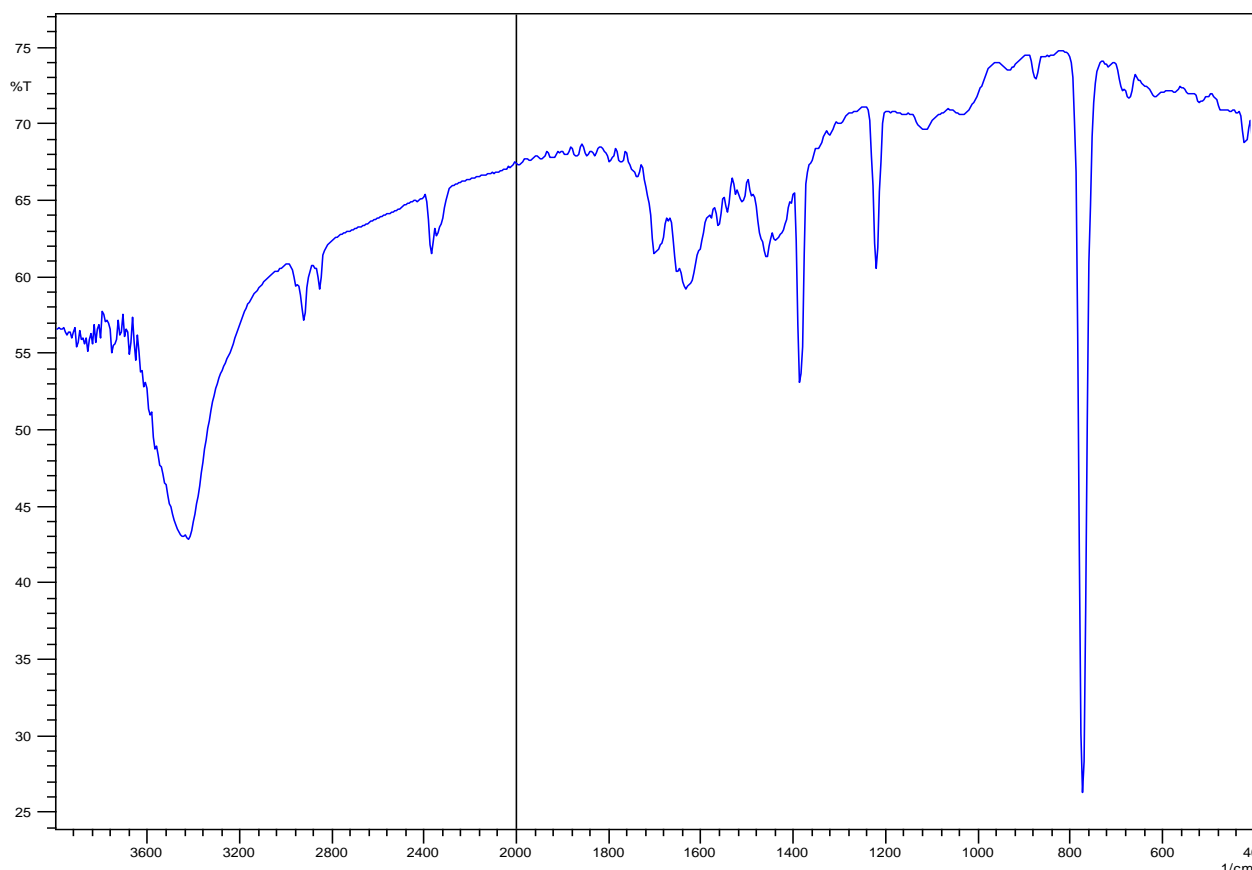


Figure 26 : Spectre IR de la phase organique contenant le complexe de nickel

L'analyse du spectre de cobalt Co(II) (figure 27) montre que la bande d'élongations C=O du groupe carboxylique déjà observée à 1708 cm^{-1} , ceci signifie l'existence du ligand dans la solution du caprate de cobalt(II), et à 467 cm^{-1} apparaît la bande de la liaison métallique Co-O.

A 1409 cm^{-1} ainsi que 1560 et 1416 cm^{-1} apparaissent des bandes qui peuvent être attribuées, respectivement, aux vibrations asymétriques $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ et symétriques $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ du groupe carboxylate. Pour les vibrations d'élongation C-H des groupements carbonés CH_2 et CH_3 les bandes se situent, respectivement, vers $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$. Tandis que des bandes OH apparaissent à 3443 cm^{-1} .

Le tableau ci-dessous rassemble les différentes bandes caractéristiques du caprate du cobalt(II)

Tableau12 : Les principales bandes d'absorption des complexes de caprate de cobalt(II)

0.04M ligand	(Co-O)	(COO ⁻) _{as}	(COO ⁻) _s	C-H	(H ₂ O)
Monomère	467	1416 1560	1409	2850 3000	3443

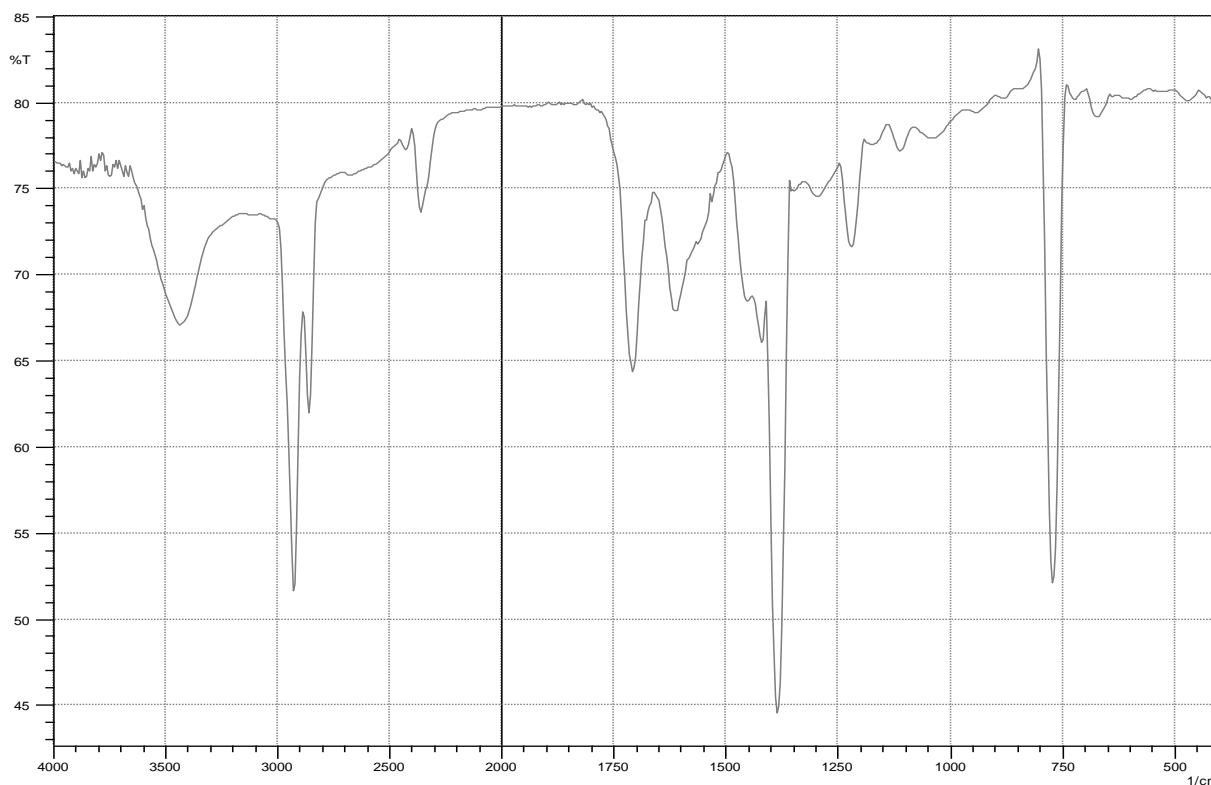


Figure 27 : Spectre IR de la phase organique contenant le complexe du cobalt

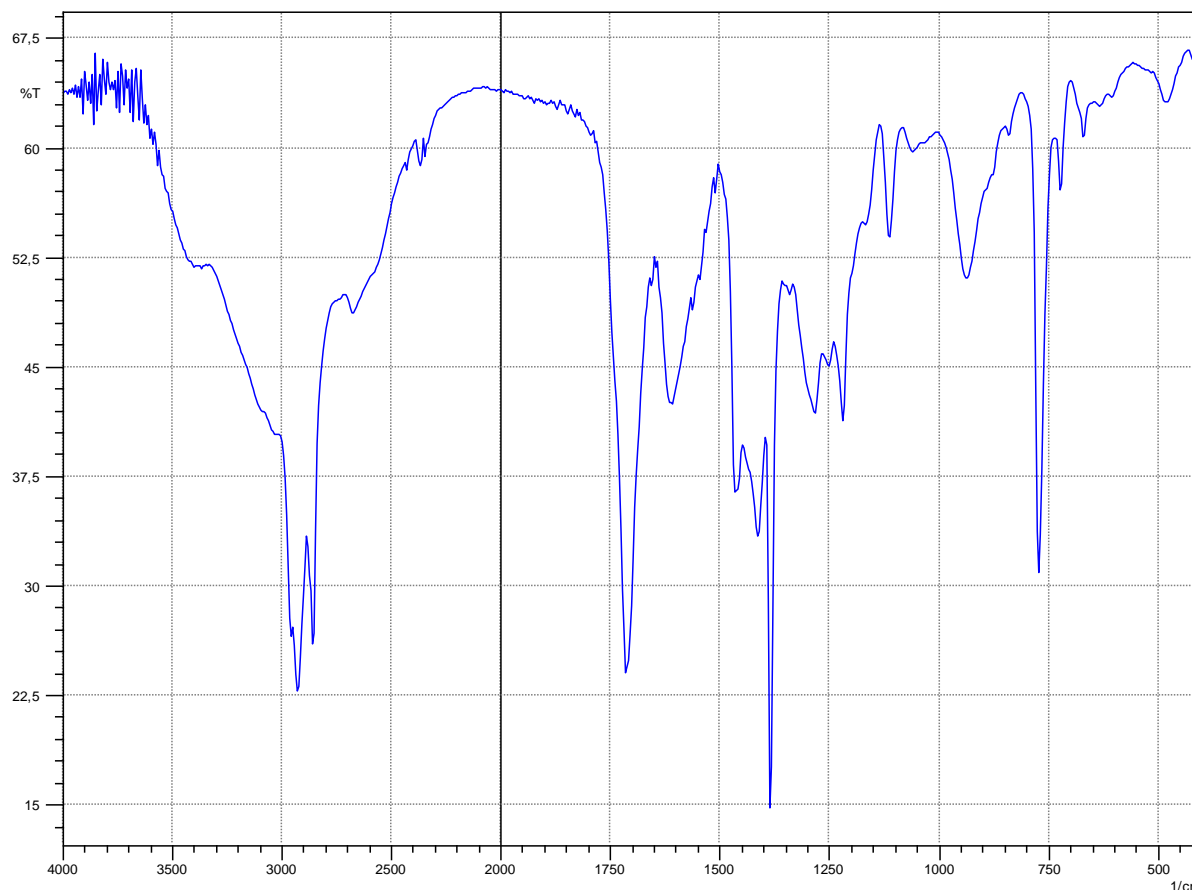


Figure 28 : Spectre IR de la phase organique contenant le complexe mixte du nickel(II) et du cobalt(II).

Le spectre infrarouge du complexe mixte Ni(II)-Co(II) (figure 28) présente une bande observée vers 3422cm^{-1} peut enfin être attribuées aux vibrations d'élongation des molécules d'eau coordonnées au métal [123-124]. Les fortes vibrations aliphatiques C-H sont observées à 2926 et 2836cm^{-1} .

Les absorptions dans la gamme de $1550\text{-}1590\text{cm}^{-1}$ et $1350\text{-}1420\text{cm}^{-1}$ correspondant à la vibration d'élongation du groupement(C-O) asymétriques et symétriques dans ce complexe mixte qui confirme la participation du groupe carboxylate dans la coordination du métal [124-125]. Une bande très faible vibration de la liaison (M-O) de ce complexe est observée dans la gamme $500\text{-}800\text{cm}^{-1}$.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Après avoir situé notre travail dans le contexte bibliographique, nous nous sommes intéressé à l'extraction liquide-liquide du nickel(II) et cobalt(II) l'acide carboxylique, acide caprique ou décanoïque, en milieu sulfate, et cela afin de déterminer les meilleurs paramètres d'extraction pour chaque métal.

L'extraction du nickel(II) et cobalt(II) par l'acide caprique a été étudié en fonction du pH, de la concentration de l'extractant, la nature du diluant et la température.

L'étude de l'effet de la concentration en acide caprique sur l'extraction du nickel(II) et cobalt(II) a montré que l'extraction pour chaque métal augmente avec la concentration de l'extractant et que la stœchiométrie des complexes extraits dans la phase organique pour chaque métal a été déterminée par la méthode bi-logarithmique des pentes, il s'agit des complexes de types :

- Pour le cobalt(II): $\text{CoR}_2(\text{HR})_2$ dans le chloroforme.
- Pour le nickel(II): $\text{NiR}_2(\text{HR})_2$ dans le chloroforme.

L'étude par spectroscopie électronique U.V a montré que les deux complexes ont une géométrie octaédrique.

Les valeurs des constantes d'extraction pour chaque métal dans les différents solvants ont été diminuées selon l'ordre suivant :

- Pour le cobalt(II) : Cyclohexane > toluène > chloroforme
- Pour le nickel(II) : Cyclohexane > chloroforme > toluène.

Nous nous sommes intéressés par ailleurs à l'étude de l'effet de la température sur l'extraction liquide-liquide du cobalt(II) et nickel(II) dans le chloroforme. Cette étude a montré que l'extraction de ces métaux augmente avec l'augmentation de la température.

Les paramètres thermodynamiques tel que les enthalpies, les entropies et les énergies libres d'extraction de chaque métal ont été déterminés.

- Les valeurs positives de ΔH° pour chaque métal, montre que les processus d'extraction par l'acide caprique est endothermique.

CONCLUSION GENERALE

- Les valeurs négatives de ΔS° calculées pour chaque métal impliquent que le degré d'ordre des complexes, extraits augmente dans la phase organique.
- Les valeurs positives de ΔG° calculées pour chaque métal montrent que la réaction n'est pas spontanée.

La présence du nickel(II) et cobalt(II) dans la même solution lors du processus de l'extraction conduit à l'apparition d'un phénomène de co-extraction qui est la formation d'un complexe mixte que nous avons mis cette formation en évidence par la méthode bi-logarithmique des pentes et par spectroscopie visible et spectroscopie infrarouge.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bell, Michelle L., K Ebisu, RD Peng, JM Samet, F Dominici (2009). Hospital Admissions and Chemical Composition of Fine Particle Air Pollution. *Am J Respir Crit Care Med* vol. 179. pp 1115, 2009.
- [2] J.D. Donaldson, D.Beyersmann, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ed. Wiley-VCH, 2005.
- [3] F.A. Cotton, G.Wilkinson, Advanced Inorganic chemistry, Fifth ed. John Wiley and sons, 1988.
- [4] K.Sonnenberg, D.Sugiri, S.Wurzler, Prevalence of Nickel Sensitization and Urinary Nickel Content of Children are Increased by Nickel in Ambient Air. *J env. res.* 111 (2011) 266-273.
- [5] H.J.M, Bowen, Environmental Chemistry of the Elements, London, Academic Press, 1979.
- [6] R.K. Frank, Ishida, P. Suda. Metals in agricultural soils of Ontario, *Revue canadienne de la science du sol*, 56 : 181-196, (1976).
- [7] G. Mahuzier, M. Hamon, Abrégé de chimie analytique, Masson – Paris 1990.
- [8] J.Rydberg, M.Cox, C. Musikas, R. Gregory, R.Choppin., Solvent extraction principles and practice, 12(2004)
- [9] K. Ait Hami, thèse de magistère, Université d'Oran, (2012).
- [10] N. Roger, Introduction to Environmental Analysis, John Wiley & Sons. Ltd.
- [11] J. Marmagne. Flocculation, décantation, déshydratation des hydroxydes métalliques, *Trait. Surface*, 138, 41(1975).
- [12] J. M. Nutt, A. Wuilloud. Electrodeposition sans effluents, *Galvano-Organo*, 468, 733(1976).
- [13] K. Rida, W. Goutas, I. Medjetena. *Can. J.Ch.Engin*, 2011.
- [14] E. Rifi, D. Lakkis, J. F. M. Leroy. Extraction de l'argent par des gels d'acide polyacrylique-polyacrylate de sodium, application à l'élimination Ions chlorures, *Comptes Rendus Chimie*, (5), 917, 2005.
- [15] N. Sefiani, M. Azzi, N. Saib, M. Hlaibi, T. M. Ouazzani, A. Kossir. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180, 217(2006).
- [16] M. J. Sarre, M. Mazet, *Rev. Sciences de l'eau*, 1, 55(1988).
- [17] O. Leclerc, L. Petit, C. Kot. Les méthodes électrolytiques de dépollution, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 7, (25), 91-98, 1993.
- [18] B. Tyburce, M. Rumeau, *Actualité Chimique.*, 27-36(1982).
- [19] J. Leybros, P. Frémaux. *Techniques de l'Ingénieur, traité génie des procédés*, 2006.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [20] J. Zhanpeng, Y. Zhihua, Y. Jinxiang, Z. Wanpeng. Competitive adsorption of activated carbon of some organic compounds and heavy metals in waters, *Water Treatment*, 6, 13-24, 1991.
- [21] T. Rudd, R. M. Sterritt, J. N. Lester. Formation and conditional stability constants of complexes formed between heavy metals and bacterial extra-cellular polymers, *Water Research*, 18, (3), 379-384, 1984.
- [22] A. Maurel. Dessalement des eaux par électrodialyse, *Techniques de l'ingénieur*, J-2850, 1993.
- [23] A. B. Idrissi, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2006).
- [24] G. D. Christian, *Analytical chemistry* 6th Ed. (2004).
- [25] T. Sekine, Y. Hasegawa, "Solvent Extraction Chemistry: Fundamentals and Applications", Marcel Dekker, Inc., New York, (1977).
- [26] R. Hdjeb, thèse de magister, Université de Biskra, (2011).
- [27] H. Ben alia, thèse de magister, Université de Biskra, (2012).
- [28] A. Ringbom. *Les complexes en chimie analytique*, DUNOD, 1967.
- [29] H. Ben alia, thèse de doctorat, Université de Biskra, (2016).
- [30] B. Benstaali, *Méthodes et techniques d'Analyse Physique*, 1^e ed. E.D.I.K., Mostaghanem, p. 89 (2003)
- [31] A. Gherdouh, thèse de Doctorat, Université de Biskra, (2017).
- [32] G. Cote, *Extraction liquide-liquide (présentation générale)*. *Techniques de l'ingénieur*, 1998. J 2760.
- [33] T.V. Healy, *Gmelin handbuch*, band 21 Teil D2 n°21, Springer Verlag Berlin, p.360, 1975.
- [34] F. Ghebghoub, thèse de Doctorat, Université de Biskra (2011).
- [35] A. Bara, thèse de Doctorat, Université de Biskra (2017).
- [36] J. Aggett, et R.A. Richardson, *Analyst*, 105(1256), 1118, 1980.
- [37] A. Aidi, thèse de Doctorat, Université de Biskra (2012).
- [38] M. hadj youcef, Thèse de Magister, U.S.T.M.B, Oran, Algérie (2004).
- [39] Y. Boukraa, T. Benabdallah., *Journal of coordination chemistry*, 64, 832 (2011).
- [40] A. Aidi, D. Barkat, *Journal of coordination chemistry*, 63, 4136 (2010).
- [41] L. V. Ababei, A. Kariza, C. Andronescu, A. M. Musuc, *J. Serb. Chem. Soc.*, 76,8, 1103-1115, 2011.
- [42] F. Ghebghoub, Thèse de Magister, Université de Biskra (2008).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [43] G.P. Giganov, V.F. Travkin, A.A. Pushkov, V.V. Yakshin, V.V. Kravchenko, S.B. Kotukhov, V.P. Lanin, M.V. Loseva, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 3, 228, 1988.
- [44] F. Ghebghoub, D. Barkat, *Journal of Coordination Chemistry*, 62, 1449 (2009).
- [45] K. Tait Brian, *Hydrometallurgy*, 32, 365-372, 1993.
- [46] D.J. White, N. Laing, H. Miller, S. Parson, S. Coles, P.A. Tasker, *Chem. Commun.*
- [47] G.P. Giganov, V. F. Travkin, A. A. Pushkov, V. V. Yakshin, V. V. Kravchenko, S. B. Kotukhov, V. P. Lanin, M. V. Loseva, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.*, 3, 228 (1988).
- [48] B. Hôk-Bernstrôm, *Acta Chem. Scand.* 10, 163 (1956).
- [49] Fletcher, A. W., and Flett, D. S., "Solvent Extraction Chemistry of Metals" (H. A. C. McKay et al., eds.), p. 359. MacMillan, New York, 1966.
- [50] D.S. Flett, M.J. Jaycock, in "Ion Exchange and Solvent Extraction" (J. Marinsky and Y. Marcus, eds.), Vol. 3, p. 1. Dekker, New York, 1973.
- [51] A.W. Ashbrook, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3523 (1972).
- [52] J.H. Miller, J.E. Powell, H.R. Burkholder, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40, 1575 (1978).
- [53] N.M. Rice, *Hydrometallurgy*, 3, 111 (1978).
- [54] Z. Brzozka, C. Rôzycki, *Chem. Anal. (Warsaw)* 25, 3 (1980).
- [55] A. Martinov, "Extraction of Organic Acids and Their Salts" (in Russ). Atomizdat, Moscow (1978).
- [56] A.K. Sundaram, S. Banerjee, *Anal. Chim. Acta* 8, 526 (1953).
- [57] B. Hôk-Bernstrôm, *Acta Chem. Scand.* 10, 163 (1956).
- [58] B. Hôk-Bernstrôm, *Acta Chem. Scand.* 10, 174 (1956).
- [59] L.V. Shikheeva, *Zap. Leningr. Gom. Inst., Chem. Abstr.*, 60, 12716c (1964).
- [60] M. Olteanu, E. Mira, I. Moldovan, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 1963, 14, 318; *Chem. Abstr.*, 1964, 60, 234e.
- [61] D.J. Bauer, R.E. Lindstrom, *U.S. Bur. Mines Rept. Invest., Chem. Abstr.*, 60, 15463c (1964).
- [62] R. Alekperov, A. Geibatova, S. S. Maakov, N. N., *Zh. Neorg. Khim.* 14, 542 (1969).
- [63] K. Ogawa, N. Tobe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 39, 227 (1966).
- [64] M. Tanaka, T. Niinomi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 431 (1965).
- [65] A. Mikhailichenko, A. I. Klimenko, M. A. T.V. Fedulova, *zh. Neorg. Khim. Lg.*, 3344 (1974).
- [66] W.J. Haffenden, G.J. Lawson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1133 (1967).
- [67] G.K. Schweitzer, R.H. Stevens, *Anal. chim. Acta.*, 45, 192 (1969).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [68] M.Tanaka, N. Nakasuka, H. Yamada, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2797 (1970).
- [69] R. Pieotsch, H. Sinic, Mikrochim.Acta., 1968, 1287 (1969).
- [70] I. Kojima, M.Uchida, M.Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., [32](#),1333 (1970).
- [71] M. Tanaka, N. Nakasuka, H. Yamada, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2759 (1970).
- [72] N. Nakasuka, M. Nakai, M. tanaka, J. Inorg. Nucl. chem., 32, 3667 (1970).
- [73] H,Yamada., M,Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3307 (1973).
- [74] N, Nakasuka., K, Hirose., M, Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 265 (1973).
- [75] M. J. Jaycock, , A.D. Jones, C. Robinson, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 887 (1974).
- [76] R. W. Cattrall, M.J, Walsh., J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1648 (1974).
- [77] N. Kodama, H, Yamada, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 2063 (1976).
- [78] N. Nakasuka, Y. Mitsuoka, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. chem., 36,431 (1974).
- [79] A. J. VAN DER ZEEUW, Hydrometallurgy., 4, 39, (1979).
- [80] A. Bartecki, W. Apostoluk, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 109 (1978).
- [81] J. Shibata, S. Nishimura, Anal. Sci., 20, 111 (1979).
976 (1979).
- [82] H. Yamada, S. Suzuki, M, Tanaka. J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1873 (1981).
- [83] J. M. Singh, S. K. Gogia, S. N. Tandon, Indian J. Chem. Sect., 21, 333 (1982).
- [84] J. S. Preston, Hydrometallurgy, 14, 171 (1984).
- [85] M. P. Elizalde, J. M. Castresana, M. C. Alonso, Polyhedron, 4, 2097 (1985).
- [86] P, Beneitez., J, S, Ortiz., J, Ortega., Can. J. Chem. 64, 64 (1986).
- [87] N, Gündüz., N, Sökmen., Univ. Ank. Series B. 33 ,15 (1987).
- [88] Y. Hiromichi, Y. Kyok, Y. Noda , H. WADA, Analytical Sciences., 12, 419 (1996).
- [89] Y. Moriya , M. Sugai, S. Nakata, N. Ogawa., Anal Sci ., 17, 297 (2001).
- [90] D. K. Singh, H. Singh, J.N. Mathur, Hydrometallurgy, 81, 174 (2006).
- [91] F. Adjal, D. Barkat D (2010), J. Coord. Chem., 64, 574 (2010).
- [92] A.Guerdouh, D.Barkat, Themodyn Catal., 6 :2 (2015).
- [93] A. Bara, thèse de Magistère, Université de Biskra (2018).
- [94] W. J. Haffenden, G. J. Lawson, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1133 (1967).
- [95] H. Rehali, D. Barkat / J. Appl. Eng. Sci. Technol.,3(1), 43 (2017)
- [96] F.M. Doyle, D.Pouillon, Villegas, E.A, Hydrometallurgie, 19, 289 (1988).
- [97] N. Nakasuka, Y. Mitsuoka, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 431 (1974).
- [98] N. Nakasuka, Y. Mitsuoka, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 431-438, 1974.
- [99] N. Nakazuka, T. Ito, M. Tanaka , Chemistry letters. Chem. Soc. Jpn., 553-556(1973).
- [100] J. Monhemiums, Hudrometallurgy, 13, 317 (1985).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [101] F. M. Doyle, *Hydrometallurgy*, 20, 65 (1988).
- [102] P. Muhl, K. Gloe, H.Scholze, A.I. Kholkhin, L.M. Gindin, K.S, *Talanta*, 26, 227 (1979).
- [103] H. Yamada, K. Takahashi, Y. Fujii, M. Mizuta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 2847 (1984).
- [104] F. Adjal, thèse de Doctorat, Université de Biskra (2010).
- [105] H. Rahali, thèse de Doctorat, Université de Biskra (2011).
- [106] G. A. Woolard, Doctoral thesis , University of Auckland (1977).
- [107] H. Yamada, S. Imai, E. Takeuchi, *Bull. Chem, Soc Jpn.*, 56, 1401 (1983).
- [108] M. M. Huff, E. O. Otu, *Solvent Extraction and Ion Exchange.*, 22(4), 695(2004).
- [109] O. Fatibello-filho, J. C. Trofino et E. F. A. Neves, *Analytical Letters.*, 19(17), 1705(1986).
- [110] H. Olmez, F. Arslan, H. Icbudak, *Journal of Thermal Analysis and Calometry.*, 76, 793, 2004
- [111] M. M. Huff et E. O. Otu, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 22(4), 695(2004).
- [112] V. I. Lakshmanan, G. J. Lawson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 4285 (1973).
- [113] G.A. Woolard , Thèse de Doctorat, Université d'Auckland (1977).
- [114] M. D. Sabti, *Eng. Tech*, 26(5), 496 (2008).
- [115] S. Kopach, Ya. Kalem'kevich, T. Pardelaya, *Zh. Neorg. Khim.*, 26, 1625(1981).
- [116] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Goto, *Solvent Extraction Chemistry*, North-Holland, Amsterdam, p. 154 (1967).
- [117] H.Yamada, S.Imai, E.Takeuchi, *Bull Chem Soc Jpn.*, 56, 1401(1983).
- [118] A. Carton, Thèse Doctorat en Physique et Chimie de la Matière Condensée, Université Nancy I, France (2006).
- [119] A. I . Kholkhin, P. Muhl, K. S. Luboshnikova, K. Gloe, L. Gindin, N. V. Feduk, *IZV, Anal.Chem.Acta.*, 162, 441 (1981).
- [120] E.G. Palacio, A.J. Monhemius, *Hydrometallurgy.*, 62, 135(2001).
- [121] E. G. Palacios, G. Juárez-López, A. J. Monhemius, *Hydrometallurgy*, 72, 139 (2004).
- [122] K. Nakamoto, J. R. Ferraro, G. W. Mason, *Acid Appl. Spectrosc.*, 23, 521 (1969).
- N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Carbonyl Compounds: Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, San Diego, CA, Academic Press (1990).
- [123] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Identification spectrométrique de composés organiques*, 2^e ed., (1968).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[124] G. S. Kurdekar, M. P. Sathisha, S. Budagumpi, N. V. Kulkarni, V. K. Revankar, Synthesis, characterization, antibiogram and DNA binding studies of novel Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes of Schiff base ligands with quinoline core. Med Chem Resdoi 20: 421,2011.

[125] E. Rocca et J. Steinmetz, Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium, Corrosion Science, 43, 891-902, 2001.