

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 و التكنولوجيا  
قسم: كيمياء الصناعية  
المرجع:.....

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de  
**Magister**

**Spécialité:** Chimie industrielle  
**Option :** Génie chimique

**Thème**

***Effet du milieu aqueux sur l'extraction du  
cuivre (II) par l'acide caprique***

Présenté par :

**BARA Aïcha**

Soutenu publiquement le .....

**Devant le jury composé de :**

**Dr. OMARI Mahmoud.**  
**Dr. BARKAT Djamel.**  
**Dr. BELAIDI Salah.**  
**Dr. DJEKHABA Salim.**

**Professeur.**  
**Professeur.**  
**Professeur.**  
**M C(A).**

**Président.**  
**Directeur de mémoire**  
**Examineur**  
**Examineur**

**université de Biskra**  
**université de Biskra**  
**université de Biskra**  
**université de Biskra**

## *Remerciements*

*Je tiens à présenter mes remerciements au plan, à mon Dieu qui m'accompagne et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.*

*Le présent travail a été réalisé au laboratoire de «chimie moléculaire et environnement» dans la faculté des sciences et sciences de l'ingénieur département de chimie industrielle à l'université de Mohamed Khider-Biskra. J'aimerais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à mon encadreur, **Pr. Barkat Djamel**, pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail.*

*Qu'il trouve ici l'expression de mon plus chaleureux remerciement pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour les conseils qu'il m'a prodigués. En effet, durant ces deux années, il m'a donné les moyens de mener à bien ce projet de recherche. En effet, c'est grâce à lui que j'ai pu découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience très riche sur les plans scientifiques et humains.*

*Je suis très honoré que monsieur **M. OMARI**, professeur à l'université de Biskra, préside le jury de mémoire, qu'il en soit vivement remercié.*

*J'exprime ma respectueuse gratitude à messieurs :*

*-**S. BELAJDI**, professeur à l'université de Biskra, département de chimie,*

*-**S. DJEKHABA**, maître de conférences à l'université de Biskra, département de chimie industrielle,*

*Qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.*

*A mon père et ma mère*  
*A mes sœurs et mes frères*  
*A tous mes amis*

**TITLE : Effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique.**

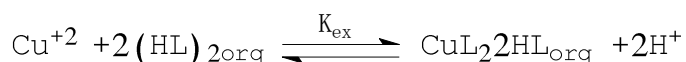
**Résumé :**

Ce travail porte sur l'étude de l'effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique dans le chloroforme à 25°C.

L'étude du comportement acido-basique d'acide caprique dans les systèmes chloroforme-eau(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et 1-butanol-eau(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a montré que :

$$pK_A \text{ 1-butanol} < pK_A \text{ chloroforme}$$

Les complexes extraits dans la phase organique ont pour stœchiométries CuL<sub>2</sub>2HL dans les milieux sulfate, nitrate et perchlorates conformément aux l'équilibres d'extraction suivant:



L'efficacité de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dépend de la nature du milieu aqueux. L'extraction est meilleure selon l'ordre suivant:

$$\text{perchlorate} > \text{nitrate} > \text{sulfate}.$$

L'extraction du cuivre(II) dépend de la force ionique du milieu aqueux. Contrairement au milieu perchlorate, l'extraction du Cu(II) en milieu sulfate augmente avec la diminution de la force ionique. Dans le cas du milieu nitrate, l'extraction du Cu(II) ne dépendant pas de la force ionique.

**Mots clés** : Extraction liquide-liquide, Acide caprique, milieu aqueuse, Cuivre(II).

**TITLE : Effect of aqueous medium on the extraction of copper(II)  
with capric acid**

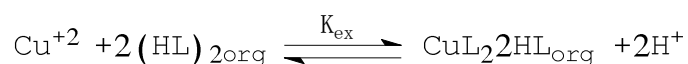
**Abstract:**

This work focuses on the study of the effect of the aqueous medium on the extraction of copper (II) by the capric in chloroform at 25C°.

The study of the acid-basic behavior of capric acid in the systems chloroform- water (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and 1-butanol- water (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) showed:

$$pK_A \text{ 1-butanol} < pK_A \text{ chloroforme}$$

Complexes extracted into the organic phase have stoichiometries CuL<sub>2</sub>2HL in media sulfate, nitrate and perchlorate, in accordance with the following extraction equilibrium:



The efficiency of extraction of copper (II) with capric acid depends on the nature of the aqueous medium. The extraction is better by the following order:

Perchlorate > nitrate > sulfate.

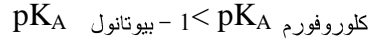
The extraction of copper (II) depends on ionic strength of aqueous medium. Opposed the mid perchlorate extraction of Cu (II) in sulfate medium increases with decreasing ionic strength. In the case of the nitrate medium, the extraction of Cu (II) does not depend on the ionic strength.

**Keywords:** Liquid-liquid extraction, capric acid, aqueous medium, Copper (II).

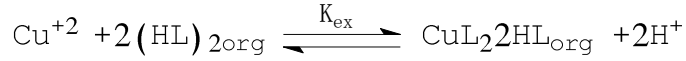
العنوان: تأثير الوسط المائي على استخلاص النحاس الثنائي باستعمال حمض الكابريك

## ملخص

تركز هذه الدراسة على دراسة تأثير وسط مائي على استخراج النحاس الثنائي باستعمال حمض الكابريك في الكلوروفورم في درجة حرارة ثابتة 25 م °. أظهرت دراسة السلوك الحمضي القاعدي لحمض الكابريك في النظم كلوروفورم الماء (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) و 1 - بيوتانول الماء (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ما يلي :



المعقد المستخلص في الأوساط كبريتات و نترات و بيركلورات هو CuL<sub>2</sub>2HL ، وفقا لتوازن استخراج التالية :



فعالية استخراج النحاس الثنائي باستعمال حمض الكابريك يعتمد على طبيعة الوسط المائي. استخراج النحاس الثنائي وفقا للأفضلية يكون حسب الترتيب التالي: بيركلورات < نترات < كبريتات.

استخراج النحاس الثنائي يعتمد على القوة الأيونية للوسط المائي. وخلافا لاستخراج النحاس من الوسط بيركلورات الوسط كبريتات يزيد استخراج النحاس الثنائي مع تناقص القوة الأيونية. أما في الوسط النترات فاستخراج النحاس (الثاني) لا يتأثر بالقوة الأيونية.

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل - سائل، حمض الكابريك ، الوسط المائي، النحاس الثنائي.

---



---

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	01
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
<b>SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX</b>	
<b>I.1 GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX</b>	05
<b>I.1.1 Introduction</b>	05
<b>I.1.2 Principe de base de l'extraction liquide-liquide</b>	05
I.1.2.1 Expression du partage	06
I.1.2.2 Efficacité d'une extraction	08
I.1.2.3 Facteur de séparation	08
I.1.2.4 Constante de dimérisation	09
<b>I.1.3 Classification des différents systèmes d'extraction</b>	10
I.1.3.1 Classification de B.Tremillon	10
I.1.3.2 Classification de C. Poitrenaud	10
I.1.3.3 Classification de Marcus et Kertes	11
<i>a. Distribution par simple partage</i>	11
<i>b. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide</i>	11
<i>c. Distribution impliquant une solvataion en phase organique</i>	13
<i>d. Distribution par formation de paires d'ions</i>	15
<b>I.1.4 Les diluants et leur rôle</b>	15
<b>I.1.5 Phénomène synergique et antagonisme</b>	18
<b>I.2 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES</b>	19
<b>I.2.1 Les grandes classes d'agents extractants</b>	19
<b>I.2.2 Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels</b>	21
I.2.2.1 Composés azotés	21
<i>a. Extraction par des hydroxyoximes</i>	21

---

---

<i>b. Extraction par des oximes</i>	23
<i>c. Extraction par des pyrazolones</i>	24
<i>d. Extraction par des hydroxy bases de Schiff</i>	27
<b>I.2.2.3 Composés organophosphorés</b>	27
<i>a. Acides organophosphorés soufrés</i>	28
<i>b. Acides organophosphorés oxygénés</i>	28
<b>I.2.2.2 Composés oxygénés</b>	31
<i>a. Extraction par des cétones</i>	31
<i>b. Extraction par des acides carboxyliques</i>	32
	32
<b>I.2.3 Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acide Caprique</b>	

## **CHAPITRE II**

### **ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE**

<b>II.1 CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE CAPRIQUE</b>	48
<b>II.1.1 Propriétés physique</b>	48
	49
<b>II.2 ÉTUDE DU COMPORTEMENT DE L'ACIDE CAPRIQUE EN PHASE LIQUIDE-LIQUIDE</b>	
	49
<b>II.2.1 Partie Expérimentale</b>	
<i>a. Produits et solutions</i>	49
<i>b. Technique et appareillage</i>	49
<i>c. Mode opératoire</i>	49
<b>II.2.2 Résultats et discussion</b>	50
<b>II.2.2.1 Constantes d'équilibre</b>	50
<i>a. Méthode graphique</i>	52
<i>b. Méthode directe</i>	52
<b>II.2.2.2 Étude du comportement de l'acide caprique dans un système à deux phases</b>	53

---



---

<b>II.3 EXTRACTION DU CUIVRE (II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE A FORCE IONIQUE CONSTANTE</b>	55
<b>II.3.1 Partie Expérimentale</b>	55
<i>a. Produits et solutions</i>	55
<i>b. Procédure analytique de l'extraction</i>	56
<b>II.3.2 Résultats et discussion</b>	56
<b>II.3.3 Effet du pH et de la concentration de l'extractants sur l'extraction du cuivre(II)</b>	55
<i>a. Effet du Ph</i>	57
<i>b. Effet de la concentration de l'acide caprique</i>	61

### **CHAPITRE III**

#### **EFFET DU LA FORCE IONIQUE DU MILIEU AQUEUX SUR L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE**

<b>III.1 Partie Expérimentale</b>	67
III.1.1 <i>Produits et solutions</i>	67
III.1.2 <i>Procédure analytique de l'extraction</i>	67
<b>III.2 Résultats et discussion</b>	67
III.2.1 <i>Effet de la force ionique</i>	67
<i>a. Calcul des coefficients d'activité</i>	68
<i>b. Calcul de la constante d'interaction</i>	69
III.2.2 <i>comparaisons entre les trois milieux aqueux</i>	73
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	76
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	79

---

# ***INTRODUCTION GENERALE***

L'extraction liquide-liquide ou l'extraction par solvant est parmi l'une des techniques séparatives les plus courantes, qui constitue une méthode de choix permettant l'exploitation de minerais pauvres et la récupération d'éléments métalliques diverses recouvrant ainsi un champ d'applications industrielles et analytiques très importants.

Cette méthode est particulièrement bien connue d'être l'une des techniques prometteuses pour séparer et concentrer les éléments des ions métalliques à partir de la solution aqueuse. Depuis les premières applications de l'extraction liquide-liquide aujourd'hui largement utilisée dans l'industrie nucléaire (séparation, récupération et purification d'éléments radioactifs) remontant aux années 40, elle est maintenant largement utilisée aussi bien dans les laboratoires de chimie analytique que pour les industries pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques. La flexibilité et les possibilités de la technique ont permis d'étendre l'extraction liquide-liquide aux traitements hydro métallurgiques des minerais «pauvres» ou complexes (cuivre-terres rares) et à la détoxification des effluents solides ou liquides. En réalité, quelques développements majeurs ont été menés aux besoins de la prévention contre la pollution (déchets nucléaires, métaux lourds toxiques) et comprend l'utilisation d'une grande variété d'agents extractant organiques de haute sélectives et dotés d'un pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques.

Compte tenu de la prolixité d'ouvrages et publications rapportés dans ce domaine, l'essentiel des travaux réalisés vise le développement de cette technique par l'optimisation des paramètres qui la régissent tels que le pH, la concentration de l'extractant et le diluant et le milieu aqueux.

Pour cela, plusieurs extractants ont été développés et leurs propriétés extractives ont été évaluées pour différents ions métalliques.

Tout au long du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques. De par leurs multiples applications, ils occupent une place prépondérante dans les procédés d'extraction liquide-liquide.

Les acides carboxyliques ont été largement utilisés comme extractants dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification d'un certains nombres des métaux [4, 23, 51, 78].

Parmi ces derniers, l'acide caprique (decanoïque) a été largement utilisé et son pouvoir extractif établi.

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

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

L'étude du pouvoir extractant de l'acide caprique sera précédée par l'étude du comportement acido-basique dans un système à deux phases de ce dernier.

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

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

Le second chapitre traite de l'étude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique en fonction de la variation du pH, de la concentration de l'extractant a force ionique constante.

Nous rapporterons enfin dans le troisième chapitre les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'effet de milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique

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

# *CHAPITRE I*

## *Généralités et rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux*

## I.1. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

### I.1.1 Introduction

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

Le système comprend généralement :

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

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

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

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

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

### I.1.2 Principe de base de l'extraction liquide-liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur le transfert sélectif d'espèce métallique M entre deux phases non miscibles l'une est aqueuse et l'autre un solvant organique. Au cours du transfert, le potentiel chimique de l'espèce apparue en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'espèce M sont égaux dans les deux phases, on peut écrire :

$$\mu = \mu_{org} \quad (1)$$

$\mu$  : Potentiel chimique.

(org : désigne les espèces chimiques dans la phase organique)

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (2)$$

$$\mu_{org} = \mu_{org}^0 + RT \ln a_{org} \quad (3)$$

$a$  : activité chimique.

$T$  : température en °C.

$R$  : constante des gaz parfaits.

$$\frac{a_{org}}{a} = \exp\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right) = P \quad (4)$$

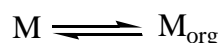
$\Delta\mu^0$  : enthalpie libre standard de Gibbs de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

$P$  : constante de partition.

### I.1.2.1 Expression du partage

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

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



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante de distribution de l'espèce M entre deux phases :

$$K = \frac{a_{M_{org}}}{a_M} \quad (5)$$

On définit les activités dans l'échelle des molarités. L'expression de l'activité de M devient alors :

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_0} \quad (6)$$

$\gamma_M$  : coefficient d'activité de M.

$[M]$  : concentration molaire de l'espèce M.

$C_0$  : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L<sup>-1</sup>.

L'expression (5) devient alors :

$$K = \frac{[M_{org}] \gamma_{M_{org}}}{[M] \gamma_M} \quad (7)$$

Trois cas peuvent se présenter :

1) Les solutions sont très diluées, concentrations très inférieures à 1 mol.L<sup>-1</sup>, on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1. La constante de distribution s'écrit :

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (8)$$

2) La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants. L'expression de la constante d'équilibre devient :

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]} \cdot cte \quad (9)$$

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

$$K' = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (10)$$

3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante de distribution s'exprime suivant l'équation (7).

Dans la pratique, pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution D, qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément M dans chaque phase. Son expression est la suivante :

$$D = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (11)$$

[M<sub>org</sub>] : concentration totale de l'espèce M dans la phase organique.

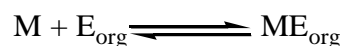
[M] : concentration totale de l'espèce M dans la phase aqueuse.



Une extraction dite faible, est un équilibre thermodynamique pour lequel le coefficient de distribution est inférieur à 1 ( $D < 1$ ).

Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ( $D \gg 1$ ).

Lorsque l'extraction est réalisée grâce à un extractant E qui réagit chimiquement avec M, l'équilibre d'extraction est le suivant :



On peut établir de la même façon l'expression de D, c'est ce que nous verrons dans le paragraphe de la classification des différents systèmes d'extraction.

### I.1.2.2 Efficacité d'une extraction

L'extraction par solvant peut être exprimée par son efficacité (pourcentage d'extraction) ou le taux de métal extrait (E %) :

$$E\% = 100 \cdot \frac{C_{org} V_{org}}{C_{org} V_{org} + CV} = 100 \frac{D}{D + \left( \frac{V}{V_{org}} \right)} \quad (12)$$

Deux types de facteurs influencent sur le pourcentage d'extraction :

- Facteur chimique : modifiant les équilibres de distribution, donc modifiant les valeurs des coefficients de distribution D.
- Un facteur physique, le rapport  $\frac{V}{V_{org}}$  des volumes des deux phases mises en contact.

Quand les volumes des deux phases sont égaux ( $V = V_{org}$ ), le pourcentage d'extraction devient :

$$E\% = 100 \frac{D}{D + 1} \quad (13)$$

### I.1.2.3 Facteur de séparation

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité  $\alpha_{MN}$  de deux éléments M et N défini comme étant le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (14)$$

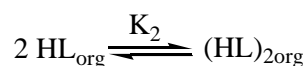
$D_M$  : coefficient de distribution de l'espèce M.

$D_N$  : coefficient de distribution de l'espèce N.

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de  $\alpha_{MN}$  est différente de l'unité [12].

#### I.1.2.4 Constante de dimérisation

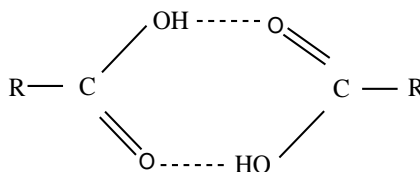
Certaines molécules extractantes peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre [14] :



La constante de dimérisation  $K_2$  est exprimée par la relation suivante :

$$K_2 = \frac{[(\text{HL})_{2\text{org}}]}{[\text{HL}_{\text{org}}]^2} \quad (15)$$

Les acides carboxyliques ( $\text{RCO}_2\text{H}$ ), peuvent subir une dimérisation par formation de liaisons hydrogène.



**Figure I.1 :** Structure dimérique des acides carboxyliques ( $\text{RCO}_2\text{H}$ ) dans les solvants non polaires.

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

$$d = ([\text{HL}_{\text{org}}] + [(\text{HL})_{2\text{org}}]) / [\text{HL}] \quad (16)$$

Ou

$$d = \frac{[\text{HL}_{\text{org}}] + 2[(\text{HL})_{2\text{org}}]}{[\text{HL}]} \quad (17)$$

La substitution de  $K_d$  et  $K_2$  dans l'expression (17) donne:

$$d = K_d (1 + 2K_2 K_d / [HL]) \quad (18)$$

avec  $K_d = \frac{[HL_{org}]}{[HL]}$

$K_d$ : représente la constante de distribution de la molécule HL.

### I.1.3 Classification des différents systèmes d'extraction

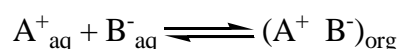
Selon la littérature, il existe plusieurs classifications des systèmes d'extractions. Quelques exemples des systèmes d'extractions courantes peuvent être présentés comme suit :

#### I.1.3.1 Classification de B.Tremillon [7]

La classification du système d'extraction de B.Tremillon est fondée sur la charge électrique de chaque phase, qui doit rester électriquement neutre.

Deux types de système d'extraction d'ions peuvent être distingués :

- a) Des systèmes faisant intervenir la coextraction d'un cation et d'un anion, tous deux initialement présentent en solution aqueuse et transférés ensemble dans la phase organique, dans les proportions stoechiométrique du point de vue de la neutralité de la charge électrique. Le système d'extraction prédominant est ainsi :



- b) Des systèmes faisant intervenir l'échange entre les deux phases des deux ions de même signe, (transfert en sens contraires, toujours en respectant l'électroneutralité de chaque phase). Cet échange d'ions (de cations ou d'anions) implique qu'un ion échangeable pré-existe dans la phase organique, c'est-à-dire nécessite la présence en solution dans le solvant d'un «échangeur d'ions» jouant le rôle d'agent d'extraction.

#### I.1.3.2 Classification de C. Poitrenaud [10]

C. Poitrenaud a classé les systèmes d'extraction en trois grandes catégories :

- 1- Système d'extraction de molécule par simple partage.
- 2- Système d'extraction d'agrégat d'ions :
  - a- Extraction directe d'agrégat d'ions.

- b- Extraction d'agrégat d'ions par solvatation.
  - c- Extraction de complexe métallique anionique.
- 3- Système d'extraction des complexes moléculaires :
- a- Extraction de complexes simples d'anions organiques.
  - b- Extraction des chélates.

### I.1.3.3 Classification de Marcus et Kertes [72]

La classification de Marcus et Kertes est fondée sur le type de mécanisme d'extraction mise en œuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques.

Quatre systèmes d'extraction sont recensés :

- a- Distribution par simple partage
- b- Distribution impliquant un extractant aux propriétés chélatantes et/ou acide
- c- Distribution impliquant une solvatation en phase organique
- d- Distribution par formation de paires d'ions

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la classification de Marcus et Kertes, que nous avons ensuite donnée quelques détails pour chaque cas.

#### *a. Distribution par simple partage*

Dans le cas de distribution par simple partage, le partage d'une molécule est fondé uniquement sur la différence de solubilité du soluté entre les phases aqueuse et organique. La seule réaction pouvant se produire est l'agrégation du soluté (dimère, trimère, etc.). Il est alors fréquent que les propriétés des agrégats, notamment en ce qui concerne la solubilité, soient différentes de celles du monomère. L'expression complète du coefficient de partage nécessite donc de connaître la valeur des constantes de formation des agrégats.

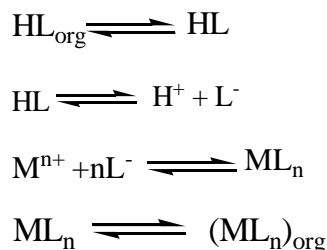
Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

#### *b. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)*

Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique  $M^{n+}$  par un extractant chélatant HL situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement).

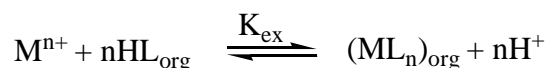
Le complexe formé  $ML_n$  est neutre électriquement et complètement coordonné. L'extractant HL est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse.

L'extraction de M peut être formellement écrite suivant les différents équilibres ci-dessous :



Il est aussi possible de schématiser ce processus à travers une seule équation-bilan si l'on considère que les espèces majoritaires sont  $M^{n+}$ ,  $H^+$  en phase aqueuse et HL,  $ML_n$  en phase organique.

On a alors :



La constante d'équilibre s'écrit comme suit :

$$K_{ex} = \frac{[(ML_n)_{org}][H^+]^n}{[M^{n+}][(HL)_{org}]^n} \quad (19)$$

et de coefficient de distribution :

$$D = \frac{[(ML_n)_{org}]}{[M^{n+}]} \quad (20)$$

d'où la relation :

$$\text{Log}D = \text{Log}K_{ex} + n \text{pH} + n \text{Log}[(HL)_{org}] \quad (21)$$

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

L'extractant se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ainsi, le pH a une très forte influence sur l'extraction.

Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait : une, liée à un échange cationique et une autre qui peut varier selon la catégorie d'extractant.

Ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique. C'est le cas, par exemple, les acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

Le facteur de séparation  $\alpha_{MN}$  de deux cations métalliques  $M^{m+}$  et  $N^{n+}$  obéit à la relation :

$$\text{Log } \alpha_{MN} = \text{Log } \frac{D_M}{D_N} = \text{Log } \frac{K_M}{K_N} + (m-n) \text{pH} + (m-n) \text{Log} [(HL)_{org}] \quad (22)$$

Qui indique que la sélectivité de séparation augmente avec le pH et la molarité de l'extraction si m diffère de n. Par contre, pour deux métaux de même valence ( $m=n$ ), le facteur de séparation ne dépend essentiellement que de la différence de valeurs des constantes d'extraction K et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait.

### *c. Distribution impliquant une solvation en phase organique*

La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de la solvation. Cependant, un grand nombre d'espèces peuvent être stabilisées en phase organique par solvation.

L'extraction par solvation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique.

La solvation nécessite que l'extractant puisse impliquer un doublet libre dans une liaison avec l'espèce à extraire, grâce à un atome donneur tel que O-, N-, S- ou P- etc.

On peut citer à titre d'exemple les cétones, les alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphates ou oxyde de phosphore. Il est toutefois important de signaler qu'une fonction de type donneur d'électrons ne suffit pas pour que la molécule agisse comme un extractant solvant; en effet, encore faut-il qu'elle soit beaucoup plus soluble en phase organique. La plupart des extractants ont une petite partie hydrophile (la partie donneuse

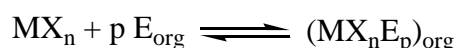
d'électrons) et une partie hydrophobe beaucoup plus importante, permettant la solubilisation dans le diluant.

L'extraction par solvation pour une espèce I peut se résumer ainsi :



Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée. C'est ce qui se passe avec un ion métallique  $M^{n+}$ . Un contre-ion, halogéné  $X^-$  par exemple, joue le rôle de ligand afin de former un complexe neutre,  $MX_n$ .

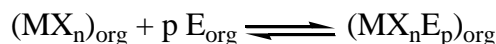
Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvatoé en phase organique par un extractant approprié :



Il est aussi possible que l'espèce neutre puisse passer en phase organique et être solvatoé par la suite dans cette même phase. Dans ce cas, une étape supplémentaire doit être écrite :

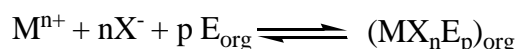


La solvation a alors lieu en phase organique :



Cependant, ces deux schémas correspondent au même équilibre thermodynamique.

Il est aussi possible de schématiser ces deux processus par une seule équation si on considère un extractant E, un cation métalliques  $M^{n+}$  et d'un anion X, donc l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



dont la constante d'extraction est :

$$K_{ex} = \frac{[(MX_n E_p)_{\text{org}}]}{[M^{n+}][X^-]^n [E_{\text{org}}]^p} \quad (23)$$

le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D = \frac{[(MX_n E_p)_{org}]}{[M^{n+}]} = K [X^-]^n [E_{org}]^p \quad (24)$$

on peut écrire donc:

$$\text{Log}D = \text{Log}K + n \text{Log}[X^-] + p \text{Log}[E_{org}] \quad (25)$$

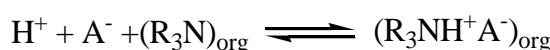
L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stoechiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre.

#### *d. Distribution par formation de paires d'ions*

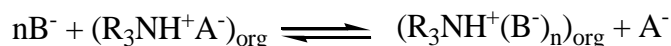
L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit d'une extraction d'ions associés.

La partie cationique de la paire d'ions est habituellement un cation alkylammonium, arsonium ou phosphonium.

Dans le cas d'une extraction par les amines, cette dernière est préalablement salifiée par un acide minéral :



Le sel d'ammonium quaternaire est alors capable d'échanger son anion  $A^-$  avec un ou plusieurs complexes  $B^-$  de la phase aqueuse :



### **I.1.4 Les diluants et leur rôle**

Généralement, on emploie les solvants appelés aussi diluants, pour solubiliser et diluer les extractants. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces extractants à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions. Cependant, ces solvants choisis doivent être dotés d'une haute inertie chimique, peu inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.



Parmi les caractéristiques physico-chimiques généralement souhaitables d'un solvant, permettant de former une phase organique continue non miscible à la phase aqueuse, on peut citer:

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

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

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

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

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés.

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

**Tableau I.1** : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide [73,35]

	Masse volumique (g.cm <sup>-1</sup> )	Constante diélectrique $\epsilon$	Solubilité dans l'eau (g/l d'eau)
<b>Hydrocarbures :</b>			
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
<b>Hydrocarbures substitués :</b>			
Dichlorométhane	1.33	9.1	20
Chloroforme	1.50	4.8	10
Tétrachlorure de carbone	1.60	2.2	0.8
Dichloroéthane 1,2	1.26	10.4	9
Nétraméthane	1.14	36	10
Nétrobenzène	1.204	34.78	
m-dichlorobenzène	1.28	5.0	0.1
<b>Alcools :</b>			
Hexanol-1	0.82	13.3	7
Octanol-1	0.82	10.34	
Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
2-Ethyl-1-hexanol		4.4	
<b>Ethers :</b>			
Diéthylique	0.72	4.2	75
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.7
di(2-chloroethyl) éther		21.2	
<b>Cétones :</b>			
Diéthylecétone	0.81	17	47
Méthylisobutycétone	0.8	13.11	16
Méthyléthylcétone	0.805	18.11	
Cyclohexanone	0.95	18.5	50
<b>Esters :</b>			
Acétate d'éthyle	0.9	6.02	86
Butyl acetate	0.876	5.01	
Tributyl phosphate(TBP)	0.97	8.91	6

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

### I.1.5 Phénomène synergique et antagonisme

T.V. Healy [70] établit la classification suivante pour tous les systèmes de synergie par association de deux extractants:

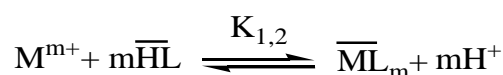
- Extractant échangeur de cations / extractant neutre
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anion
- Extractant échangeur d'anions / extractant solvantant
- Deux extractants échangeurs de cations
- Deux extractants neutres
- Deux extractants échangeurs d'anions

Le mélange d'un extractant acide (HL), chélatant ou non et d'un extractant solvantant (S), constitue le système synergique le plus étudié et le mieux connu dans la littérature.

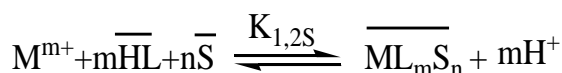
En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N. Irving [55], permettant de prévoir la synergie:

- Un extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique;
- Le second extractant se substitue aux molécules d'eau de coordination du complexe métallique neutre, le rendant ainsi plus lipophile;
- Ce deuxième extractant est coordonné moins fortement que le premier;
- La coordination du métal est favorable;
- La géométrie des extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal dans un tel système ont les suivants:



(Équilibre d'extraction de M par HL seul)



(Équilibre d'extraction de M par le mélange HL+S)

De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique suivant:



## I.2. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

L'extraction liquide- liquide est une méthode de séparation permettant l'isolement des substances présentes dans une solution par transfert sélectif dans une autre solution non miscible à la première.

Pendant les années 1900 à 1940, l'extraction par solvants a été principalement employée par les chimistes pour séparer les substances organiques.

Fortement développée depuis les années 40, l'extraction liquide-liquide permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, La récupération et la concentration d'éléments métalliques. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

L'extraction liquide – liquide est aujourd'hui largement utilisée aussi bien dans les laboratoires de chimie analytique que par les industries pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques. Elle est également très employée en hydrométallurgie pour la récupération d'éléments précieux ou toxiques dans les effluents tels ceux des ateliers de traitement des surfaces.

Dans le but d'extraire le cuivre(II) et d'étudier l'effet de la force ionique du milieu aqueux 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.

### I.2.1 Les grandes classes d'agents extractants

Il existe plusieurs systèmes de classification des agents extractants dont le plus important se base sur leur mécanisme d'action dans l'extraction des métaux.

Les extractants les plus connus peuvent être classés comme suit [45] :

- *les extractants acides* :

Comme les acides :

- mono – et di-alkyl phosphorique: tel que, les acides mono- et di-2-ethylhexyl phosphorique, l'acide di-n-butyl phosphorique
- acides phosphonique: tel que, l'acide mono-2-ethylhexyl phosphonique et l'acide di-2,4,4-trimethyl pentyl phosphonique
- acides phosphiniques : tel que, l'acide di-2-ethylhexyl phosphinique

- ***Les extractants basiques :***

On cite : les amines primaires, secondaires et tertiaires et les sels ammonium quaternaires, tel que : la di-tridécyl amine, la di-isotridécyl amine, la tri-octyl amine et la tri-isooctyl amine et le chlorure de tri-octylméthyl ammonium.

- ***Les extractants par solvation :***

Parmi ces agent extractants on cite : les tri-alkylphosphates, tel que : le di-n-butylbutyl phosphanate et les oxydes tri-alkyl phosphonique (exemple : oxyde tri-n-octyl phosphine).

- ***Les extractants par chélation :***

On cite les oximes, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

Comme dans le cas de la classification des systèmes d'extraction, il n'existe aucune classification pleinement satisfaisante d'agents extractants, car il reste toujours des extractants spéciaux qui n'entrent dans aucune des grandes catégories classées.

Les agents extractants différent par leurs mécanismes d'action dans l'extraction par d'autres caractérisations par les quelles les bons agents extractants se distinguent et pour lesquelles ils sont généralement utilisés à l'échelle industrielles, ces caractéristiques sont :

- Un faible prix de revient.
- Une très faible solubilité dans les phases aqueuses.
- Une très forte solubilité dans les diluants couramment utilisés.
- Une bonne stabilité chimique pour une réutilisation dans plusieurs cycles d'extraction.
- Formation d'émulsion instable avec les phases aqueuses.
- Un fort pouvoir d'extraction.
- Doit permettre une réextraction facile.
- Etre inflammable, non volatil et non toxique.
- Avoir une bonne cinétique d'extraction.

Le choix de l'extractant est un élément clé dans les procédés d'extraction, il se doit d'extraire bien (aspect thermodynamique) et vite (aspect cinétique) et d'être éventuellement sélectif vis-à-vis du soluté (cas autrement fréquent d'un mélange de solutés). Ces propriétés doivent être satisfaites quelles que soient la nature et la composition des solutions aqueuses traitées.

## **I.2.2 Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels**

Plusieurs types de molécules sont susceptibles d'extraire le cuivre(II). L'extraction s'effectue soit par formation de paires d'ions, par solvation, soit par chélation. Ces schémas d'extraction ne sont toutefois pas exclusifs puisqu'ils peuvent coexister; ainsi il n'est pas rare de rencontrer un extractant agissant à la fois comme chélatant et solvant dans un même procédé. Dans tous les cas, on peut toujours différencier les extractants en fonction du type de groupements mis en jeu dans la liaison avec le métal.

Ainsi, selon la nature de l'atome mis en jeu dans la liaison métal extractant (atome d'azote, d'oxygène ou un autre type d'atome donneur), la liaison sera plus ou moins forte, plus ou moins stable. Ceci aura alors une influence sur l'extraction.

Cependant, d'autres paramètres influencent l'extraction: nous verrons que la structure générale de l'extractant est, elle aussi, très importante.

### **a) Composés azotés**

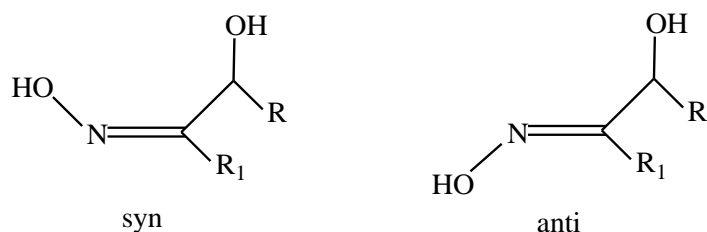
Dans cette catégorie sont regroupées toutes les espèces contenant au moins un atome d'azote au niveau du site réactionnel de l'extractant.

Lorsque l'extraction de l'ion métallique est réalisée par formation de liaison N-métal, l'extractant agit généralement en tant que solvant. Cela est dû au pKa relativement élevé des systèmes azotés. Cependant, d'autres atomes donneurs présents dans la molécule, tels que l'oxygène ou le soufre, sont susceptibles d'induire également une liaison avec le métal à extraire. Dans ce groupe, on trouve essentiellement les hydroxyoximes, les oximes, les pyrazols et les hydroxy bases de Schiff.

#### **a. Extraction par des hydroxyoximes**

Les hydroxyoximes ont la particularité de regrouper en leur sein une partie oximique et une partie alcoolique, leur conférant à la fois la possibilité d'agir en tant qu'agent chélatant (liaison O-métal) et solvant (liaison O-métal et N-métal). De part leur structure, les hydroxyoximes sont susceptibles de former des agrégations dans des solvants généralement peu polaires.

Elles peuvent exister sous la forme de deux isomères syn et anti:



avec  $R > R_1$  et R ou  $R_1$  et un groupement hydroxyle.

**Figure I.2:** Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime.

T. Sato et coll. [68] ont étudié l'extraction du nickel ( $0,16 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans une solution d'acide chlorhydrique contenant du cuivre et du cobalt par la 5-8- diéthyl-7-hydroxydodecan-6-oxime (LIX 63) ( $0,32 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans le kérosène.

Pour le nickel(II), le cuivre(II) et le cobalt(II), l'extraction est maximale pour un pH de 5 environ. Le cuivre est mieux extrait que le nickel, lui-même mieux extrait que le cobalt ( $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$ ). L'équilibre est atteint en 2 heures pour le nickel et 20 minutes pour le cuivre et le cobalt. Le coefficient de distribution des métaux covalents Cu, Ni, Co augmente lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique augmente, cela jusqu'à des concentrations de 4 à 5  $\text{mol.L}^{-1}$ . Ceci suggère que la concentration des ions chlorure est un des facteurs contrôlant l'extraction en milieu très acide.

L'analyse IR des complexes extraits ( $[\text{LIX 63}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 2$  et  $9 \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour tous les métaux, suggère que les espèces formées en phase organique possèdent une structure dans laquelle un groupement oxime est coordonné au métal par un atome d'oxygène et d'azote.

Le complexe du cuivre a une structure plan carrée.

Le nickel ( $[\text{Cl}^-] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{LIX 63}] = 0,32 \text{ mol.L}^{-1}$  dans le kérosène) quant à lui, a une symétrie octaédrique.

Enfin, le cobalt est à la fois présent sous les formes octaédriques ( $[\text{Cl}^-] = 4 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{LIX 63}] = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et tétraédrique ( $[\text{Cl}^-] = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Il est important de noter que la 2-hydroxy-5-nonyl-acetophenone oxime (LIX 84-I) forme des dimères dans des solvants non polaires tel que le tétradécane [36].

C. Parija et coll. [11,9] ont montré qu'en milieu sulfate d'ammonium ( $23,6 \text{ kg.m}^{-3}$ ), le nickel(II) ( $20,5 \text{ kg.m}^{-3}$ ) pouvait être extrait par la LIX 84-I (40 % en vol.) dans le kérosène,

cela pour des pH neutres ou basiques ( $\text{pH}_{1/2}=7,3$ ). Le complexe formé n'est pas très stable, ce qui facilite la dés extraction. Cette dernière est réalisée avec une solution d'acide sulfurique de concentration supérieure à  $100 \text{ kg.m}^{-3}$ .

K. Tait Brian [42] a étudié l'extraction des métaux ( $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ ) Ni(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) et Mn(II) en présence de sulfate de sodium ( $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) par la N-phénylhydroxamique (LIX 1104) ( $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans le toluène.

Cette étude a mis en évidence que seul le cuivre(II) est extrait à des faibles pH ( $\text{pH}_{1/2} \text{ Cu(II)} = 2,3$ ). Tous les autres métaux sont extraits pour des  $\text{pH}_{1/2}$  supérieurs ou égaux à 5. Ainsi, pour le nickel,  $\text{pH}_{1/2} = 5,5$ .

L'équilibre d'extraction des ions métalliques peut être décrit par la réaction générale suivante:



avec  $\text{HL} = \text{LIX 1104}$

Ces auteurs ont déterminé, pour chacun des métaux, le type de complexe extrait. Ils ont trouvé des complexes de stoechiométrie  $\text{ML}_2$  pour le manganèse, le cobalt, le zinc et le cadmium et  $\text{ML}_2(\text{HL})$  pour le nickel et le cuivre.

D'autres auteurs [50] ont aussi montré l'existence des complexes suivants:  $\text{CuL}_2$ ,  $\text{CoL}_2$  et  $\text{NiL}_2(\text{HL})$  lors de l'extraction des mêmes métaux par l'acide N-phénylhydroxamique.

### b. Extraction par des oximes

Tout comme les hydroxyoximes, les oximes (aldoximes et cétooximes), composés de type  $\text{R(H)C=NOH}$ , peuvent exister sous deux formes: les isomère syn et anti (figure 2).

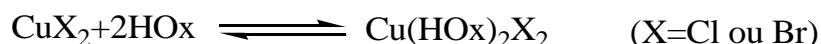


**Figure I.3:** Isomères syn et anti de l'oxime.

K. Inoue et coll. [39] ont étudié l'extraction de différents métaux et particulièrement du cuivre(II) en milieu chlorure ou bromure par la 2-éthylhexanal oxime (EHO). Cette dernière



permet d'extraire ce métal d'un milieu acide ( $[\text{HCl}] > 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Cependant la cinétique de cette extraction est relativement lente puisqu'il faut entre 2 et 6 heures pour atteindre l'équilibre.



Où HOx représente l'oxime.

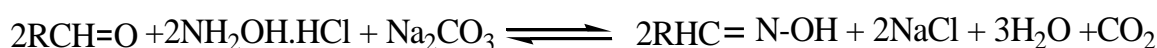
Ce milieu fortement acide permet aussi d'extraire le nickel, mais dans des proportions moindres. De plus, il est nécessaire que la concentration de l'acide soit supérieure à  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Une séparation cuivre(II)-nickel(II) est alors envisageable puisque, pour une concentration de  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide, on extrait 50% du cuivre et 0% du nickel(II).

L'augmentation de l'acidité implique une augmentation de la concentration des ions halogénés et favorise ainsi l'extraction. Toutefois pour de très fortes concentrations d'acide, le pourcentage d'extraction chute fortement et cela, quel que soit le métal.

Les auteurs attribuent ce phénomène à l'apparition de complexes non extractibles du type:  $\text{CuCl}_3^-$  et  $\text{CuCl}_4^{2-}$ .

Cependant, une décroissance aussi forte laisse supposer qu'il s'agit plutôt d'une destruction de l'extractant dû à une trop forte acidité ( $[\text{H}^+] > 8 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Ce phénomène a d'ailleurs été constaté par L.D. Redden et coll. [43] avec la 2-éthylhexanal oxime. Cette dernière se dégrade en milieu extrêmement acide pour former l'aldéhyde correspondant:  $\text{RHC}=\text{O}$ . Cependant, en présence d'une solution de sel d'hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH.HCl-Na}_2\text{CO}_3$ ), l'aldéhyde réagit suivant la réaction ci-dessous et il est possible de reformer l'oxime dégradée:



### c. Extraction par des pyrazolones

D. Barkat et coll. [6,49] ont étudié l'extraction des métaux de transitions tels que le zinc(II) et le cadmium(II) en milieu sulfate par 1-phenyl-3-méthyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en fonction de la concentration de, la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse (la force ionique) et montre que l'extraction des ions métallique augmente si la force ionique démené [74].

Les valeurs des constantes d'extraction du zinc(II) et du cadmium(II) sont résumées dans le tableau 2.

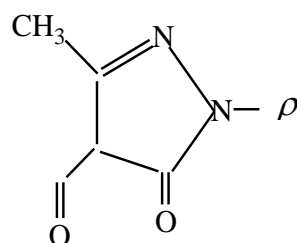
**Tableau I.2:** Les valeurs de Log  $K_{ex}$  du zinc et du cadmium dans différents diluants.

Diluant	Toluène	Chloroforme	MIBK
Zinc	-6.16	-6.17	-3.76
Cadmium	-6.20 [61]		
	-9.01	-9.06	-6.11
	-9.50 [61]		

Pour les deux métaux, la meilleure extraction suit l'ordre suivant:

MIBK > toluène ~ chloroforme.

W. Mickler et coll. [71] se sont intéressés à l'extraction de métaux tels que le nickel(II) par la 4-acyl-5-pyrazolone, dont la formule développée générale est:



avec  $\rho$  groupement acyle.

Lorsque la concentration des ions métalliques varie de  $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> pour une concentration de l'extractant de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le kérosène, les auteurs trouvent pour le nickel(II) un pH de demi-extraction de 6,70, lorsque l'extractant est la 4-stéaroyl-pyrazol-5-one ou la 4-2-éthylhexanoyl-pyrazol-5-one.

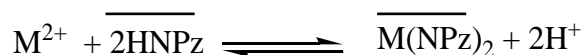
M.C. Ogwuegbu et coll. [46] se sont intéressés à l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre et du fer(III) (0,02 mol.L<sup>-1</sup>) par la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) utilisé à 0,02 mol.L<sup>-1</sup>, dans le chloroforme ou dans un mélange de 80% de chloroforme et 20% d'alcool benzylique.

L'extraction est effectuée en milieu sulfate dans une cellule agitée mécaniquement durant 1 heure. Les pH de demi-extraction obtenus par les auteurs, sont présentés dans le tableau I.3.

**Tableau I.3:** pH de demi-extraction de différents ions métalliques (0,02 mol.L<sup>-1</sup>) par la HNPz (0,02 mol.L<sup>-1</sup>).

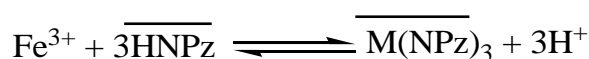
	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(III)
pH <sub>1/2</sub>	3.1	4.0	1.9	1.8

La réaction générale d'extraction est la suivante:



avec M: Ni(II), Co(II) et Cu(II).

Pour le fer(III) on a:

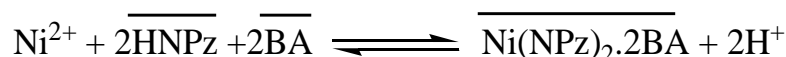


Le complexe du nickel est jaune, celui du cobalt orange, celui du cuivre vert-gris et le complexe du fer est rouge-bordeaux. Ces couleurs sont généralement signe de la présence de molécules d'eau au sein du complexe extrait.

Le fer(III), le cobalt(II) et le cuivre(II) sont quantitativement extraits par HNPz, quel que soit le diluant utilisé: chloroforme, benzène, toluène ou éthylacétate. L'extraction du nickel dans ces diluants est faible, même après une heure. Par exemple avec le chloroforme seul, moins de 40% du nickel sont extraits. Cependant, un mélange de chloroforme (80%) et d'alcool benzylique (20%) permet d'extraire 100% du nickel. La présence d'alcool benzylique crée donc un effet de synergisme permettant d'améliorer le taux d'extraction.

Les auteurs ont trouvé que ce synergisme est dû à la formation de complexes chélates entre l'alcool benzylique et le complexe du nickel dihydraté Ni(NPz)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O.

L'équation générale de cette réaction d'extraction est la suivante:



avec BA: Alcool benzylique

Il est intéressant de noter que le diluant intervient dans l'extraction.

La dés-extraction du nickel, du cobalt et du cuivre est réalisée par contact, volume à volume, avec une solution de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> d'acide chlorhydrique, en moins de 5 minutes.

Pour le fer(III), 20 minutes sont nécessaires en présence de 3 mol.L<sup>-1</sup> d'acide chlorhydrique.

#### **d. Extraction par des hydroxy bases de Schiff**

L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par des nouvelles molécules extractantes à savoir les hydroxy bases de Schiff a été étudiée en fonction du pH, de la concentration de l'extractant et de la force ionique. La stoechiométrie des complexes extraits est du type  $\text{CuL}_2(\text{HL})$  et les constantes d'extraction dépendent de la position de substituant sur la partie aniline [74, 83].

D'autre part l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par la salicylidèneaniline dans différents diluants a été aussi étudiée par Y. Boukraa et coll.[85]. Différentes stoechiométries des complexes organométalliques extraits ont été déterminées par la méthode d'analyse des pentes. Le mode principal d'action du salicylidèneaniline au cours de l'extraction des métaux est l'échange cationique et les espèces extraites sont:  $\text{CuL}_2(\text{HL})$ ,  $\text{CoL}_2(\text{HL})$  et le  $\text{NiL}_2$ .

A. AIDI et coll. [79] a étudié l'extraction de cuivre (II) à partir de milieu sulfate par N-(2-hydroxybenzylidène)aniline est étudié en fonction de pH, concentration de l'extractant, nature de diluant et en fonction de température.

#### **I.2.2.2 Composés organophosphorés**

Parmi ces agents extractants cités ci-dessus les extractants organophosphorés de par leurs multiples applications, occupent une place prépondérante dans les procédés d'extraction liquide-liquide.

De nombreux composés organophosphorés sont utilisés à l'échelle industrielle dans l'extraction des radioéléments, des métaux lourds et des terres rares. Grâce à leurs bonnes propriétés physico-chimiques, ces agents extractants se classent parmi les plus performants dans les procédés de traitement des minerais.

Parmi les agents extractants organophosphorés utilisés à l'échelle industrielle, on cite, le tributylphosphate(TBP), l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et le trioctylphosphine oxyde (TOPO) [45,38].

Il existe deux classes des acides organophosphorés, les acides organophosphorés soufrés et oxygénés.

**a. Acides organophosphorés soufrés**

Ont une structure très proche des acides que nous venons de voir, mais qui, grâce à l'introduction d'un atome de soufre, peuvent permettre des améliorations au niveau de l'extraction.

Les composés les plus courants sont les di-2,4,4-tri-méthylpentyl monothiophosphinique (Cyanex 302) et di-(2,4,4-tri-méthylpentyl) thiophosphinique (Cyanex 301).

Contrairement aux extractants monothiophosphiniques qui, grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires, se présente sous forme dimère dans des solvants de faibles polarités [72], les extractants dithiophosphiniques sont, quant à eux, sous forme monomère. En effet, le groupement S-H est un donneur de proton relativement faible [9], et l'atome de soufre agit comme un accepteur de proton, nettement moins fort que l'oxygène.

K. Tait Brian [41] s'est intéressé à l'extraction et à la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) par les Cyanex 301, 302 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.

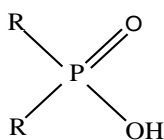
**b. Acides organophosphorés oxygénés**

Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement  $\text{POH(=O)}$ . Ce sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très utilisés en extraction liquide-liquide.

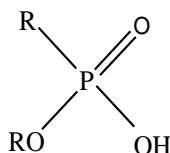
Ces extractants sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvatation, en effet l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre une liaison solvatante.

Les composés organophosphorés oxygénés les plus utilisés sont présentés dans la figure I.4 [8].

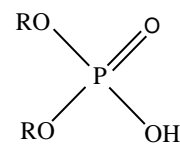
R:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$



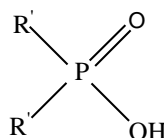
Acide di-(2-éthylhexyl)phosphinique  
CNX ou PIA-8



Acide di-(2-éthylhexyl)phosphonique  
RD577 ou PC-88A



Acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique  
DP-8R ou D2EHPA



Acide di-(2,4,4-tri-méthylpentyl)phosphinique  
Cynex 272

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

**Figure I.4:** Acides organophosphorés oxygénés.

La différence d'extraction entre les acides organophosphorés est due à plusieurs facteurs:

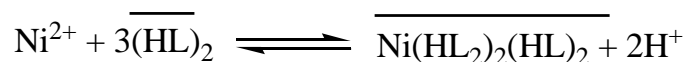
-La densité de charge du groupement  $\text{P}(\text{O})\text{O}$  [75]. En effet, lorsque la densité de charge, portée par l'atome d'oxygène du groupement phosphoré augmente, la réactivité du groupement  $\text{P}(\text{O})\text{O}$  vis-à-vis du métal s'affaiblit. Ce phénomène serait dû à la compétition avec les ions  $\text{H}^+$ . De même, plus le groupement  $\text{P}=\text{O}$  est basique, plus l'extraction est facilitée.

-La présence ou non de groupement alkoxy. En effet, ces derniers augmentent le caractère donneur de l'extractant, ce qui engendre une plus grande solvataion et donc une meilleure extraction.

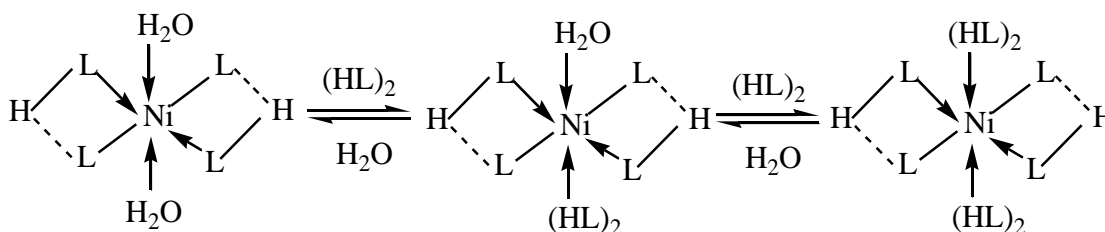
-L'acidité de l'acide organophosphoré. En effet, le mécanisme d'extraction des métaux divalents cuivre(II), zinc(II), cobalt(II) et nickel(II) est un mécanisme d'échange de cation. Donc plus l'extractant est acide, mieux il extrait l'ion métallique.

J.S. Preston [37] a montré que suivant la concentration de l'extractant (ici PC-88A), trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II):

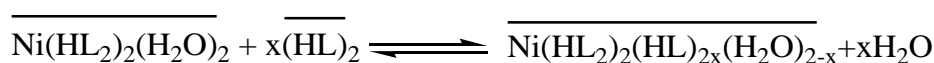
- entre  $0.25 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $0.30 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $n = 2$ ;
- entre  $0.38 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $n = 3$ ; (décrit par l'équation ci dessous);
- enfin entre  $1.00 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $2.00 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $n = 4$ .



J.S. Preston explique ce phénomène par l'augmentation du nombre de liaisons Nickel-Ligand. En effet, une augmentation de la concentration de l'extractant entraîne l'échange d'une molécule d'eau liée au nickel par une molécule de ligand phosphoré (dimère) suivant le schéma:

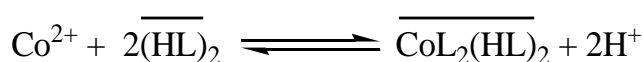


L'équation générale est donc



Le même mécanisme d'extraction pour le nickel a été déterminé par D.B. Dreisinger et coll. [13].

Pour ce qui concerne le cobalt, ces auteurs proposent le mécanisme suivant:



Le tableau I.4 présente les constantes d'équilibre apparentes  $K_{ex}$  des réactions d'extraction du nickel et du cobalt en fonction du type de diluant.

**Tableau I.4:** Constantes apparentes d'extraction du cobalt et du nickel. D'après I. Komasa et coll. [34], [33].

Métal	Phase aqueuse	Extractant	Diluant	$K_{ex}$
Co	0.5 kmol/m <sup>3</sup> (Na, H)NO <sub>3</sub>	PC-88A	Heptane	3.4 10 <sup>-6</sup>
Ni				2.4 10 <sup>-10**</sup>
Co			Xylène	7.53 10 <sup>-7</sup>
Ni				1.5 10 <sup>-11**</sup>

\*\* : Unité m<sup>3</sup>.kmol<sup>-1</sup>

J.S. Preston [37] a aussi étudié les différences de comportement entre les deux acides organophosphorés dans le xylène (PC88A et PIA 8) vis-à-vis de l'extraction du nickel et du cobalt.

Il a constaté qu'une augmentation de la température de 20°C à 50°C permettait d'extraire le cobalt(II) à un pH inférieur de 0,36 à 0,43 unité, suivant l'extractant utilisé: PIA-8 > PC88A. Par contre, pour le nickel (II), le déplacement n'est pas significatif.

G.P. Giganov et coll. [84] ont étudié dans le kérosène deux autres organophosphorés, dont l'acide dioctylphenylphosphonique (DOPPH)  $(i-C_8H_{17}-\varphi)_2PO(OH)$  et l'acide dialkylphosphonique (DAPH)  $R_2PO(OH)$  avec  $R = C_5$  ou  $C_8$ . L'ordre d'acidité croissante est: DAPH < DOPPH. Pour ces deux extractants pris séparément à 0,35 mol.L<sup>-1</sup> et pour un pH supérieur à 4, le nickel est le métal le moins bien extrait: Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II). Dans ce cas, l'extractant le plus efficace est le DOPPH, puis le DAPH.

### I.2.2.3 Composés oxygénés

Dans cette catégorie nous référençons uniquement les composés contenant des atomes d'oxygène comme sites actifs.

#### a. Extraction par des cétones

Les cétones sont des composés de type  $R(C=O)R$ . Elles permettent l'extraction d'ions métalliques à travers l'atome d'oxygène doublement lié au carbone. L'extraction s'effectue par solvatation. En effet, compte tenu qu'aucun hydrogène labile n'est présent sur la cétone, cet extractant ne peut agir comme un échangeur cationique.

Outre ces cétones, la littérature recense les  $\beta$ -dicétones, telle que la l'Hostarex DK-16.

L'Hostarex DK-16 est une  $\beta$ -dicétone permettant notamment l'extraction du cobalt, du zinc, du cuivre, du fer et du nickel.

S. Przeszlakowski et coll. [86] se sont intéressés à ces métaux. En milieu ammoniacal ( $[NH_4SO_4] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ), pour une concentration des ions métalliques de 0,01 mol.L<sup>-1</sup> et pour une concentration d'Hostarex de 2,5% (v/v), les auteurs ont montré que le fer(II) était le mieux extrait pour un  $pH_{1/2}$  de 1,55, suivi du cobalt(II) pour un  $pH_{1/2}$  de 4,0. Le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) ont approximativement le même  $pH_{1/2}$  d'extraction ( $pH_{1/2} = 6,6$ ).

A partir d'un pH de 8, l'extraction diminue fortement, en raison de l'apparition de complexes ammoniacés non extractibles.

La dés extraction est rapide (3 minutes maximum) en solution diluée d'acide sulfurique.

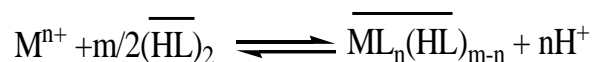


### b. Extraction par des acides carboxyliques

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.

J.S. Preston [37] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique<sup>10</sup>, 2-bromodécanoïque, naphtéinique et diisopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un  $pH_{1/2}$  de 4,49. Avec d'autres composés, le  $pH_{1/2}$  est supérieur à 5,26 et atteint 6,34 dans le cas de l'acide versatique.

Le mécanisme thermodynamique mis au jour par l'auteur reflète, comme nous l'avons dit précédemment, la possibilité pour ce type d'acide d'extraire à la fois par échange cationique et solvatation:



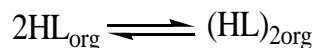
En milieu sulfate, E. Jääskeläinen et coll. [15,16] confirment ce mécanisme d'extraction pour le nickel(II).

### I.2.3 Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acide caprique

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

Dans l'extraction d'ions métalliques avec l'acide caprique, il est indispensable d'avoir des informations sur la partition de l'acide caprique entre les phases aqueuses et organiques. On connaît que l'acide caprique existe sous forme dimère dans la plupart des diluants de faibles polarités, qui ne forment pas avec cet acide des liaisons hydrogènes forte [31].

La dimérisation de HA dans la phase organique est donnée par:

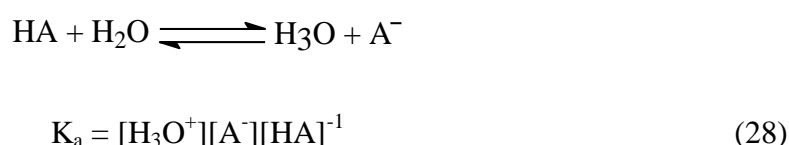


$$K_2 = \frac{[(HL)_{2org}]}{[HL_{org}]^2} \quad (26)$$

La distribution de l'acide caprique HA dans un solvant organique et une phase aqueuse est écrite comme suit :



Dans l'extraction dissolvante d'ions métallique avec l'acide capriques, cet équilibre doit être considéré avec la dissociation de HA dans la phase aqueuse :



Dans le tableau I.5, on donne deux valeurs de  $\log K_d$  dans deux systèmes différents

**Tableau I.5 :** Valeurs des constantes de dimérisation et distribution de l'acide caprique

Phase aqueuse	Diluent	Log ( $K_2$ ) $M^{-1}$	Log( $K_d$ )	Ref.
0.1 M ( $\text{Na}^+$ , $\text{H}^+$ ) $\text{ClO}_4^-$	Benzène	2.85	2.4	[28]
	méthyl-4 pentanone-2		4.04	[18]

L'échange ionique est le mode principale d'action d'acide caprique au cours de l'extraction. Le proton porté par le groupement O-H est très mobile; il est généralement échangé par les cations à extraire. L'atome d'oxygène du groupement C=O assure également la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation.

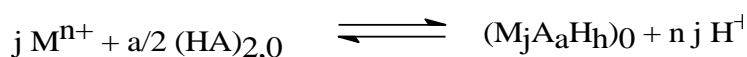
Le mécanisme d'extraction par l'acide caprique et la nature des complexes métalliques formés, dépendent de plusieurs facteurs [40] :

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

L'espèce polymère est souvent impliquée dans l'extraction de métal avec l'acide caprique, l'équilibre d'extraction est parfois plus compliqué que dans le système d'extraction chélate.

Comme il est évident du traitement suivant, c'est avantageux et souvent indispensable d'étudier la concentration totale du métal dans la phase organique équation 31 au lieu de la proportion de distribution conventionnellement utilisé équation 30.

Quand un  $j$ -merization d'acide caprique du métal de la composition  $M_jA_aH_h$  ( $n_j = a - h$ ) est responsable de l'extraction d'un ion métallique  $M^{n+}$  avec un acide caprique HA, l'équilibre d'extraction s'écrit comme suit :



avec

$$K_{ex(jah)} = \frac{[M_jA_aH_h]_o [H^+]^{nj}}{[M^{n+}]^j [(HA)_2]_o^{a/2}} \quad (29)$$

La proportion de distribution (D) du métal entre la phase organique et aqueuse est donnée par :

$$\begin{aligned} D &= \frac{C_{M,o}}{C_{M,w}} = \sum_j \sum_a j [M_jA_aH_h]_o / [M^{n+}] \cdot \alpha_M \\ &= \sum_j \sum_a (j K_{ex(jah)} [M^{n+}]^{j-1} \alpha_M^{-1} [(HA)_2]_o^{a/2} [H^+]^{-nj}) \end{aligned} \quad (30)$$

$C_{M,o}$  : les concentrations totales du métal dans les phases organiques

$C_{M,w}$  : les concentrations totales du métal dans les phases aqueuses

$\alpha_M$  : le coefficient de réaction tenant compte du complexation du métal dans la phase aqueuse [5].

La concentration totale du métal dans la phase organique est écrite comme suit :

$$C_{M,o} = \sum_j \sum_a j [M_jA_aH_h] = \sum_j \sum_a (j K_{ex(jah)} [M^{n+}]^j [(HA)_2]_o^{a/2} [H^+]^{-nj}). \quad (31)$$

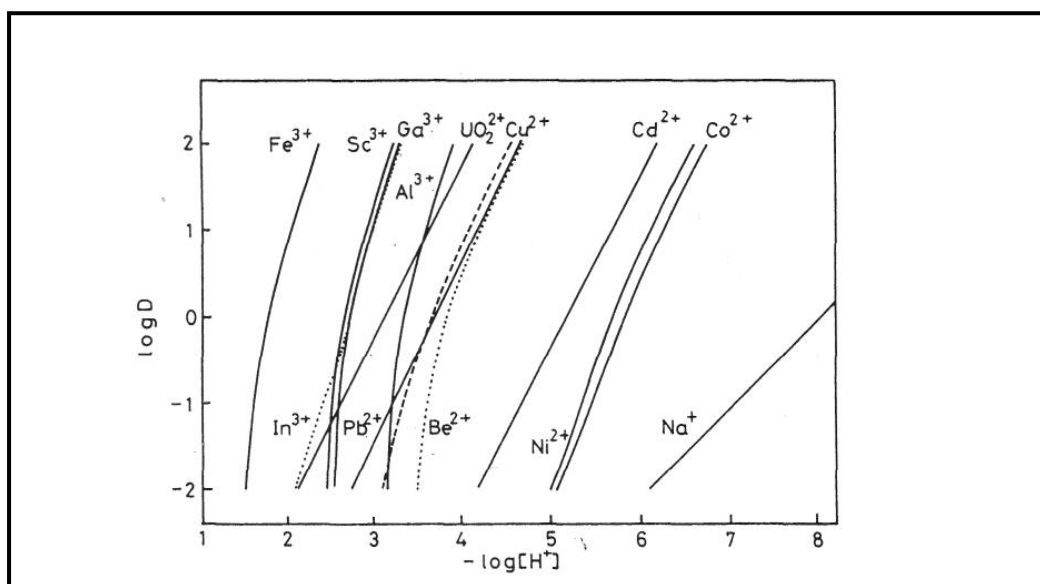
Quand  $M_jA_nH_h$  est responsable de l'extraction, on peut tirer respectivement des équations (30) et (31) les équations (32) et (33) que sont tirés d'équations (30) et (31), respectivement:

$$\log D = (j - 1) \log[M^{n+}] + \frac{a}{2} \log[(HA)_2]_o - nj \log[H^+] - \log \alpha_M + \log j + \log K_{ex(jah)} \quad (32)$$

et

$$\log C_{M,o} = j(\log[M^{n+}] - n \log[H^+]) + \frac{a}{2} \log[(HA)_2]_o + \log j + \log K_{ex(jah)} \quad (33)$$

Selon l'équation (33), la courbe de  $\log D$  en fonction  $-\log[H^+]$  à  $[(HA)_2]_o$  constante, est une droite de pente de  $n$  seulement quand  $j$  et  $\alpha_M$  sont égaux à l'unité. Pour l'espèce polymère extraite, le coefficient de distribution  $D$ , dépend non seulement de  $[H^+]$  et  $[(HA)_2]_o$ , mais aussi de la concentration d'ion métal. La droite tirée l'équation (32) donne une courbe présente par la figure I.5.



**Figure I.5:** Les courbes de  $\log D$  en fonction  $-\log [H^+]$  pour l'extraction d'ions métallique par l'acide caprique (decanoïque) dans le benzène. Ces courbes sont tirées de l'équation (32) avec les résultats pris des références [22, 23, 51, 52, 56, 57, 58], à la concentration totale de métal  $C_M = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  et la concentration totale d'acide caprique  $C_{HA} = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Comme il est indiqué dans Figure I.5, la courbe tombe sur la ligne droite avec une pente de  $n$  pour des valeurs de  $D$  relativement hautes ( $D > 10$ ).

D'autre part selon l'équation (33), le diagramme de  $\log C_{M,o}$  en fonction de  $(\log[M^{n+}] - n \log[H^+])$  à concentration d'acide caprique constante présente une droite de pente  $j$  (degré de polymérisation). Si deux ou plusieurs espèces avec des différents degrés de polymérisation sont responsable de l'extraction, comme dans le cas d'indium, le cobalt et le nickel [51, 52, 53] ce diagramme donne une courbe figure I.6.

L'analyse de cette courbe nous a permis de voir la variation dans le degré de polymérisation de l'espèce extraite [51, 52].

Il est à noter que dans la plupart des cas, l'acide caprique est responsable à la polymérisation du complexe métallique.

Si la concentration de l'acide caprique est élevée et la concentration du métal est basse dans la phase organique, le plus bas degré de polymérisation de complexe extrait est observé [80].

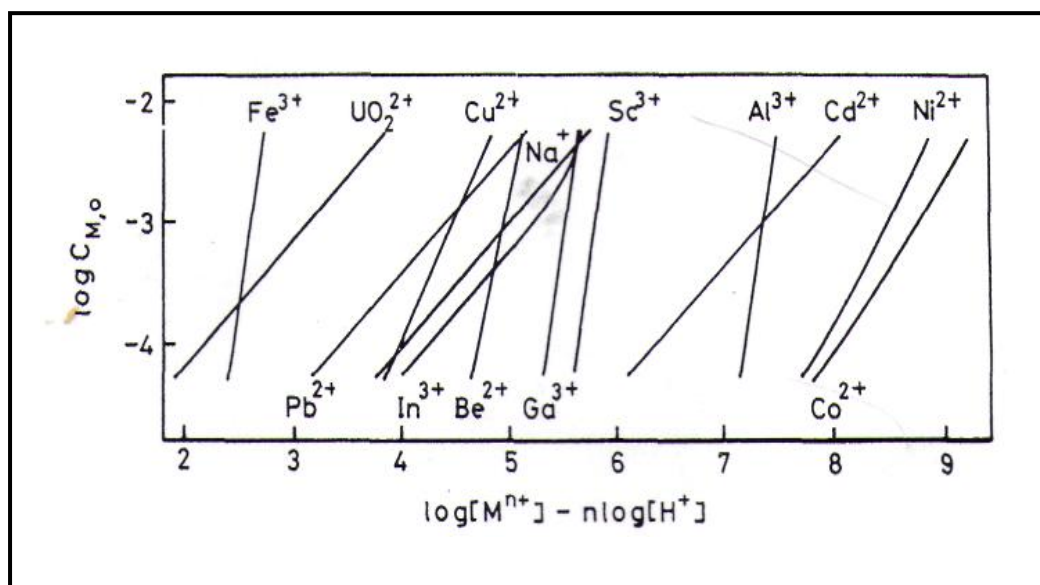
Le diagramme, selon l'équation (32) a une utilisation générale dans des études non seulement sur le système d'extraction carboxylate mais aussi sur le système d'extraction chélate. par exemple, le vanadium (V) 8-quinolinolate a été trouvé pour être extrait comme un oxo-, se rapprochant de la forme dimérique dont la structure est établie par la cristallographie RX.

L'équation (33) donne directement la relation suivante :

$$\log C_{M,o} - j(\log[M^{n+}] - n \log[H^+]) = \frac{a}{2} \log[(HA)_2]_o + \log j + \log K_{ex(jah)} \quad (34)$$

Le côté gauche de l'équation (34) peut être tracé en fonction de  $\log[(HA)_2]_o$  sous des conditions où seulement un  $j$ -mérisation de carboxylate est responsable de l'extraction.

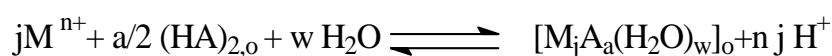
Les courbes sont calculées par l'équation (33) avec les résultats pris dans les mêmes références que dans la figure I.5 et dans les mêmes conditions.



**Figure I.6:** courbes de  $\log C_{M,o}$  en fonction de  $(\log[M^{n+}] - n \log[H^+])$  pour l'extraction d'ions métallique avec l'acide caprique dans le benzène.

La courbe est une droite de pente  $(a/2)$ , permettant ainsi la détermination du nombre de ligand carboxylate impliqués dans l'espèce extraite. De l'intersection de la courbe avec la droite, nous trouvons la constante d'extraction  $\log K_{\text{ex(jah)}}$ . Quand deux (ou plus) espèces impliquant un nombre différent de ligand d'acide caprique responsable à l'extraction, le diagramme du côté gauche d'équation (34) en fonction de  $\log[(HA)_2]_o$ , provoque une courbe. Dans ce cas, selon la méthode d'affinement de la courbe, dans laquelle la courbe est comparé avec une famille des courbes normalisées, le nombre total de ligand carboxylate impliqué dans l'espèce extraite et la constante d'extraction correspondante peut être déterminée [57, 58, 23].

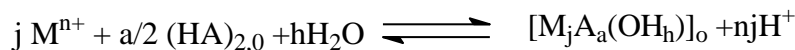
Quand le nombre de coordination de l'ion métallique dans l'espèce extraite ne satisfait pas la coordination avec le carboxylate et l'acide carboxylique, la détermination des molécules d'eau doit être faite sur l'espèce extraite. Si une espèce hydratée extraite est impliquée dans l'extraction, l'équilibre suivant est approprié à l'extraction:



avec :

$$K = \frac{[M_j A_a H_w (H_2O)_w]_o [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HA)_2]_o^{-a/2}}{[M_j A_a H_w (H_2O)_w]_o} \quad (35)$$

Quand la charge sur l'ion du métal est complètement neutralisée avec les carboxylate,  $h$  est zéro ou positif et  $a \geq nj$ . Cependant dans quelques cas nous trouvons  $h$  négatif. Dans ces cas, la détermination d'eau est indispensable dans la découverte de la composition correcte de l'espèce extraite. Si nous trouvons  $h$  molécules d'eau pour  $M_jA_aH_h$ , l'espèce extraite doit être écrite comme  $M_jA_a(OH)_h$  avec l'équilibre d'extraction suivant :



avec:

$$K = \left[ M_j A_a H_h (OH)_h \right]_0 [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HA)_2]_0^{-a/2} \quad (36)$$

Si, d'autre part, le nombre de molécules d'eau trouvées pour  $M_jA_aH_h$  est  $h/2$ , alors  $h/2$  groupes oxo doit être impliqué dans l'espèce extraite au lieu de  $h$  groupes hydroxo. Dans ce cas l'équilibre devient approprié à l'extraction:



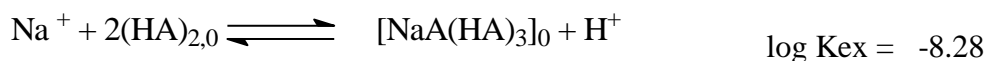
avec :

$$K = \left[ M_j A_a H_h O_{h/2} \right]_0 [H^+]^{nj} [M^{n+}]^{-j} [(HA)_2]_0^{-a/2} \quad (37)$$

Les sels des métaux alcalins sont généralement employés pour tenir la force ionique constante de la phase aqueuse. Donc, même dans l'extraction d'un ion de métallique d'autre que des ions des métaux alcalin avec l'acide caprique, nous devons aussi considérer l'extraction d'ions des métaux alcalin comme des carboxylates simples ou bien un mélange métal-carboxylate.

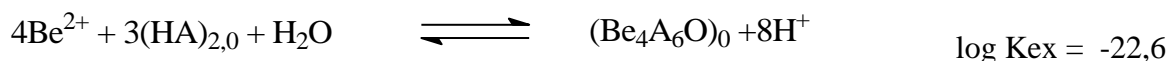
Dans l'extraction d'ions de métal d'alcalin avec des acides carboxyliques aliphatiques de C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, Mikhailichenko et Rozen ont trouvé l'ordre suivant de capacité d'extrait :  $K^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$ .

Pour l'extraction d'ions de sodium avec l'acide caprique dans benzène, Nakasuka [59] ont proposé l'équilibre d'extraction suivant :





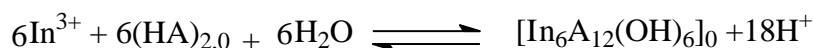
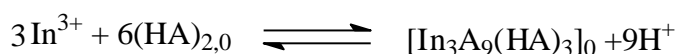
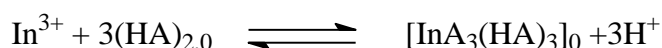
Dans le cas des métaux des alcalins terreux, Kodama et coll. [56] ont trouvé l'équation (37) approprié à l'extraction de béryllium (II) avec l'acide caprique dans le benzène. La titration Karl-Fischer a révélé une molécule d'eau par quatre Be, ces auteurs ont proposé l'équilibre d'extraction suivant :



Béryllium est, jusqu'ici l'unique parmi les ions de métal jusqu'ici étudiés dans lequel il est extrait comme un tetramérique carboxylate, dont la structure a été préposée pour être semblable au tetramérique acétate de béryllium. Dans le dernier, quatre atomes de béryllium sont rapproché par un oxo et six acétates.

Dans le cas de l'aluminium, Gallium et Indium ces ions se forment jusqu'à un hexane décanat avec la non coordination de solvants comme le toluène et le benzène [23, 26, 51].

Dans l'extraction d'indium, les trois espèces sont monomère, trimère et hexamère, tout ayant une composition définie, dans l'équilibre avec l'un et l'autre dans la phase organique:



Schweitzer et Anderson [19], travaillant à une concentration très basse de métal, ont trouvé l'espèce monomérique d'indium  $\text{InA}_3(\text{HA})_3$  dans l'extraction avec l'acide hexanoïque dans le chloroforme. Cette composition est en accord avec celle trouvée dans l'extraction de décanat [26].

Dans le tableau I.6 on résumé la composition et la constante d'extraction du divers caprate des l'aluminium, Gallium et l'indium



**Tableau I.6:** Extraction d'aluminium, gallium et l'indium par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	logK <sub>ex</sub>	Référence	
benzène	Al <sub>6</sub> A <sub>12</sub> (OH) <sub>6</sub> ,	-46.1	[23, 51]	
	Ga <sub>6</sub> A <sub>18</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	-34.3	[23]	
	Ga <sub>6</sub> A <sub>12</sub> (OH) <sub>6</sub>	-35.8		
	Ga <sub>j</sub> A <sub>a</sub> H <sub>h</sub> (j<6)			
		InA <sub>3</sub> (HA) <sub>3</sub>	-7.34	[51]
		(InA <sub>3</sub> (HA)) <sub>3</sub>	-18.6	
(InA <sub>6</sub> (OH)) <sub>6</sub>		-36.1		
Toluène	Ga <sub>6</sub> A <sub>18</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>w</sub> (w>6)	-33.21	[26]	
	Ga <sub>j</sub> A <sub>a</sub> H <sub>h</sub> (j<6)			
chlore Benzène	Ga <sub>3</sub> A <sub>9</sub>	-19.14		
1,2DCE	GaA <sub>3</sub>	-9.42		
	Ga <sub>3</sub> A	-18.9		
1-octanol	GaA <sub>2</sub> (OH)	-9.54		
	Ga <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	-14.92		
	Ga <sub>2</sub> A <sub>6</sub>	-15.26		
1-octanol	Ga <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	-14.92	[77]	
	Ga <sub>2</sub> A <sub>6</sub>	-15.26		
	InA <sub>3</sub>	-7.45		
	AlA <sub>3</sub>	-12.01		
	AlA <sub>2</sub> (OH)	-11.96		
	Al <sub>4</sub> A <sub>12</sub>	-35.86		
	Al <sub>4</sub> A <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub>	-35.38		

Dans le cas du plomb deux espèce extraite, PbA<sub>2</sub>(HA)<sub>2</sub> et PbA<sub>2</sub>(HA)<sub>4</sub>, ont été trouvée dans l'extraction du plomb par l'acide caprique dans le benzène [58].

Dans le tableau I.7 on résumé La composition et la constante d'extraction de plomb par l'acide caprique.

**Tableau I.7:** Extraction de plomb par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	logK <sub>ex</sub>	Référence
Benzène	PbA <sub>2</sub> (HA) <sub>2</sub>	-7.12	[58]
	PbA <sub>2</sub> (HA) <sub>4</sub>	-6.80	

Le Scandium, est extraite comme caprate hexamerique de scandium (ScA<sub>3</sub>)<sub>6</sub> dans le benzène de log K<sub>ex</sub> = -32.8 [22] est diffère de caprate hexamerique d'Al (III), Ga (III) et In (III) dans cela l'ancien est ni hydraté, ni hydrolysé.

Dans le cas des actinides l'extractabilité de 20 ions différents de métaux avec une série d'acides carboxyliques aliphatiques (de l'acides pentanoïque aux caprique) dans le chloroforme était examiné par Pietsch et Sinic [64]. Dans ce travail, le maximum extractability de thorium a été obtenu avec l'acide hexanoïque et celui d'Uranium avec l'acide nonanoïque. Pietsch [62] a aussi décrit l'extraction de thorium avec l'acide hexanoïque dans le chloroforme. L'extraction du butanoate de thorium par le chloroforme est utile pour la séparation de thorium des métaux suivants : Ca, Mg, Ba, Pb, Zn, Cd, Be, Ni et Co [65].

Selon une étude sur l'extraction d'uranium (VI) par l'acide caprique dans le benzène, l'uranium a été extrait comme UO<sub>2</sub>A<sub>2</sub>(HA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et UO<sub>2</sub>A<sub>2</sub>(HA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> [57].

Le tableau I.8 a résumé La composition et la constante d'extraction des actinides par l'acide caprique

**Tableau I.8:** Extraction des actinides par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	logK <sub>ex</sub>	Référence
benzène	ThA <sub>4</sub> (HA) <sub>4</sub>		[18]
	UO <sub>2</sub> A <sub>2</sub> (HA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-5.66	[ 57]
	UO <sub>2</sub> A <sub>2</sub> (HA) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-5.83	
	UO <sub>2</sub> A <sub>2</sub> (HA) <sub>2</sub> AmA <sub>3</sub> (HA) <sub>5</sub>		[18]

Dans le cas des métaux de transition Kyrs et coll. [49] a essayé de séparer le Zr de Nb par les acides carboxyliques aliphatique (de C<sub>7</sub> à C<sub>9</sub>) dans le benzène et Lobanov et coll. [17] a proposé Zr(OH)<sub>3</sub>A, qui ne semble pas être extractible.

Nakasuka [57] a extrait l'espèce dimerique  $(VO)_2A_4$  dans l'extraction de vanadium (IV) par l'acide caprique dans le benzène.

Dans le cas de l'extraction de Mn (II) en solution chlorure d'ammonium par l'acide caprique donne le benzène, Bartecki et coll. [2] ont proposé que la complexe extrait est de forme dimerique  $Mn_2A_4(HA)_4$  avec l'addition de petite quantité de tri-et tétramères. L'espèce extraite est de forme monomérique  $MnA_2(HA)_2$ , dans le décane [3], qui semble peu probable.

Le caprate trimerique de Fer(III)  $Fe_3A_9$  a été trouvé dans l'extraction de fer par l'acide caprique dans le benzène [68].

Le tableau I.9 est résumé La composition et la constante d'extraction de vanadium et maganiez, fer par l'acide caprique

**Tableau I.9:** Extraction de vanadium et maganiez, fer par l'acide caprique.

Solvants	Espèce Extraite	$\log K_{ex}$	Référence
Benzène	$Mn_2A_4(HA)_4$		[2]
	$(VO)_2A_4$	-13.7	[76]
	$Fe_3A_9$	-9.9	[52]

Les deux ions métalliques de Cobalt et Nickel ont une similitude d'extraction par les acides carboxylique. Un monomère  $MA_2(HA)_4$  et un dimère  $M_2A_4(HA)_4$  sont en équilibre dans des solvants non polaires, tandis que dans des solvants comme octanol, un monomère,  $MA_2$ , est extraite comme a été présente donne le tableau I.10. L'espèce monomérique extrait est  $CoA_2(HA)_2$  et  $CoA(OH)(HA)_2.H_2O$  [67].

Le tableau I.10 est résumé La composition et la constante d'extraction de cobalt et nickel par l'acide caprique.

**Tableau I.10:** Extraction de cobalt et nickel par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	logK <sub>ex</sub>	Référence
Heptane	CoA <sub>2</sub> (HA) <sub>2</sub> CoA(HA)(HA) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	-11.26	[67]
benzène	CoA <sub>2</sub> (HA) <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>4</sub>	-11.2 -19.7	[52]
	CoA <sub>2</sub> (HA) <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>4</sub>	-11.21 19.28	[60]
	NiA <sub>2</sub> (HA) <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>4</sub>	-11.27 -19.17	
	NiA <sub>2</sub> (HA) <sub>4</sub> Ni <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>4</sub>	-11.34 -19.15	[53]
	CoA <sub>2</sub> (HA) <sub>4</sub>	-11.26	

Le zinc (II) est extrait comme monomère [ZnA<sub>2</sub>(HA)<sub>h</sub>], avec h = 0, 1, 2, 4] dans les solvants non polaires. En présence de sodium, un mélange de complexe métallique ZnNaA<sub>3</sub>(HA)<sub>5</sub> est extrait par l'acide caprique dans le benzène [59]. Dans le cas de l'extraction de cadmium, CdNaA<sub>3</sub>(HA)<sub>5</sub> et CdNaA<sub>3</sub>(HA)<sub>7</sub> ont été trouvés en plus de CdA<sub>2</sub>(HA)<sub>4</sub>.

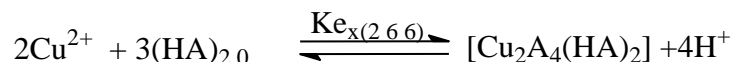
Dans le tableau I.11 on résume la composition et la constante d'extraction de zinc et cadmium par l'acide caprique.

**Tableau I.11:** Extraction de zinc et cadmium par l'acide caprique dans le benzène.

Solvants	Espèce Extraite	logK <sub>ex</sub>	Référence
Benzène	ZnNaL <sub>3</sub> 5HL	-13.86	[59]
	CdL <sub>2</sub> 4HL	-9.43	
	CdNaL <sub>3</sub> 5HL	-14.00	
	CdNaL <sub>3</sub> 7HL	-14.8	

Le Cuivre (II) est extrait comme un dimère Cu<sub>2</sub>A<sub>4</sub>(HA)<sub>2</sub> dans solvants non- polaires [1, 30, 54, 23], une espèce monomérique est extraite avec le dimère. À cause de la grande solvataion par les alcools et les cétones, l'espèce monomérique et dimérique sont en équilibre dans ces solvants.

L'équation de l'extraction de cuivre (II) par les divers acides carboxyliques aliphatiques (De l'acide butanoïque au caprique) dans le benzène est écrit comme suit :



La constante d'extraction est formulée comme :

$$\log K_{ex(262)} = \beta_{26} K_{D, \text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2} K_{D, (\text{HA})_2}^{-3} \quad (39)$$

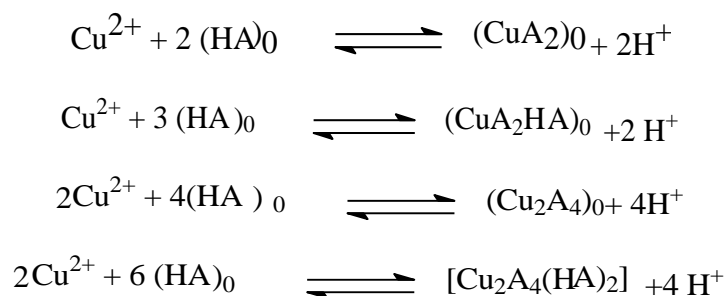
Où  $\beta_{26}$  est la constante de formation complète de  $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$  dans la phase aqueuse, donc

$$\beta_{26} = [\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2] [\text{H}^+]^4 [\text{Cu}^{2+}]^{-2} [(\text{HA})_2]^{-3} \quad (40)$$

$K_{D, \text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2}$  et  $K_{D, (\text{HA})_2}$  sont les constantes de distribution du dimerique caprat de cuivre.

Kojima et coll. [28] ont trouvé que le constants d'extraction pour  $\text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$  est dans la gamme de -11.5 à -11.6, tableau I.9.

Dans l'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique dans l'octanol-1, Yamada et coll. [27] a montré que le monomérique et dimerique caprates de Cu (II) étaient responsable de l'extraction :



Plus loin dans l'extraction du caprate de cuivre (II) par divers alcools [25] et cétones [21], Yamada a révélé que le monomérique decanoate de Cu (II) a été extrait ensemble avec le dimerique. Ainsi, la dimérisation du caprate de cuivre (II) dans le solvant organique est fortement influencée par la solvation de solvant. La différence entre la solvation de caprate de cuivre (II) dans les alcools et les cétones peut être principalement attribuable aux capacités de liaison d'hydrogène des deux types de solvant.

Dans le tableau I.12 on résume La composition et la constante d'extraction de cuivre par l'acide caprique dans de déférente solvant.

**Tableau I.12:** Extraction de cuivre(II) par l'acide caprique

Solvants	Espèce Extraite	logK <sub>ex</sub>	Référence
Benzene	Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub>	-11.58	[30]
	Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub> ,		[54]
CCl <sub>4</sub>	Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub>	-10.97	[1]
n-Hexn, cy-Hexn CCl <sub>4</sub> , toluène, benzène, chlore Benzène, 1,2dichloroéthan	Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub> ,	-11.88, -11.67, -11.61, -11.57, -11.36 , -11.30 , -11.10	[23]
1-octanol	CuA <sub>2</sub> , CuA <sub>2</sub> HA, Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub>	-8.41, -8.65 -13.36, -13.77	[27]
1-Heptanol	CuA <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub>	-8.26, -13.48, -13.72	[25]
1-Hexanol	CuA <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub>	-8.25, -13.73 -13.77	
1-Pentanol	CuA <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub>	-8.13, -14.00 -14.03	
Cyclohexanol	CuA <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub>	-8.34, -14.45, -14.19	
2-Octanone	CuA <sub>2</sub> , CuA <sub>2</sub> HA, Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub>	-9.74, -9.33, -13.88,-14.22	
5-Methyl-2-Hexanon	CuA <sub>2</sub> , CuA <sub>2</sub> HA, Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub>	-9.70, -9.50, -14.18, -14.44	[21]
MIBK	CuA <sub>2</sub> , CuA <sub>2</sub> HA, Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub>	-9.65, -9.47, -14.34, -14.58	[21]
2-Hexanone	CuA <sub>2</sub> , CuA <sub>2</sub> HA, Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub>	-9.54, -9.40, -14.35, -14.43	
2-Pentanone	CuA <sub>2</sub> , CuA <sub>2</sub> HA, Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> A <sub>4</sub> (HA) <sub>2</sub>	-9.36, -9.39 -14.74, -14.74	

3-Pentanon	$\text{CuA}_2, \text{CuA}_2\text{HA},$ $\text{Cu}_2\text{A}_4, \text{Cu}_2\text{A}_4(\text{HA})_2$	9.29, -9.37, -14.70, -14.50	
chloroforme	$\text{CuL}_2(\text{HL})_2$	-7,53	[81]

## *CHAPITRE II*

### *Etude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique*



Nous entreprenons dans ce chapitre, l'étude du comportement en phase liquide-liquide de l'acide caprique afin d'élucider le caractère acido-basique dans un système à deux phase chloroforme – eau  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$ . L'étude en question sera réalisée par pH-métrie.

Après l'étude du comportement d'acide caprique dans un système à 2 phases, et à la lumière des résultats obtenus, nous nous proposons dans ce qui suit l'étude de l'extraction du cuivre(II) par le même extractant en trois milieux aqueux (sulfate, nitrate et perchlorate).

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique. La connaissance complète du mécanisme d'extraction nécessite et la déterminer des coefficients stoechiométriques de la réaction globale de l'extraction du cuivre(II).

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

## II.1. CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE CAPRIQUE

L'acide caprique ou acide decanoïque (déca = 10 atomes de carbone) est un acide carboxylique. Sa formule est  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ . Les sels sont appelés décanoates.

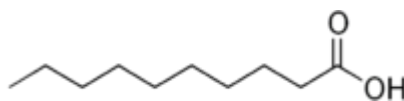
Cet acide se comporte comme un tensio-actif. En effet, la chaîne carbonée est lipophile tandis que la fonction acide présente un caractère hydrophile du fait de sa polarité.

Dans un mélange biphasique (huile - eau), cette molécule se disposera donc de sorte à minimiser les interactions négatives : la chaîne carbonée se placera dans l'huile tandis que la fonction carboxylique dans l'eau. Cet acide est donc intéressant notamment dans l'industrie du savon.

Il est employé dans la synthèse organique et industriellement dans la fabrication des parfums, des lubrifiants, des graisses, du caoutchouc, des colorants, des plastiques, des additifs et des pharmaceutiques.

### II.1.1 Propriétés physiques

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



**Figure (II.1) :** Formule semi-développée d'acide caprique

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

**Tableau (II.1) :** Propriétés physico-chimiques d'acide caprique

Propriétés	Valeur
Poids moléculaire g/mol	172.26499
Solubilité d'acide caprique dans l'eau	Non miscible
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) à 25°C Kg.l <sup>-1</sup>	0.886
Point de fusion (°C)	31 - 33
Point d'inflammation: (°C)	147
Point d'ébullition (°C)	269
Pression de vapeur (mmHg) à 160°C	15
Point d'éclair (°C)	112

## II.2. ÉTUDE DU COMPORTEMENT DE L'ACIDE CAPRIQUE EN PHASE LIQUIDE – LIQUIDE

### II.2.1 Partie Expérimentale

#### a. Produits et solutions

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

Les diluants organiques chloroforme et 1-butanol sont pré-équilibrés avec des solutions aqueuses ne contenant pas le métal.

#### b. Technique et appareillage

Les titrages pH-métriques sont effectués à l'aide d'un pH-mètre de model PHS-3E avec une électrode de verre combinée

#### c. Mode opératoire

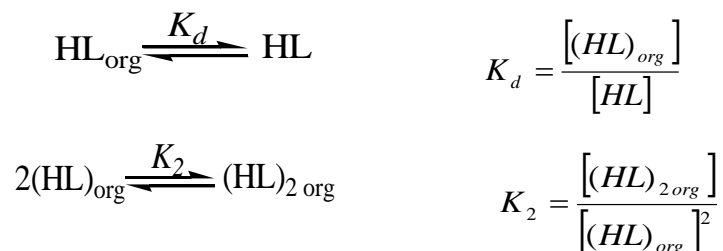
Dans une cellule de verre thermorégulée, 30 ml d'une solution aqueuse contenant 0.33M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été mélangé avec 30 ml d'une solution d'acide caprique 0.01 M dans un diluant organique, le tous est sous agitation magnétique à la température 25°C. Le mélange est ensuite titré par une solution aqueuse de soude (0.1 M) de force ionique unitaire.

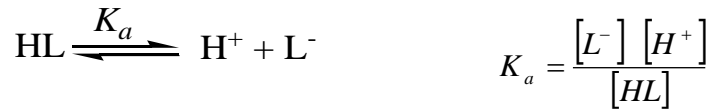
## II.2.2 Résultats et discussions

### a. Constantes d'équilibre

L'équilibre global pendant la distribution d'acide caprique entre les deux phases organique et aqueuse implique la dimérisation dans les deux phases, la distribution de toutes les deux formes monomérique et dimérique d'acide caprique et la dissociation acide dans la phase aqueuse.

Les équilibres de distribution, de dimérisation et d'acidité sont décrits comme suit:





$K_d$  : la constante de distribution de HL d'une phase à l'autre.

$K_2$  : la constante de dimérisation de HL dans la phase organique.

$K_a$  : la constante de dissociation de l'acide dans la phase aqueuse.

On suppose que la forme monomérique existe dans la phase aqueuse, on peut écrire:



$\frac{K_a}{K_d}$  : constante d'acidité dans un système à deux phases liquides, aqueuse et organique.

Le traitement des résultats peut se faire [12]:

- Graphiquement (méthode de distribution).
- Directement (courbe de titrage).

Soit:

- $V$  : le volume total de la phase aqueuse.
- $X$  : le volume de soude ajouté.
- $V_{\text{org}}$  : le volume de la phase organique.

On peut écrire :

$$[\text{L}^-] = \frac{X [\text{OH}^-]}{V}$$

$$[(\text{HL})_{\text{org}}] = [(\text{HL})_{0 \text{ org}}] - [\text{L}^-] \frac{V}{V_{\text{org}}}$$

Le coefficient de distribution de l'extractant est donné par la relation suivante:

$$d = \frac{[(\text{HL})_{\text{org}}]}{[\text{L}^-]}$$

**a. méthode graphique**

On a :

$$K_a = K_d \frac{[L^-][H^+]}{[(HL)_{org}]}$$

L'expression du coefficient de distribution devient:

$$d = \frac{K_d}{K_a} [H^+]$$

d'où:

$$\text{Log } d = \text{Log } \frac{K_d}{K_a} - pH$$

On détermine facilement la valeur de  $\text{Log } \frac{K_d}{K_a}$  à partir de tracer la variation de  $\text{Log } d$  en fonction du pH.

**b. méthode directe**

Si  $d=1$   $pH = pK_A = \text{Log } \frac{K_d}{K_a}$ , c'est-à-dire  $[(HL)_{org}] = [L^-]$

On détermine le volume de soude qui remplit cette condition et la valeur de  $\text{Log } \frac{K_d}{K_a}$  découle alors d'une simple lecture du pH correspondant au volume de soude sur la courbe de titrage.

Le développement de l'expression de ce volume de soude se fait comme suit:

$$[(HL)_{org}] = [L^-] \Rightarrow \frac{X[OH^-]}{V} = [(HL)_{org}] - \frac{X[OH^-]}{V_{org}}$$

Cette égalité conduit à l'équation:

$$X^2 [OH^-] + ([OH^-](V_e + V_i + V_{org}) - [(HL)_{0\ org}])X - [(HL)_{0\ org}]V_{org} (V_i - V_e) = 0$$

L'équation a deux racines de signes contraires, la racine positive permet de déterminer le volume de soude recherché.

### II.2.2.2 Etude du comportement de l'acide caprique dans un système à deux phases

Les courbes de titrage  $\text{pH} = f(V_{\text{OH}^-})$  figures (II.2) représentent pour les deux systèmes chloroforme – eau ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), et 1-butanol – eau ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) une vague d'acidité bien distincte correspondant à la neutralisation d'acide caprique par la soude.

Les valeurs de  $pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$  calculées par la méthode direct (titrage) sont résumées dans le tableau (II.2).

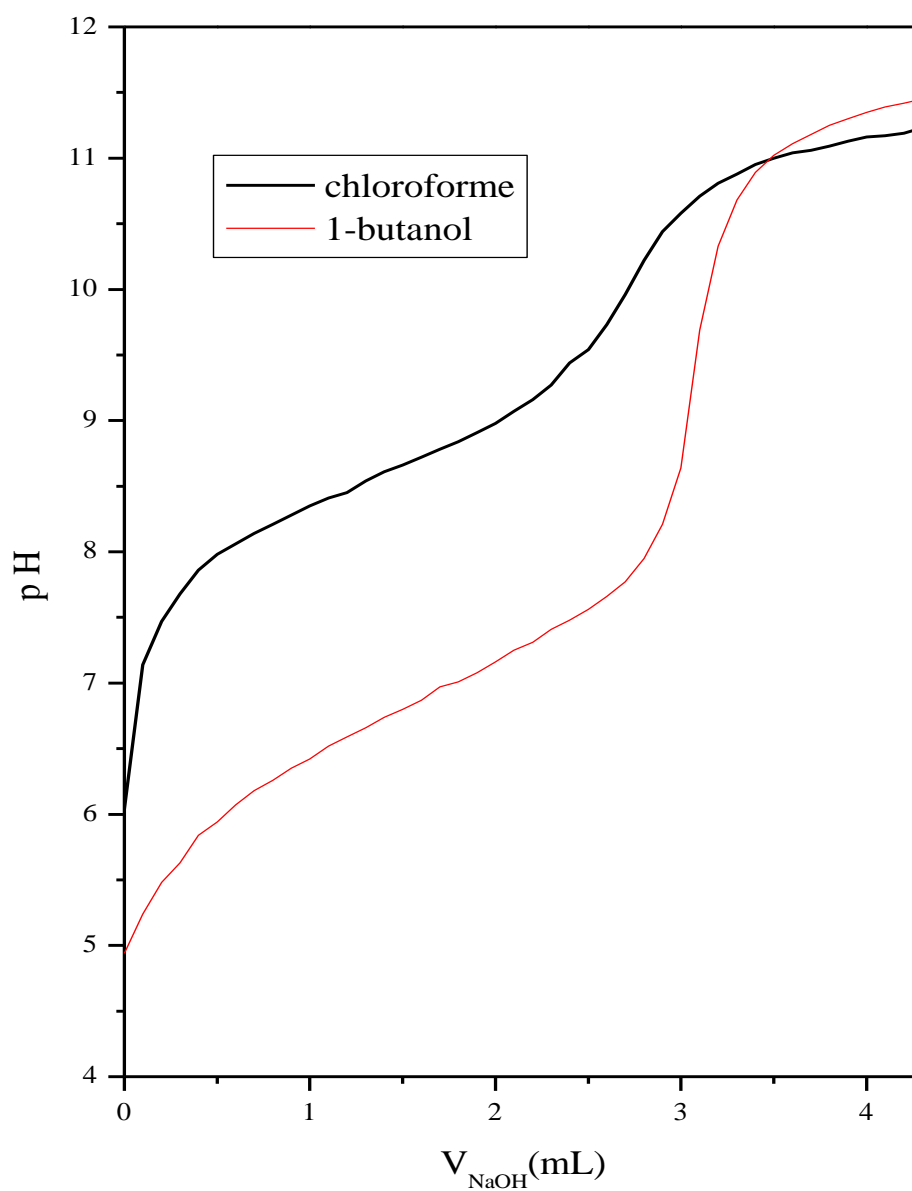
**Tableau II.2 :** Valeurs de  $pK_A$  dans les systèmes: Chloroforme – eau [ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ], toluène – eau [ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ] et 1-butanol – eau [ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ] Ou [ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ]= 0.33 M (force ionique I = 1)

Acide caprique 0.01 M	$pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$
Chloroforme	8,59
1-butanol	6,84

Un écart entre les valeurs de  $pK_A$  égal à 1.73 est observé lorsqu'on passe du chloroforme à 1-butanol, cet écart est probablement dû à la différence de polarité des diluants.

On remarque sur la figure (II.2), que la neutralisation est plus rapide dans le cas du système chloroforme – eau ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), lorsque la concentration d'acide caprique est de 0.009M.

La vague d'acidité correspondant à la neutralisation d'acide caprique dans le 1-butanol s'éloigne de celle, correspondant à la neutralisation d'acide caprique dans le chloroforme figure (II.2).



**Figure (II.2) :** Titrage acido-basique d'acide caprique dans le système à deux phases.

En tenant compte du phénomène de dimérisation, le 1-butanol qui un solvant polaire favorise la forme monomérique d'acide caprique, ceci est confirmé par le calcul du volume d'équivalence  $V_e = 3.07$  ml (figure (II.2)).

Pour le chloroforme qui est un solvant moins polaire que le 1-butanol, les deux formes monomérique et dimérique existent et sont en équilibre dans la phase organique. Selon le calcul du volume d'équivalence sur la courbe de titrage, la forme dimérique est majoritaire ( $V_e = 2.7$ ).

Lorsque le 1-butanol est choisi comme diluant, la déprotonation d'acide caprique est plus rapide c'est-à-dire l'acidité est élevée ( $K_{A \text{ 1-butanol}} > K_{A \text{ chloroforme}}$ ). Ceci devient évident si on considère l'hypothèse seulement de la forme monomérique.

En présence d'un solvant polaire comme 1-butanol, on peut dire que la nature de l'interaction entre l'extractant et le diluant est de type soluté-solvant au lieu du soluté-soluté dans le chloroforme

## **II.3. EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE A FORCE IONIQUE CONSTANTE**

### **II.3.1 Partie Expérimentale**

#### **a. Produits et solutions**

Les solution de cuivre(II) a été préparée à partir de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (Biochame) et de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Biochame) utilisé comme milieu ionique sulfate ou nitrate de cuivre ( $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Biochame) et de nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) (Biochame) utilisé comme milieu ionique nitrique, ou perchlorate de cuivre ( $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (perchlorate de cuivre a été préparé par la réaction d'acide perchlorique avec métal de cuivre 98% et recristallise trois fois dans l'eau distillée pour la purification[27]) et de perchlorate de sodium ( $\text{Na}(\text{ClO}_4)\text{H}_2\text{O}$ ) (Biochame) utilisé comme milieu ionique perchlorique.

Les mêmes produits et solutions que ceux cités dans la partie unie ont été utilisés.



### b. Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration  $1.57 \times 10^{-3}$  M (100 ppm) agités avec 30mL du solvant organique et l'extractant. L'agitation des phases est assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.1 M de même force ionique dans le système. À l'about de 30 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint.

Après la séparation, le pH a été mesuré avec un pH-mètre de model PHS-3E, qui a été normalisé en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7. Le dosage de cuivre dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible (SPECRO NIC 710). La concentration de cuivre dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de cuivre dans la phase aqueuse avant et après extraction.

## II.3.2 Résultats et discussion

### b) Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du cuivre(II)

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique  $M^{2+}$  à partir d'un milieu aqueuse (Sulfate, Nitrate, Perchlorate) par l'acide caprique dans chloroforme est décrite par l'équilibre suivant:



On considère que l'équilibre de dimérisation de l'extractant est dominant. La constante d'équilibre d'extraction  $K_{ex1}$  a pour expression :

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

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

L'acide caprique existe sous forme dimérique dans le chloroforme, l'équilibre d'extraction pour le cuivre(II) divalent est donné par :



De constante d'extraction:

$$K_{\text{ex1}} = \frac{[\text{CuL}_n \text{p}(\text{HL})_{\text{org}}] [\text{H}^+]^n}{[\text{Cu}^{+2}] [(\text{HL})_{2\text{org}}]^{(n+p)/2}}$$

Le coefficient de distribution du métal est défini:

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

D'où l'on tire :

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

Les complexes polymériques existant dans la phase organique ne sont pas pris en considération car plusieurs auteurs rapportent que la formation de ce type du complexe lorsque le rapport  $\frac{C_{\text{HL}}}{C_{\text{M}}}$  est faible [29,69].

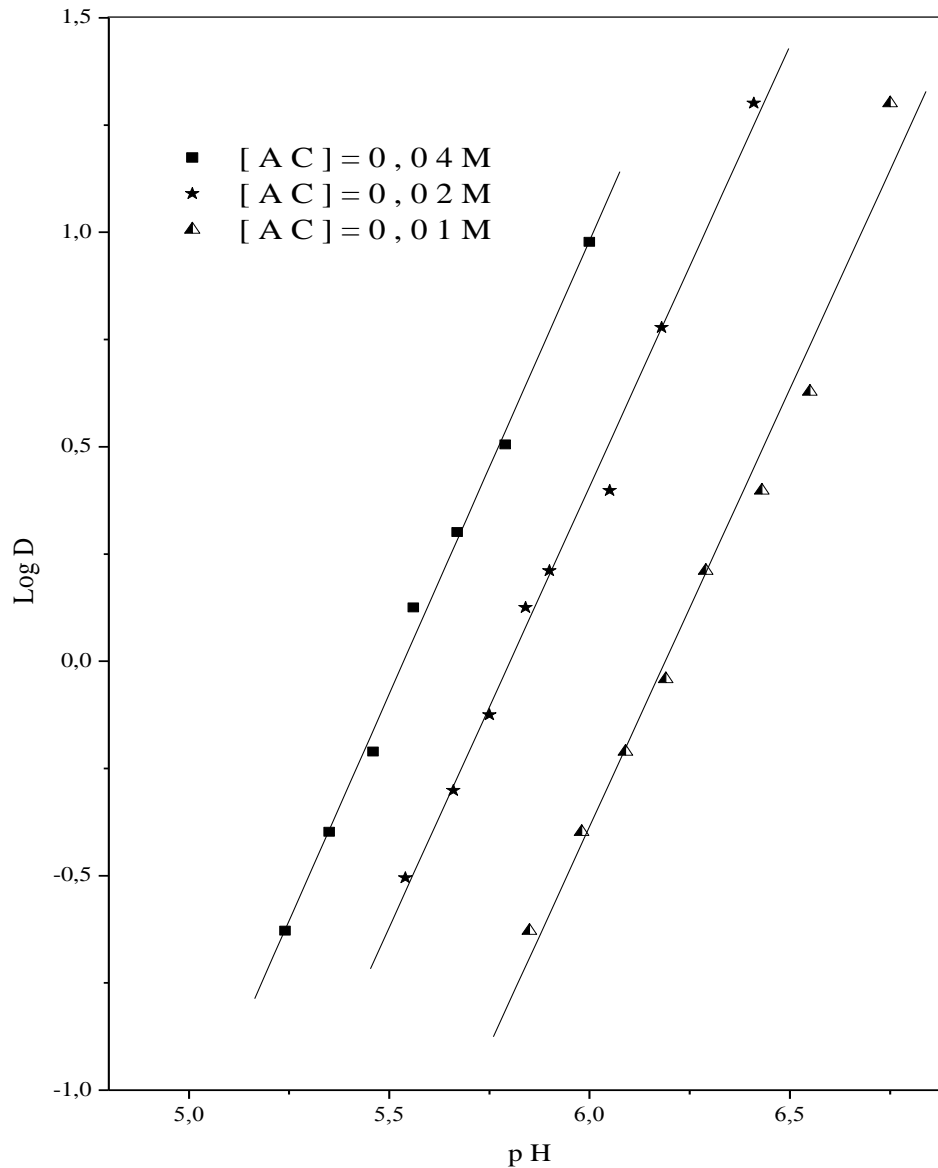
Pour déterminer les coefficients stoechiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisé la méthode des pentes qui consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction du pH de la phase aqueuse et en fonction du logarithme de la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

- **Effet du pH**

L'étude de la variation de Log D en fonction du pH à  $[(\text{HL})_2]$  constant a été effectuée dans les milieux sulfate, nitrate ou perchlorate (force ionique I=1), pour diverses concentrations d'acide caprique dans le chloroforme est représenté sur les figures (II.3) (II.4) (II.5)

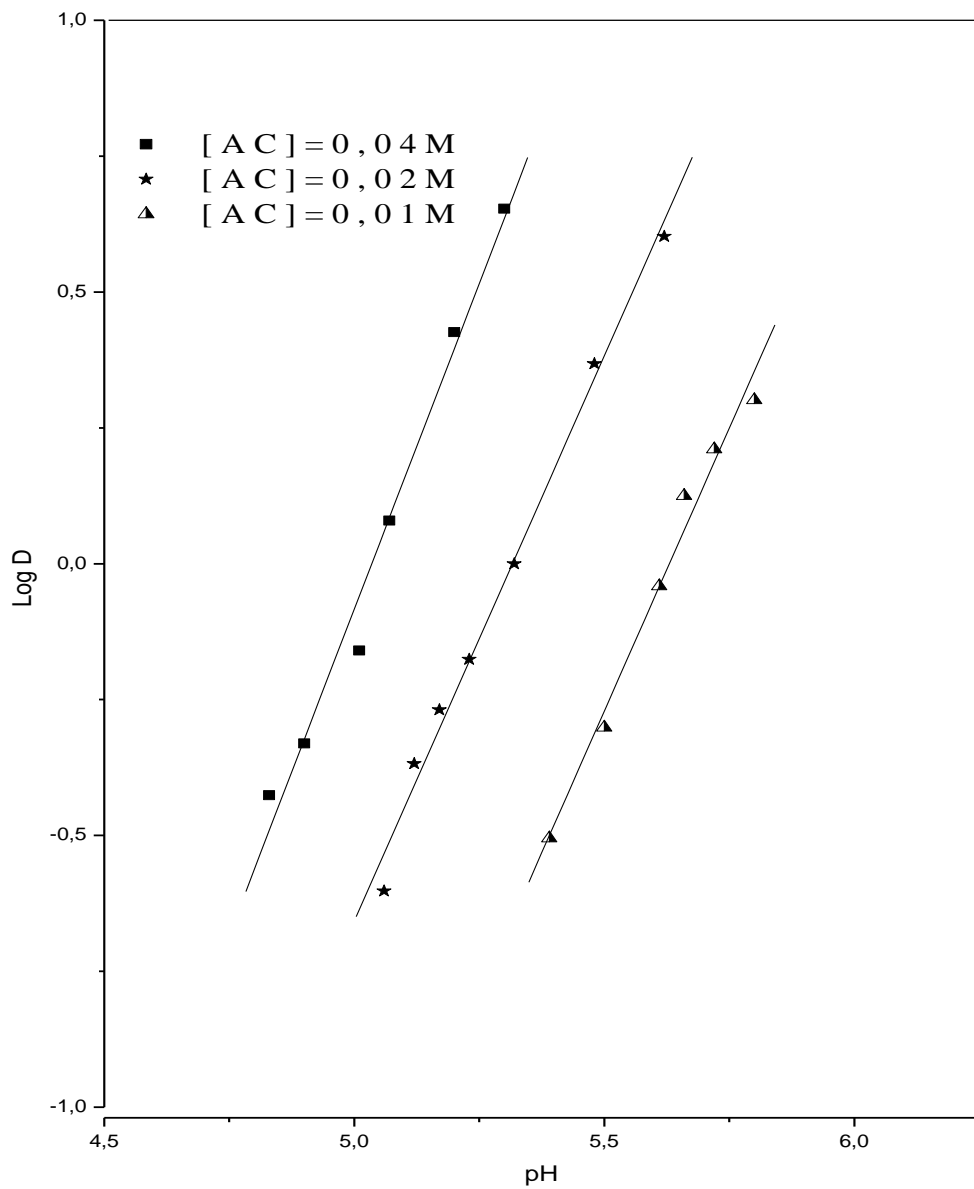
Dans tous les cas, on constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du cuivre(II) augmente.

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



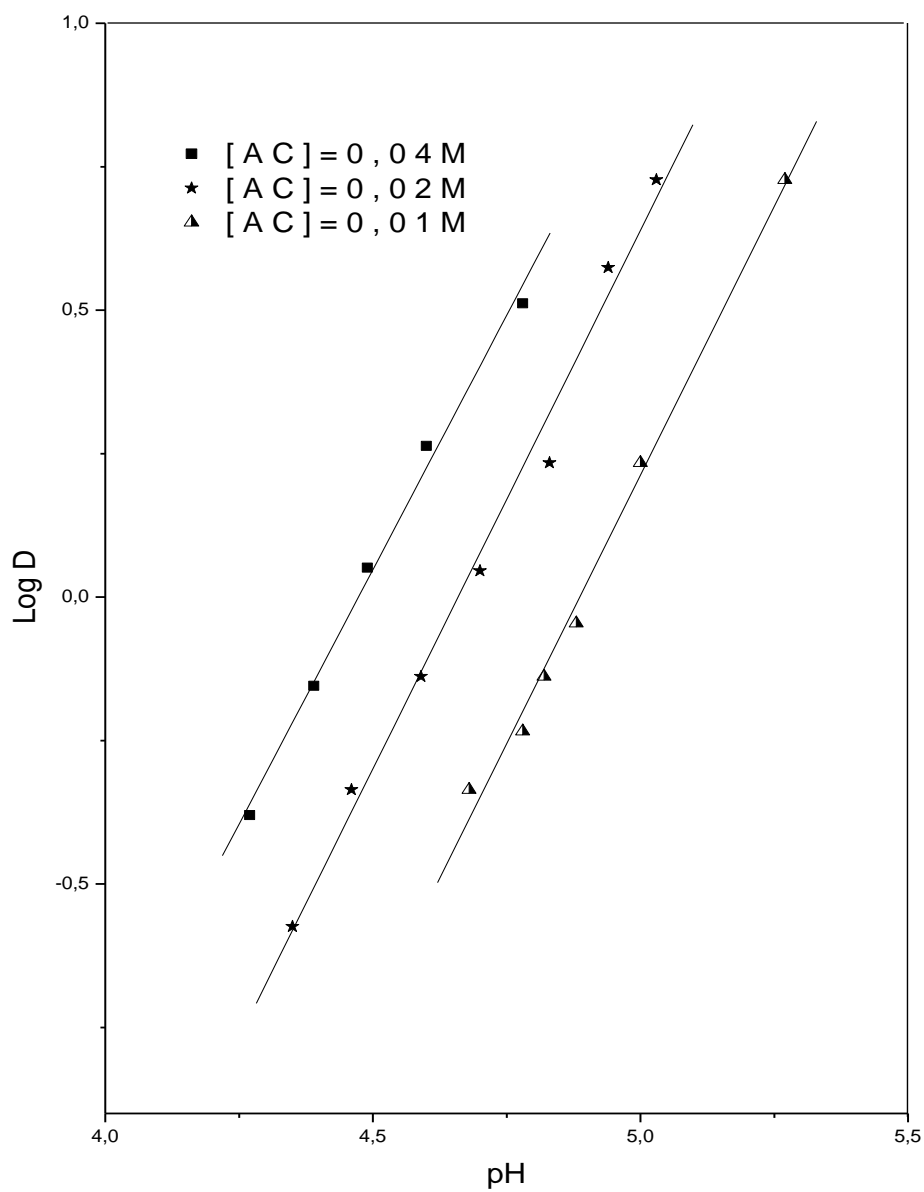
**Figure (II.3) :** Influence du pH sur le coefficient de distribution.

Phase aqueuse:  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



**Figure (II.4) :** Influence du pH sur le coefficient de distribution.

Phase aqueuse:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{NaNO}_3$



**Figure (II.5) :** Influence du pH sur le coefficient de distribution.

Phase aqueuse:  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  et  $\text{NaClO}_4$

- **Effet de la concentration de l'acide caprique**

Pour étudier l'influence de la concentration d'acide caprique et déterminer le nombre de molécules d'acide caprique qui participent à l'extraction du cuivre(II), nous avons suivi les variations de LogD en fonction de Log [(HL)<sub>2 org</sub>] à pH constant de l'extraction du métal à partir du différents milieu aqueux a force ionique unitaire dans le chloroforme.

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

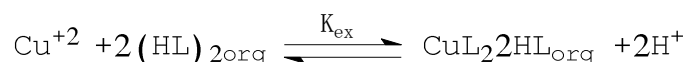
$$[(HL)_{2org}] = 0.5 (C_{HL} - [(HL)_{org}] - [HL] - [L^-]) \approx 0.5 C_{HL}$$

C<sub>HL</sub>: concentration initial d'acide caprique

Les figures (II.6), (II.7) et (II.8) représentent les variations de Log D = f ( Log [(HL)<sub>2org</sub>] ) pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme, a partir des milieux sulfate, nitrate et perchlorates.

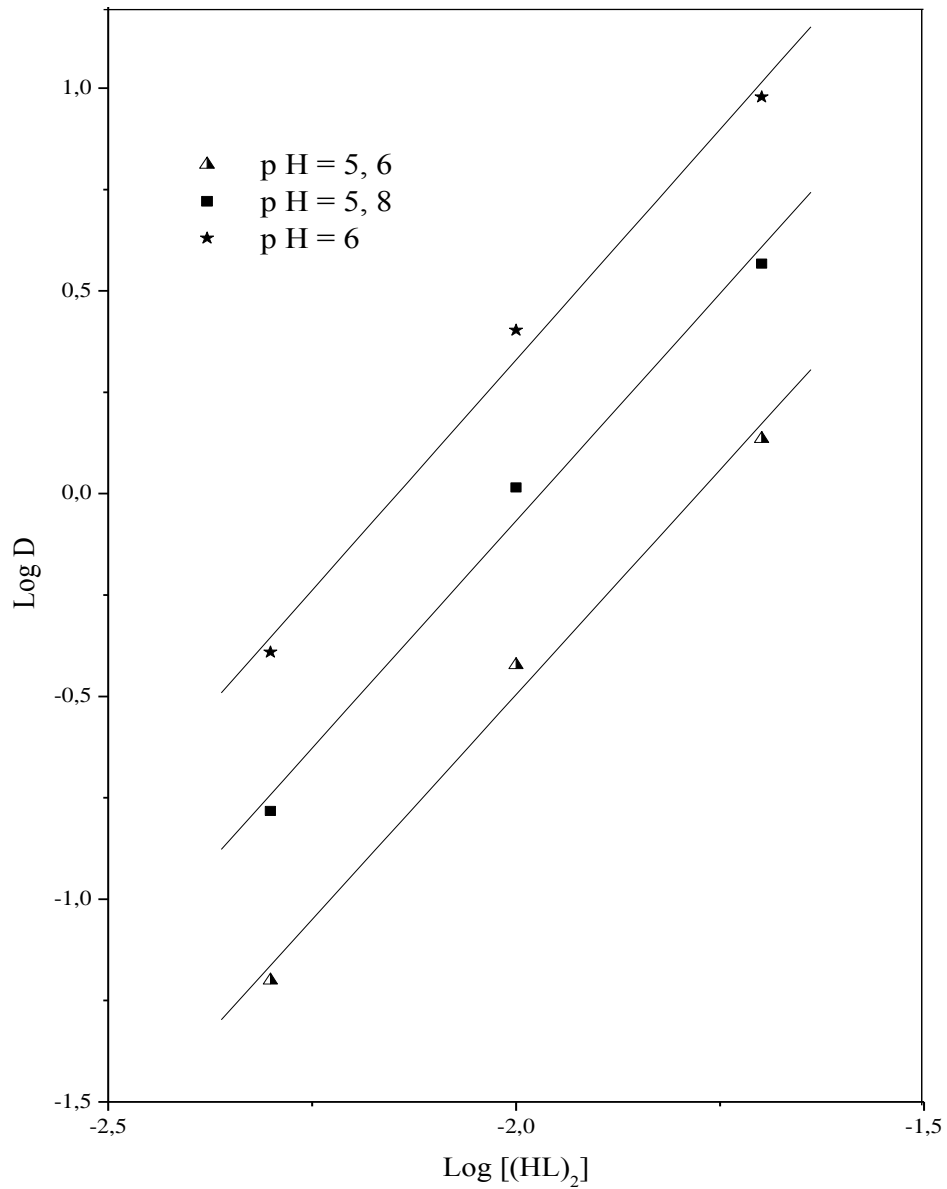
Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc p = 2, ceci confirme que deux espèces dimérique d'acide caprique participent à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stoechiométrie CuL<sub>2</sub> 2HL.

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

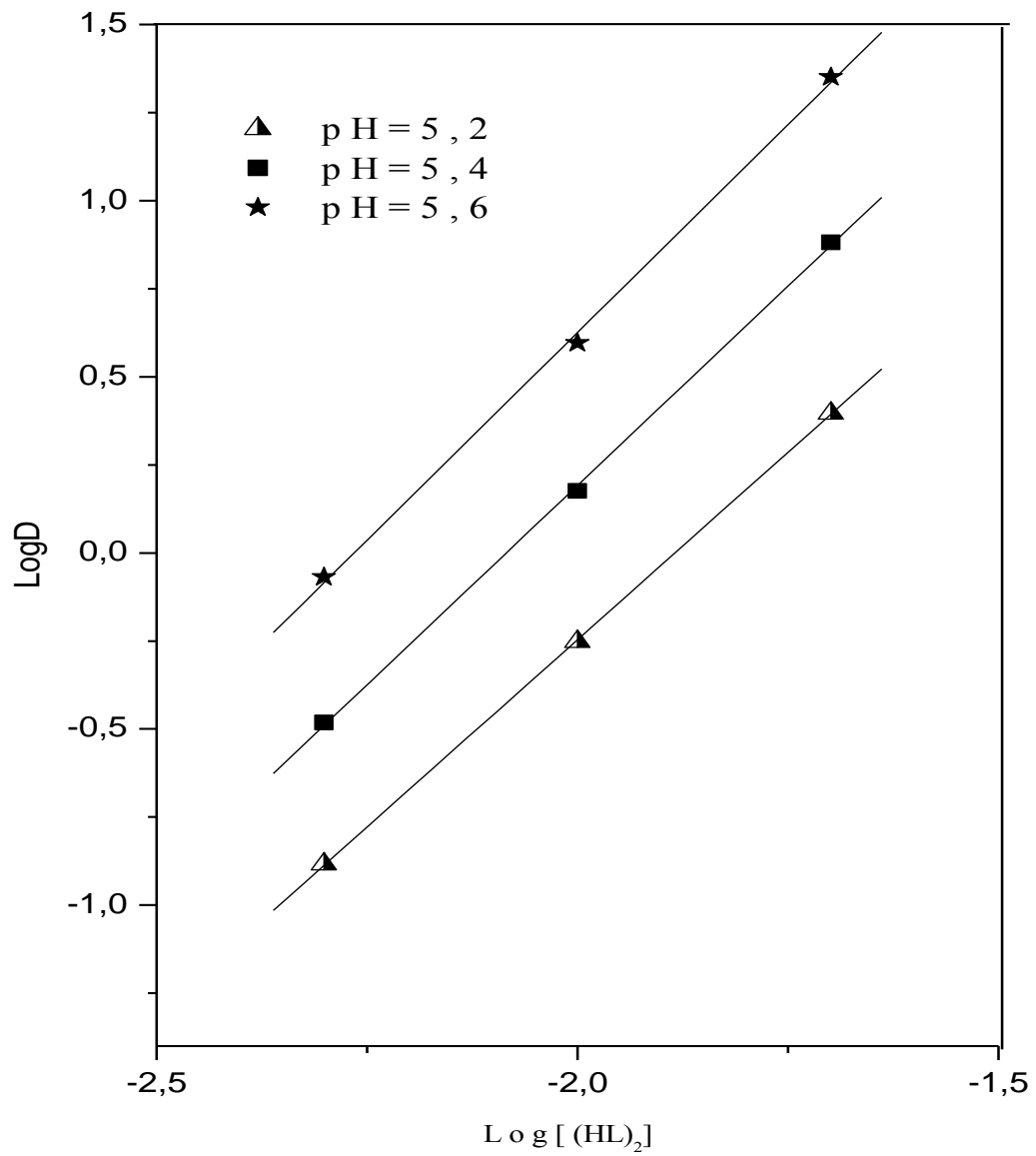


Les constantes d'équilibre d'extraction Log K<sub>ex</sub> calculée à partir de la relation suivante:

$$Log D = Log K_{ex} + 2 Log[(HL)_{2org}] + 2 pH$$

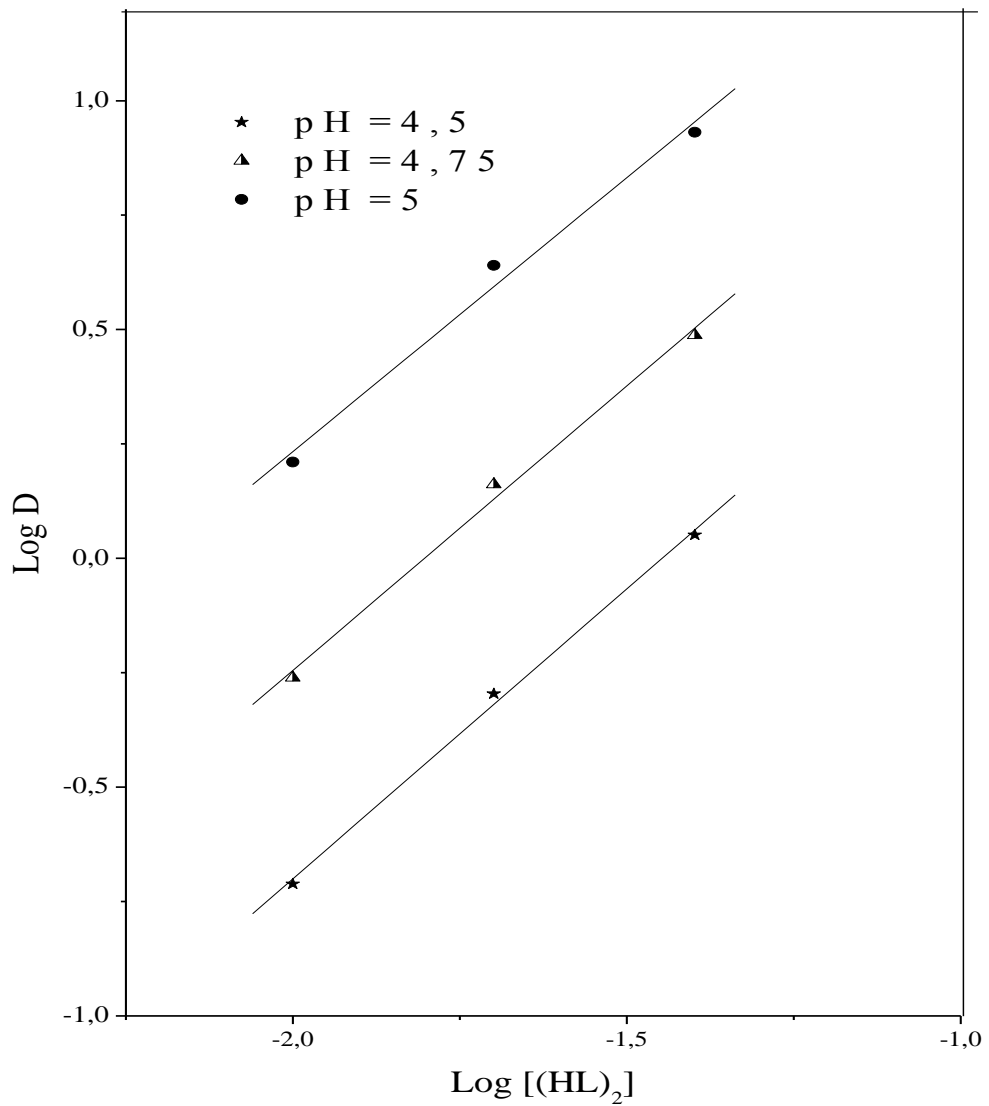


**Figure (II.6) :** Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution D à pH constant. Phase aqueuse:  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$



**Figure (II.7) :** Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution D à pH constant. Phase aqueuse:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{NaNO}_3$





**Figure (II.8) :** Influence de la concentration d'acide caprique sur le coefficient de distribution D à pH constant. Phase aqueuse:  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  et  $\text{NaClO}_4$

Le tableau (II.3) résume les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction  $K_{ex}$  obtenues dans les différents milieux aqueux de ce travail.

**Tableau (II.3) :** Valeurs des constantes d'extraction ( $\text{Log } K_{ex}$ ) pour l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique à 25°C.

Phase aqueuse	Diluant	Espèce Extraite	Log $K_{ex}$	Source
0.33 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	chloroforme	$\text{CuL}_2\text{HL}$	-7.19	Ce travail
1M $\text{NaNO}_3$	chloroforme	$\text{CuL}_2\text{HL}$	-6.08	
1M $\text{NaClO}_4$	chloroforme	$\text{CuL}_2\text{HL}$	-3.86	
0.1M $\text{NaClO}_4$	tétrachlorure de carbone	$\text{Cu}_2\text{L}_4(\text{HL})_2$	-10.97	[1]
	1-octanol	$\text{CuL}_2$	-8.41	[27]
		$\text{CuL}_2\text{HL}$	-8.65	
	2-octanone	$\text{CuL}_2$	-9.74	[21]
		$\text{CuL}_2\text{HL}$	-9.33	
0.5M $\text{NaNO}_3$	Toluène	$(\text{CuL}_2\text{HL})_2$	-11.92	[63]

D'après ce tableau, on remarque que les valeurs de  $\log K_{ex}$  varie selon l'ordre suivant :

$$\log K_{ex(\text{ClO}_4^-)} > \log K_{ex(\text{NO}_3^-)} > \log K_{ex(\text{SO}_4^{2-})}$$

La différence entre les valeurs de  $\text{Log } K_{ex}$  dans ce travail est celle déterminée par des autre auteurs est due probablement à la différence des conditions opératoires telle que la nature de la phase organique et la concentration des espèces présentent dans la phase aqueux [1, 21, 27, 63].

### *CHAPITRE III*

*Effet de la force ionique du milieu aqueux  
sur l'extraction du cuivre (II) par l'acide  
caprique*

L'ensemble des résultats acquis à travers les études préalablement réalisées sur l'acide caprique (études concernant leur comportement acido-basique) ainsi que la connaissance complète du mécanisme d'extraction nécessite de déterminer les coefficients stoechiométriques de la réaction globale de l'extraction du cuivre(II).

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique.

L'étude de l'effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique a été réalisée en faisant varier le pH, la force ionique.

### **III.1. PARTIE EXPERIMENTALE**

#### **III.1.1 Produits et solutions**

Les mêmes produits et solutions que ceux cités dans le chapitre II ont été utilisés.

#### **III.1.2 Procédure analytique de l'extraction**

Les mêmes procédures analytiques de l'extraction que ceux cités dans le chapitre II ont été utilisés mais en faisant varier la force ionique par la variation de la concentration de sel de sodium.

### **III.2. RESULTATS ET DISCUSSION**

#### **III.2.1 Effet de la force ionique sur l'extraction du cuivre(II)**

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 ( $I$ ) du milieu aqueux par la relation ci-dessous :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

$C_i$  : la concentration de l'ion  $i$

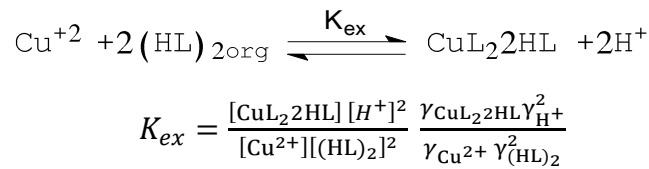
$Z_i$  : le nombre de charge

Afin de déterminer l'effet de cette force ionique, nous avons effectués des extractions en faisant varier la concentration des ions sulfate, nitrate et perchlorates de la phase aqueux.

Les figures (III.1), (III.2), (III.3) représentent les courbes des variations  $\log D = f(\text{pH})$  obtenues lors de l'extraction à 25°C du cuivre(II), contenus dans des milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorates de force ionique 1, 0.5, 0.25, 0.125, 0.1.

#### a. Calcul des coefficients d'activité

Soit l'équilibre d'extraction suivant :



On suppose qu'en phase organique,  $I_{\text{org}}$  ne varie pas, par conséquent le rapport

$\frac{\gamma_{\text{CuL}_2\text{2HL}}}{\gamma_{(\text{HL})_2}^2}$  est indépendant de  $I$  de la phase aqueuse

D'où l'on tire:

$$\text{Log } D = \frac{\text{Cu}_{\text{org}}}{\text{Cu}} = \text{Log } K_{\text{ex}} + 2\text{pH} + 2\text{Log}[(\text{HL})_2] + \text{Log} \frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}}}{\gamma_{\text{H}^+}^2} + \text{Log} \frac{\gamma_{(\text{HL})_2\text{org}}^2}{\gamma_{\text{CuL}_2\text{2HL}}}$$

à pH constant si  $\text{Log} \frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}}}{\gamma_{\text{H}^+}^2}$  augmente,  $\log D$  augmente.

Le calcul des coefficients d'activité  $\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$  et  $\gamma_{\text{H}^+}^2$  se fait par utilisation de la théorie de Debye et Hückel [11]:

$$-\log \gamma_i = \frac{0.51Z_i^2\sqrt{I}}{1 + 3.3\alpha_i\sqrt{I}}$$

$Z_i$  : charge d'espèce  $i$

$\alpha_i$  : diamètre effectif de l'ion  $i$  hydraté exprimé en nanomètres ( $10^{-9}$  m)

$I$  : force ionique de la solution

Dans le tableau III.1, on résume les valeurs des coefficients d'activité

**Tableau III.1** : Valeurs des coefficients d'activités  $\gamma_{Cu^{2+}}$ ,  $\gamma_{H^+}^2$  à milieu sulfate

I	$\gamma_{H^+}$	$\gamma_{Cu^{2+}}$	$\log \frac{\gamma_{Cu^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2}$
1	0.7439	0.2067	-0.428
0.5	0.7650	0.2506	-0.396
0.25	0.7895	0.3072	-0.307
0.125	0.8166	0.3765	-0.248
0.1	0.8257	0.4011	-0.230

On remarque que lorsque I passe de 1 à 0,1,  $\log \frac{\gamma_{Cu^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2}$  augmente, par conséquent log D augmente c'est-à-dire la diminution de la force ionique augmente l'extraction du cuivre(II).

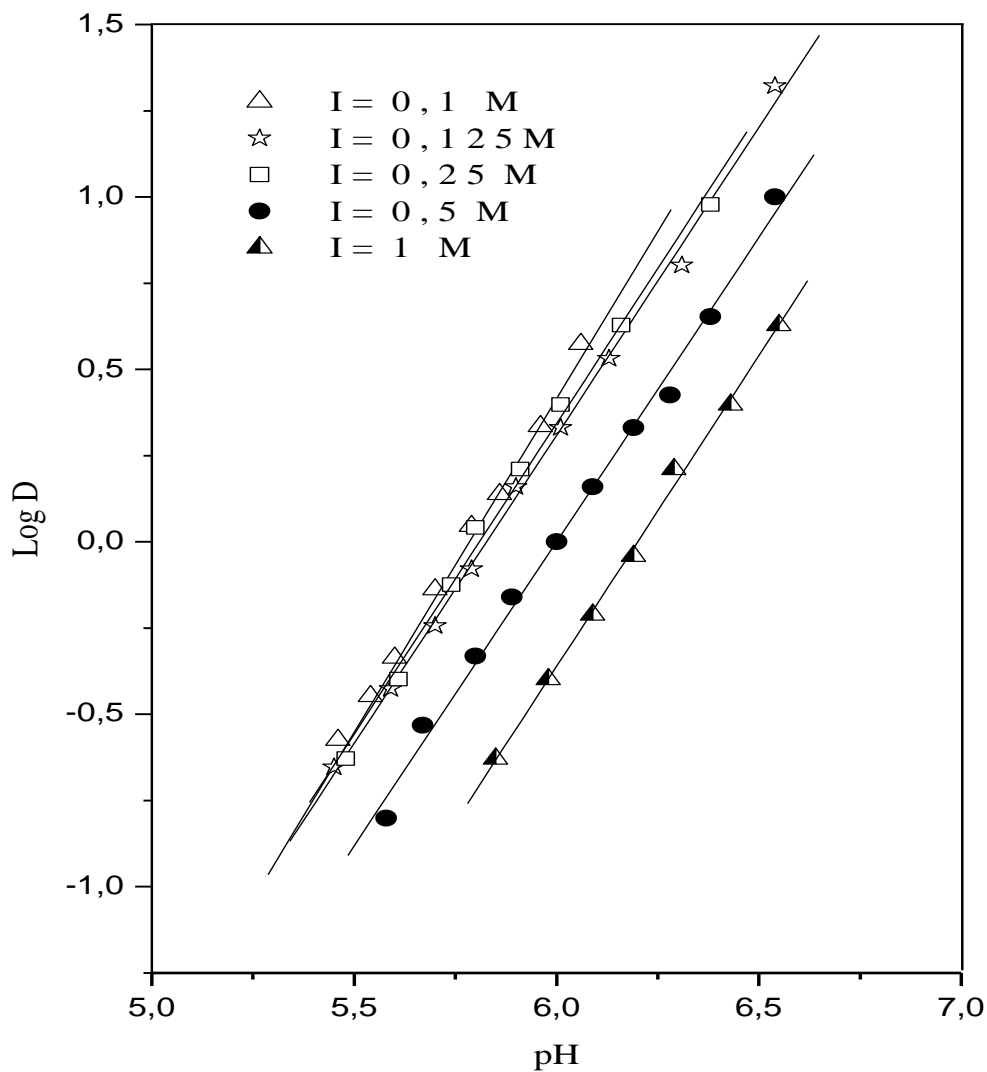
#### b. Calcul de la constante d'interaction

La constante d'interaction est déterminée par la différence des constantes d'extraction du métal dans deux milieux aqueux différents dont l'un est non complexant. Pour calculer la constante d'interaction du cuivre(II) dans le milieu aqueux sulfate, on utilise les valeurs des constantes d'extraction du cuivre(II) dans les milieux aqueux sulfate et nitrate:

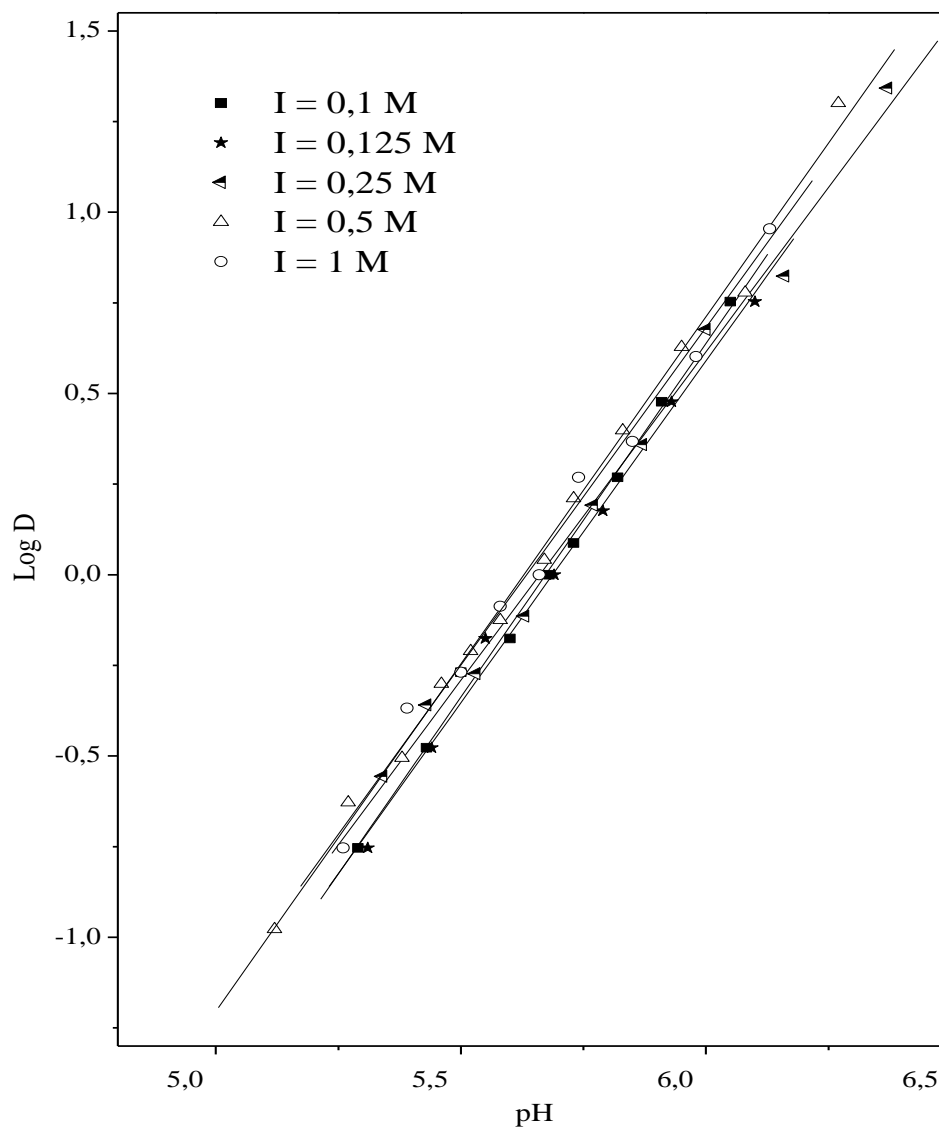
$$\begin{aligned} \text{Log } K_{\text{int}} &= \log K_{\text{ex}}(\text{SO}_4) - \log K_{\text{ex}}(\text{NO}_3) \\ &= -7,19 + 6,08 = 1,11 \end{aligned}$$

D'où l'équilibre :



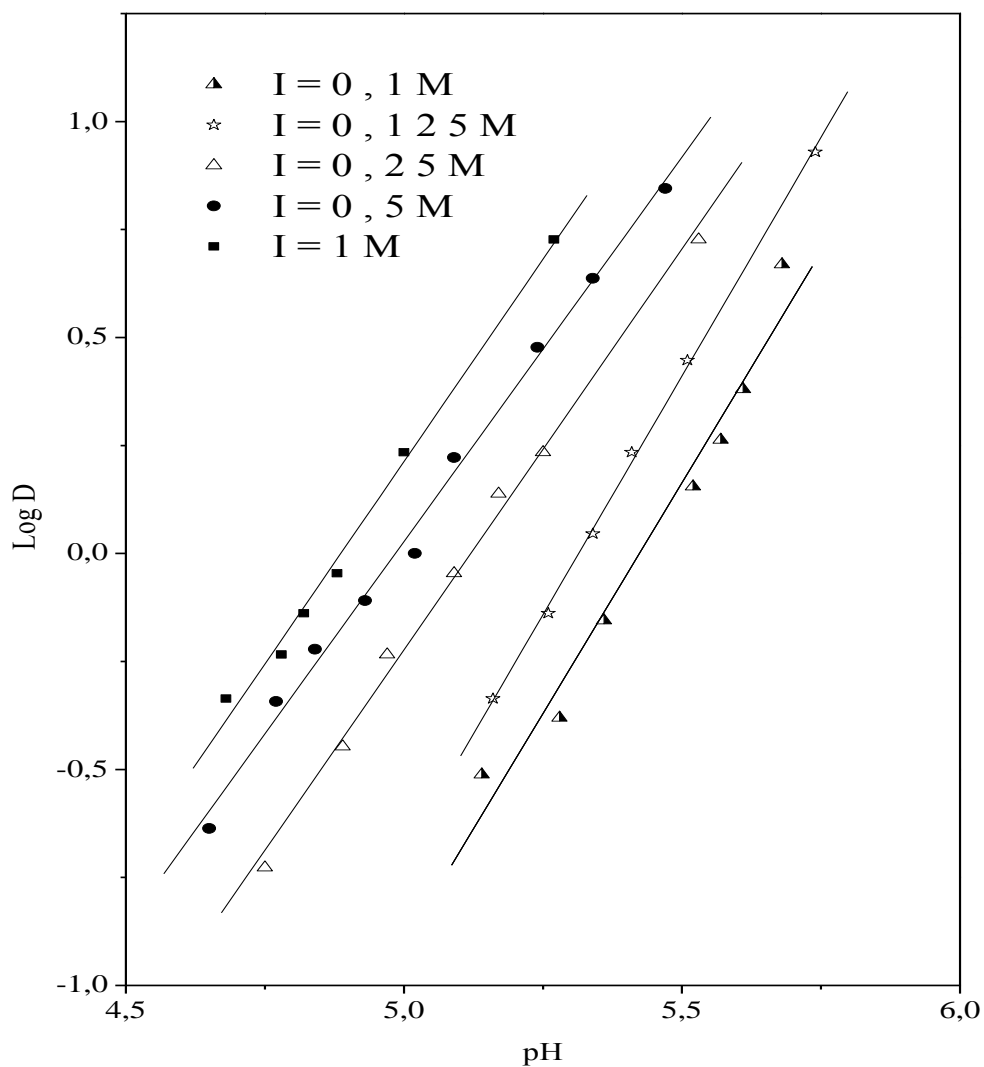


**Figure (III.1) :** Effet de la force ionique sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique  
[(HL)<sub>2</sub>] = 0.005 M. Milieu sulfate



**Figure (III.2) :** Effet de la force ionique sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme;  $[(HL)_2] = 0.005$  M. Milieu nitrate.





**Figure (III.3) :** Effet de la force ionique sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme;  $[(HL)_2] = 0.005$  M. Milieu perchlorate

L'analyse de la courbe (III.1), montre que l'extraction du cuivre(II) dépend de la force ionique du milieu sulfate. L'extraction du métal augmente lorsque la force ionique diminue, cela est dû à une forte interaction entre le cuivre(II) et les ions sulfate.

R.M. Diaz et coll. [78] a constaté que, dans le milieu aqueux sulfate, les ions de cuivre sont capables de former un complexe d'ion-paire avec des ions sulfate, provoquant de ce fait la formation du sulfate de cuivre, dont l'équilibre de formation change selon la concentration d'ion de sulfate (la force ionique). Si on passe de  $=1$  à  $0.1$ , la concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  diminue par conséquent la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  libre augmente. Ceci est expliqué par la formation d'un complexe non extractible  $\text{CuSO}_4$  dans la phase aqueuse en faible quantité

L'analyse de la courbe(III.2), montre que l'extraction du cuivre (II) est indépendante de la force ionique de milieu nitrate. L'extraction du métal ne varie pas lorsque la force ionique varie de  $1$  à  $0.1$ .

L'analyse de la courbe(III.3), montre que l'extraction du cuivre(II) dépend de la force ionique de milieu perchlorate. L'extraction du métal augmente lorsque la force ionique augmente. Ce phénomène, en plus de l'hypothèse de la non complexité de ce milieu est probablement du à la présence d'un autre équilibre du Cu(II) par l'acide caprique en milieu perchlorate, l'équilibre supposé est celui d'une extraction par solvation c'est à dire la participation des anions perchlorate à la coordination du complexe extrait.

M.A. Bayyari et coll. [44] ont étudié l'équilibre de l'extraction de l'ion thorium(IV) avec de l'acide didodecylphosphoric. L'espèce extraite à partir du milieu perchlorate et le toluène comme solvant de dilution a pour stoechiométrie  $[\text{Th}(\text{X})_4 (\text{HR}_2)_Y]_{\text{org}}$  où  $\text{X} = \text{ClO}_4^-$  et  $Y = 1$  ou  $2$ , à différentes forces ioniques. L'extraction du Th(IV) augmente avec l'augmentation de la force ionique.

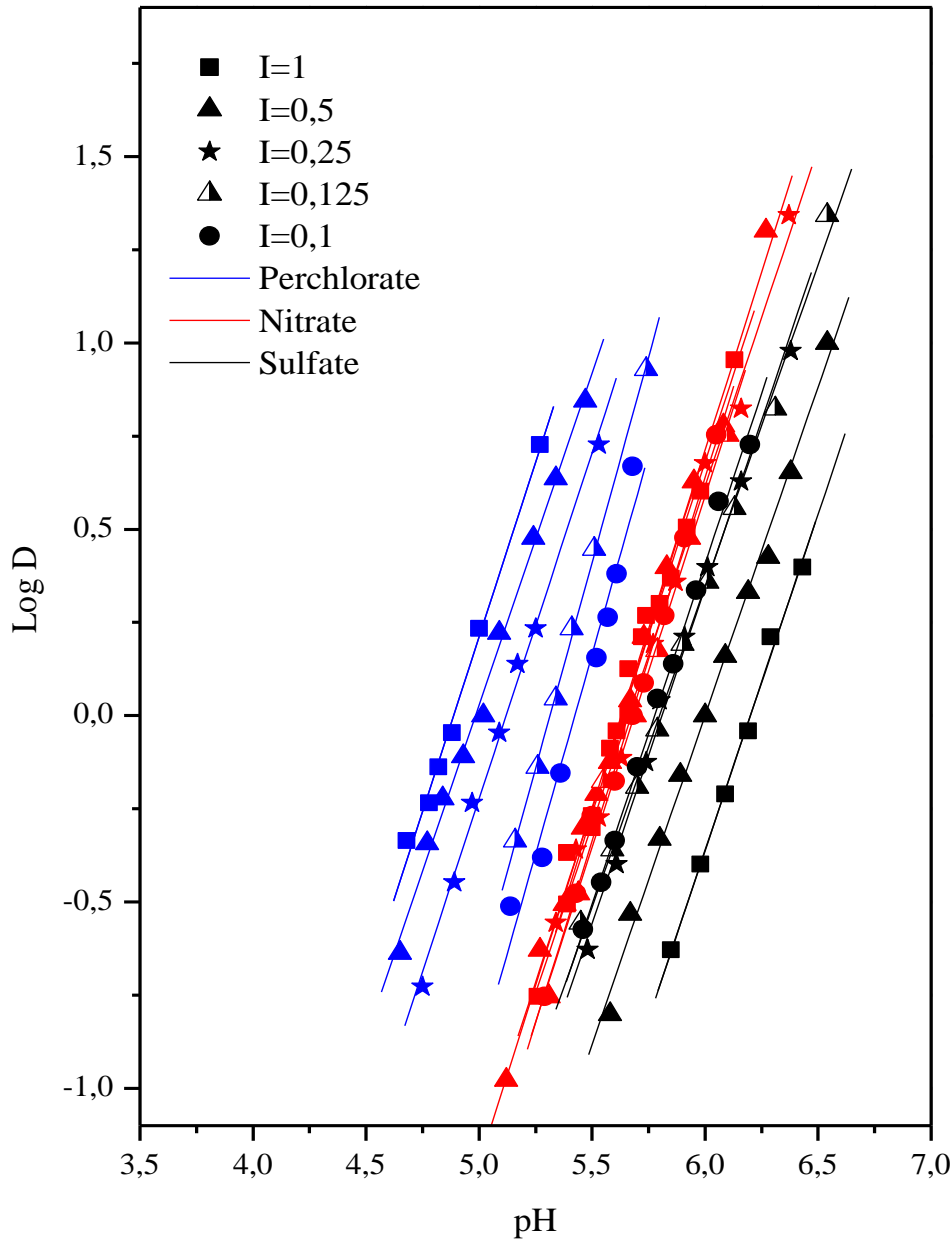
### III.3.1 Comparaisons entre les trois milieux aqueux

La figure (III.4) représente la comparaison de l'extraction de cuivre (II) entre les trois milieux aqueux sulfate, nitrate et perchlorates à différentes forces ioniques.

L'analyse de ces courbes, montre que l'extraction du cuivre(II) dépend de la nature du milieu aqueux. L'extraction est meilleure selon l'ordre suivant:

perchlorate > nitrate > sulfate

La meilleure extraction du cuivre(II) en milieu perchlorate est due au non complexité de ce milieu dans la phase aqueux. Ce phénomène a été déjà observe dans de l'extraction du cuivre(II) avec la salicylidene aniline [82] et avec le zinc(II) et du cadmium(II) par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) [74]



**Figure (III.4) :** Comparaison de l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique entre les trois milieux aqueux à différentes force ionique dans le chloroforme;  $[(HL)_2] = 0.005$  M.

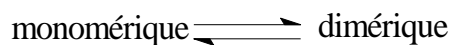
## *Conclusion générale et perspectives*

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique.

L'étude du comportement acido-basique de l'acide caprique dans les systèmes chloroforme – eau( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et 1-butanol – eau( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a montré que la valeur de  $\text{pK}_A$  suit l'ordre d'acidité croissant suivant :

$$\text{pK}_A \text{ chloroforme} > \text{pK}_A \text{ 1-butanol}$$

Les résultats obtenus issus de l'étude du comportement acido-basique de l'acide caprique dans les systèmes 1-butanol – eau( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et chloroforme – eau( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ont montré que l'acide caprique existe dans le premier système uniquement sous la forme monomérique. Dans le système chloroforme – eau( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) l'acide caprique existe sous forme dimérique en équilibre avec la forme monomérique.



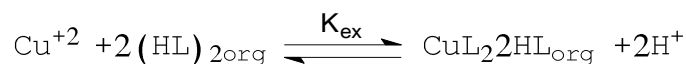
L'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique a été étudiée en fonction des paramètres suivants:

- Concentration en acide caprique: l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration de l'acide caprique.
- Nature du milieu aqueux: l'extraction du cuivre(II) varie selon l'ordre suivant perchlorate > nitrate > sulfate.

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

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type  $\text{CuL}_2\text{2HL}$ .

Les équilibres de l'extraction peuvent être décrits comme suit:



L'étude de l'effet de milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme a montré que l'efficacité d'extraction augmente avec la diminution de la concentration de sulfate de sodium. Par contre dans le milieu perchlorate, il augmente avec l'augmentation de la concentration de perchlorate de sodium. Dans le milieu nitrate, on remarque que l'effet de la force ionique est nul.

Les résultats obtenus permettent par ailleurs de dégager des perspectives nouvelles visant l'étude de la force ionique avec d'autres milieux aqueux comme les anions chlorures, acétates, phosphates etc....

## *Références bibliographiques*

- [1] A. Bartecki, W. Apostoluk, J. Inorg. Nucl. Chem, 40, 109-116, 1978.
- [2] A. Bartecki, W. Apostoluk, J. Mager J. Inorg. Nucl. Chem, 41, 1461, 1979.
- [3] A.I. Gorddon, Z.N. Tsvetkova, N.L. Sobol, R.V. Kalm'kova, Izu. Akad. Nauk SSSR, Met, 47, 1975.
- [4] A. I. Mikhailichenko, M.A. Klimenko, T. V. Fedulova, Zh. Neorg. Khim.17,765, 1972.
- [5] A. Ringbom, «Complexation in Analytical Chemistry», Wiley(Interscience), New York, 38, 1963.
- [6] A.W. Ashbrook; J. Inorg. Nucl. Chem, 34, 3523-3530, 1972[7].
- [7] B.Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, p.139-195, 1993.
- [8] B. Yao, N. Yukio, S. Masatada, N. Akihiko, H. Kiyoshi, Solvent Extraction and Ion Exchange, 5, 849-870, 1996.
- [9] C. Parija, P.V.R. Bhaskara Sarma, Hydrometallurgy, 54, 195-204, 2000.
- [10] C. Potrenaud, Analyse et caractérisation. Ed Technique de l'ingénieur, Vol P2, 1425-2, Paris, 1996.
- [11] D.A. Skoog, D.M. West F.J. Holler Chimie Analytique 7<sup>ème</sup> ed traduites par C.B. Herman, J.D. Weymeers, F. Dumont, 1997.
- [12] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [13] D.B. Dreisinger, W.C. Charles, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2, 317-344, 1986. [120]
- [14] D. Dyrssen, Acta Chem. Scand, 11, 1771, 1957.
- [15] E. Jääskeläinen, E. Paatero, Hydrometallurgy, 55, 181-200, 2000.
- [16] E. Jääskeläinen, E. Paatero, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 1, 421-426, 1996.
- [17] F. I. Lobanov, V. N. Glad'shev, A. K. Nurtaeva, N. N. Andreeva, Zh. Neorg. Khim, 26, 209, 1981.
- [18] G. Koehly, C. Madic, R. Berger, Solvent Extr.Proc. Int. Solvent Extr.Conf, 768, 1971.
- [19] G.K. Schweitzer, M. M. Anderson, Anal. Chim. Acta, 41,23, 1968.
- [20] G.X. Sun, C. Yu, S.X. Sun, Y.H. Yang, Y.Z. Yang, Solvent Extraction and Ion Exchange, 18(3), 517-531, 2000.
- [21] H. Yamada, K. Takahashi, Y. Fujii, M. Mizuta, Bull. Chem. Soc. Jpn, 57, 2847-2851, 1984.
- [22] H. Yamada, K. Tanaka, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 37, 2016, 1975.



- [23] H. Yamada, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 35, 3307, 1973.
- [24] H. Yamada, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 38, 1501-1504, 1976.
- [25] H. Yamada, R.Kitazaki, I. Kakimi, Bull. Chem. Soc. Jpn, 56, 3302-3305, 1983.
- [26] H. Yamada, S, Imai, E .Takeuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn, 56, 1401, 1983.
- [27] H. Yamada, S. Suzuki, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 43, 1873-1879, 1981.
- [28] Hok-Bernstrom, B., Sven. *Kem. Tidskr.* 68, 34, 1956.
- [29] I. Kojima, J. Fukuta, M. Tanaka, J. Inorg, Nucl. Chem, 31, 1815-1820, 1969.
- [30] I. Kojima, M. Uchida ,M. Tanaka J. Inorg, Nucl. Chem,32, 1333-1340, 1970.
- [31] I. Kojima, M. Yoshida; M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 32, 987 1970.
- [32] I. Komasaawa, T. Otake, A. Yamada, Journal of Chemical Engineering of Japan, 13 (2), 130-136, 1980.
- [33] I. Komasaawa, T. Otake, I. Hattori, J. Chem. Eng. Japan, 5, 384-388, 1983.
- [34] I. Komasaawa, T. Otaka, Y. Higaki, J. Inorg. Nucl. Chem, 43, 3351-3356, 1981.
- [35] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [36] J.S. Preston, A.C. du Preez, Hydrometallurgy, 58, 239–250, 2000.
- [37] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 9, 115-133, 1982.
- [38] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 14, 171-188, 1985.
- [39] K. Inoue, Y. Baba, T. Oka, M. Takagi, K. Dohtsu, Solvent Extraction and Ion Exchange, 4(2), 237-254, 1986.
- [40] K. Kimura, Bulletin of The Chemical Society of Japan, 33(8), 1038-1046, 1960.
- [41] K. Tait Brian, Hydrometallurgy, 32, 365-372, 1993.
- [42] K. Tait Brian, Solvent Extraction and Ion Exchange, 5, 799-809, 1992.
- [43] L.D. Redden, R.D. Groves, Separation Science and Technology, 3, 201-225, 1993.
- [44] M.A. Bayyari, M.K. Nazal, F.I. Khalili, Arabian Journal of Chemistry, 3, 115-119, 2010.
- [45] M.A. Didi, A. Elias, L. Meddour, M. Attou. A. Azzouz, «Science et technologie des agents extractants organophosphorés», Office des Publication Universités, Alger 35-55, 2004.
- [46] M.C. Ogwuegbu, N.C. Oforka, Hydrometallurgy, 34, 359-367, 1994.
- [47] M. J. Jaycock, A.D. Jones, C. Robinson, J. Inorg. Nucl. Chem, 36, 887-898, 1974.
- [48] M. Kunzmann, Z. Kolarik, Solvent Extraction and Ion Exchange, 10(1), 35-49, 1992.
- [49] M. Kyrs, Radiochim. Acta, 2, 202, 1964.
- [50] M. Nishida, A. Ayame, M. Murozumi, H. Watanabe, K. Haraguchi, Proc. Symp. on

- Solvent Extraction, Hamamatsu, Japan, 25, 1986.
- [51] M. Tanaka, N. Nakasuka, H. Yamada, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 32, 2759-2766, 1970.
- [52] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Goto, *Solvent Extraction Chemistry*, D. Dyrssen, 154, North-Holland, Amsterdam, 1967.
- [53] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Sasane, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 31, 2591-2597, 1969.
- [54] M. Tanaka, T. Niinomi, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 27, 431-437, 1965.
- [55] N. Irving, D.N. Edinhton, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 15, 158-170, 1960.
- [56] N. Kodana, H. Yamada, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 38, 2063, 1976.
- [57] N. Nakasuka, K. Hirose, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 35, 265-269, 1973.
- [58] N. Nakasuka, M. Nakai, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 32, 3667, 1970.
- [59] N. Nakasuka, Y. Mitsuoka, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 36, 431-438, 1974.
- [60] N. Nakasuka, T. Ito, M. Tanaka, *Chem. Lett*, 553, 1973.
- [61] R.K. Biswas, M.A. Habib, M.N. Islam, *Ind. Eng. Chem. Res*, 38, 155-160, 2000.
- [62] R. Pietsch, *H. Anal. Chim. Acta*, 53, 287, 1971.
- [63] R.M. Diaz, A.M. Fernández, J. X. iberta, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 36, 273-280, 1986.
- [64] R. Pietsch, *H. sinic, Anal. Chim. Acta*, 49, 51, 1970.
- [65] R. Pietsch, *H. sinic, Mikrochim. Acta*, 1968, 1287, 1968. [76]
- [66] S. Acharya, A. Nayak, *Hydrometallurgy*, 19, 309-320, 1988.
- [67] S. Kopach, Y. Shantulya, Y. Kalem'kevich, T. Pardelya, *Zh. Neorg. Khim*, 26, 1625, 1981.
- [68] T. Sato, K. Sato, M. Ito, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, 665-670, 1996.
- [69] T. Sato, T. Nakamura, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 34, 3721-3730, 1972
- [70] T.V. Healy, *Gmelin handbuch*, band 21 Teil D2 n°21, Springer Verlag Berlin, p.360, 1975.
- [71] W. Mickler, A. Reich, E. Uhleman, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, 415-420, 1996.
- [72] Y. Marcus, A.S. Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
- [73] Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [74] D. Barkat, M. Kameche, A. Tayeb, T. Ben Abdellah, Z. Derriche, *Physics and Chemistry of Liquids*, 42(1), 53-61, 2004.
- [75] Y. Chengye, X. Qingren, Y. Shengang, L. Haiyan, S. Dingzhang, J. Yatong, F.

- Hanzhen, W. Fubing, C. Wuhua, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 3, 393-416, 1988.
- [76] N. Nakasuka, A. Onishi, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 1598, 1978.
- [77] H. Yamada, H. Hayashi, Y. Fujii, M. Mizuta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 789-794, 1986.
- S. Przeszlakowski, H. Wydra, *Hydrometallurgy*, 8, 49-64, 1982.
- [78] P.W. West, T.G. Lyons, J.K. Carlton *Anal. Chim. Acta*, 6, 400-405, 1952
- [79] A. Aidi, D. Barkat, *Journal of Coordination Chemistry*, 63, 4136-4144, 2010.
- [80] H. Yamada, M. Tanaka, *Advances Inorganic Chemistry and Radiochemistry* 29, 143-168, 1985.
- [81] F. Adjel, D. Barkat, *Journal of Coordination Chemistry*, 64, 574-582, 2011.
- [82] D. Barkat, M. Omari, *Asian journal of chemistry*, 1, 202-208, 2005.
- [83] D. Barkat, M. Kameche, *Physics and Chemistry of Liquids*, 3, 289-293, 2007.
- [84] 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, 228-230, 1988.
- [85] Y. Boukraa, D. Barkat, T. Ben abdellah, A. Tayeb, M. Kameche, *Physics and Chemistry of Liquids*, 6, 693-700, 2006.
- [86] S. Przeszlakowski, H. Wydra, *Hydrometallurgy*, 8, 49-64, 1982.