

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA



FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Mémoire de Fin d'Etude en Vue de l'Obtention du Diplôme de Master

SPECIALITE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

THEME

***Effet du diluant sur l'extraction du
Nickel(II) en milieu nitrate par l'acide
caprique***

Présenté par :

ABBASSI Sara

Président : M^{eme} ALMI Sana

Examineur : M^{eme} GHEBGOUB Fatima

Encadreur : M^{eme} RAHALI Hanane

Promotion juin 2015

Dédicace :

Avant tout je remercie **ALLAH** qui m'aide à finir ce travail

Je dédie ce modeste travaille :

- A l'homme toujours vivant dans mon cœur, **mon père** pour sa présence à coté de moi dans les moments difficiles que bénissent mes parents.
- A l'être la plus chère au monde **ma mère** qui m'a soutenu et m'a encouragé et tout ce qu'elle a consenti pour moi, toujours soucieux de ma réussite.
- A mes sœurs
- A toute ma famille
- A tout mes amies
- A tous la promotion de Génie des procédés 2015.

Remerciements

Je tiens à remercier vivement et très fort **M^{eme} RAHALI Hanane**, pour son encadrement sa patience, et pour sa aide, pour ses conseils judicieux et ses orientations Je le remercie infiniment pour sa oreil critique m'a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité de différentes sections.

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

Je n'oublierais pas de remercier tous les nos enseignants et les responsables du département de Génie des procédés, pour les efforts qu'ils ont fournis durant notre cursus afin de nous amener jusqu'au bout de la formation.

Liste des figures :

Figures	Titre	Page
Les figures du Chapitre I		
Figure I-1	Structure dimérique des acides carboxyliques(RCO ₂ H) dans les solvants non polaires	5
Les figures du Chapitre II		
Figure II-1	extraction de nickel(II) en milieu Nitrate 0 ,33M par l'acide caprique dans le chloroforme à T=25°C.	20
Figure II-2	extraction de nickel(II) en milieu Nitrate 0 ,33M par l'acide caprique dans le chloroforme à pH constant	21
Figure II-3	extraction de nickel(II) en milieu Nitrate 0 ,33M par l'acide caprique dans le Dichlorométhane à T=25°C	22
Figure II-4	extraction de nickel(II) en milieu Nitrate 0 ,33M par l'acide caprique dans le dichlorométhane à pH constant	23
Figure II-5	extraction de nickel(II) en milieu Nitrate 0 ,33M par l'acide caprique dans le cyclohexane à T=25°C	24
Figure II-6	extraction de nickel (II) en milieu Nitrate 0 ,33M par l'acide caprique dans le cyclohexane à pH constant	25

Liste des tableaux :

tableaux	Titre	Page
Les Tableaux du Chapitre I		
Tableau I.1	Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide	9
Tableau I.2	Extraction de métaux de transition par l'acide caprique	14
Les Tableaux du Chapitre II		
Tableau II. 1	Informations générales (du Nickel)	15
Tableau II. 2	Propriétés atomiques (du Nickel)	15
Tableau II. 3	Propriétés physiques (du Nickel)	15
Tableau II. 4	Divers (du Nickel)	16
Tableau II. 5	Propriétés physico _ chimiques d'acide caprique	17
Tableau II.2	valeur de $\log K_{ex}$ d'extraction du Nickel (II) par l'acide caprique en milieu Nitrate 0.33M à 25°C.	26

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
❖ Chapitre I : I rappels bibliographiques sur l'extraction liquide- liquide des métaux.	
I-1 - Introduction	2
I-2-Principe de base de l'extraction liquide - liquide.....	2
I-3-Paramètre de l'extraction.....	3
I-3-1- Expression du partage.....	3
I-3-2- Facteur de séparation	4
I- 3-3-Efficacité d'une l'extraction.....	4
I-3-4- Constante de dimérisation	5
I-4-Types de l'extraction.....	6
I-4-1-Extraction par solvatation	6
I-4-2-Extraction par échange de cationique.....	6
I-4 -3-Extraction par chélatation	6
I-4-4- Extraction par échange d'anion.....	7
I-5-Les diluants et leur rôle.....	7
I-6-Classification des solvants selon leur composition	10
I-6-1- Les solvants inorganiques	10
I-6-2-Les solvants organiques	10
a- Les solvants oxygénés.....	10
b- Les solvants halogénés.....	10
c - Les solvants hydrocarbure.....	10

I-7-Les grandes classes d'agents extractants.....	10
I-7-1-Les extractants acides.....	10
I-7-2-Les extractants basiques.....	11
I-7-3-Les extractants par solvation.....	11
I-7-4-Les extractants par chélation.....	11
I-8-Effet de la force ionique	11
I-9-Avantages et des avantages de l'extraction liquide - liquide.....	11
I-9-1-Les avantages de l'extraction liquide-liquide	11
I-9-2-Désavantages des extractions liquides –liquide.....	12
I-10-Applications de l'extraction dan l'industrie.....	12
I-10-1-Applications en chimie minérale.....	12
I-10-2-Applications en chimie organique	12
I-11-Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide - liquide des métaux par l'acide caprique.....	13
 ❖ Chapitre II : Etude l'effet du diluant du Ni(II) en milieu nitrate par l'acide caprique. 	
II-1- Partie expérimentale.....	15
II-1-1- Les caractéristiques du Nickel.....	15
II-1-2-Caractéristique de l'acide caprique.....	16
II-1-3-Les produits utilisent	17
II-1-4-Préparation de solution.....	17
II-1-4-1- Préparation d'une solution 400 ppm de Nitrate de Nickel ($N_2NiO_6 \cdot 6H_2O$)	17
II-1-4-2-préparation de la solution organique.....	18
II-1-5-Extraction et procédure analytique	18

II-2-Résultats et discussion	19
II-2-1-Extraction du Nickel(II) par l'acide caprique dans le chloroforme.....	19
II-2-1-1-Effet du pH	19
II-2-1-2 -Effet de la concentration de l'extractant	20
II-2-2-Extraction du Nickel(II) par l'acide caprique dans le dichlorométhane.....	21
II-2-2-1-Effet du pH	21
II-2-2-2-Effet de la concentration de l'extractant.....	22
II-2-3-Extraction du Nickel(II) par l'acide caprique dans le Cyclohexane.....	23
II-2-3-1-Effet du pH	23
II-2-3-2-Effet de la concentration de l'extractant.....	24
II-3-3-3-Effet du diluant	25
Conclusion générale.....	27
Références bibliographiques.....	28

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. Dans l'industrie, elle concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation qui demeure la plus fortement utilisée, recouvrant ainsi un champ d'applications industrielles et analytiques très importants telles que ; le nucléaire (purification de l'uranium), la pétrochimie (séparation d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques), ou encore à la détoxification des effluents industriels pollués pour la protection de l'environnement (recyclage de métaux tels que le chrome à partir de déchets).

Dans ce travail à l'étude l'effet du diluant sur l'extraction de Nickel(II) en milieu nitrate avec l'acide caprique.

L'objectif de ce thème l'étude de l'effet du diluant nom polaire sur l'extraction liquide-liquide du Nickel en milieu nitrate par l'acide caprique.

Le travail a réalisé par l'introduction et la conclusion générale se divise en deux chapitres dont le premier chapitre, concerne les rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du nickel en milieu nitrate avec l'acide caprique dans chloroforme, dichlorométhane et cyclohexane.

Chapitre I:

Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide- liquide des métaux

I-1-Introduction :

L'extraction liquide-liquide, encore appelée extraction par solvant, consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles, l'une étant en général une solution aqueuse et l'autre une solution organique contenant un ou plusieurs extractant (E) et un diluant organique. Chaque soluté M à extraire se partage entre les deux phases.

On peut favoriser le passage d'un soluté d'une phase à une autre, par exemple de la phase aqueuse à la phase organique, en ajustant la composition de l'une ou l'autre des Solutions, permettant ainsi la mise en œuvre de réactions acide-base, par la formation de complexes ou de paires d'ions.

Le soluté peut ensuite être de nouveau extrait par une solution aqueuse de composition différente. Si l'on favorise le passage du soluté de la phase aqueuse à la phase organique, on dit que l'on réalise une "extraction". Dans le cas inverse, le passage du soluté de la phase organique à la phase aqueuse, on parle de "des extraction".

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-2-Principe de base de l'extraction liquide – liquide :

Le principe de l'extraction liquide-liquide, est fondé sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles.

Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue. A l'équilibre les potentiels chimiques du soluté M sont égaux dans les deux phases. on peut donc écrire [1-2]

$$\mu_{\text{aqu}} = \mu_{\text{org}}$$

μ : Potentiel chimique

org : Désigne les espèces chimiques dans la phase organique.

aqu : Désigne les espèces chimiques dans la phase aqueuse

$$\mu_{\text{aqu}} = \mu_{\text{aqu}} + RT \ln a_{\text{aqu}} \tag{I.1}$$

$$\mu_{\text{org}} = \mu_{\text{org}} + RT \ln a_{\text{org}}$$

$$\frac{\alpha_{\text{org}}}{\alpha_{\text{aqu}}} = \exp \left[\frac{\Delta\mu^\circ}{RT} \right] = P$$

α : activité chimique de M

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

T : Température en °C

R : Constante des gaz parfaits

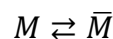
P: Constante de partition.

I-3-Paramètres de l'extraction :

I-3-1-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 d'équilibre thermodynamique K:

$$K = \frac{a}{a} \quad (I.2)$$

Avec : a_M et $a_{\bar{M}}$ respectivement les activités de M dans les phases aqueuse et organique.

On définit les activités dans l'échelle des molarités.

L'expression de l'activité de M devient alors :

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

Avec :

γ_M : coefficient d'activité de M.

[M] : concentration molaire de M.

c_0 : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L⁻¹.

L'expression (I.2) devient alors:

$$K = \frac{[\bar{M}]\gamma_{\bar{M}}}{[M]\gamma_M} \quad (I.3)$$

Trois cas peuvent se présenter:

1. Les solutions sont très diluées -concentrations très inférieures à 1 mol.L⁻¹, on peut alors supposer que les activités sont égales aux concentrations. En effet, les coefficients d'activité tendent alors vers la valeur 1. La constante d'équilibre s'écrit.

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

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

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]} \cdot cte$$

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

$$K' = \frac{[M_{org}]}{[M]}$$

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

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.

Si l'espèce métallique M n'est pas sous la même forme chimique dans les deux phases, un nouveau paramètre D est alors défini comme étant le coefficient de distribution, son expression est la suivante:

$$D = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (I.4)$$

$[M_{org}]$: Concentration totale de l'espèce dans la phase organique.

$[M]$: concentration totale de l'espèce 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 ($D \gg 1$) [3].

I-3-2-Facteur de séparation :

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

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

D_M : coefficient de distribution de l'espèce M .

D_N : coefficient de distribution de l'espèce N .

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité. [1]

I-3-3-Efficacité d'une extraction :

L'extraction liquide - liquide peut être exprimée par son efficacité ou le taux de métalextrait.

$$E\% = 100 \frac{C_M V_M}{C_M V_M + C_N V_N} = 100 \frac{D}{D + (V_M/V_N)}$$

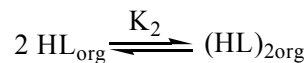
L'efficacité E met en évidence le rapport des phases organique et aqueuse.

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_M=V_M$)

$$E\% = 100 \frac{D}{D+1}$$

I-3-4- Constante de dimérisation :

Certaines molécules extractantes peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre [4] :



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

$$K_2 = \frac{[(\text{HL})_{2\text{org}}]}{[(\text{HL})_{\text{org}}]^2} \quad (\text{I.6})$$

Les acides carboxyliques (RCO_2H), peuvent subir une dimérisation par formation de liaisons hydrogène.

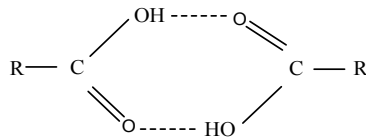


Figure I.1 : Structure dimérique des acides carboxyliques (RCO_2H) dans les solvants non polaires.

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

$$d = ([\text{HL}_{\text{org}}] + [(\text{HL})_{2\text{org}}]) / [\text{HL}] \quad (\text{I.7})$$

Ou :

$$d = \frac{[\text{HL}_{\text{org}}] + 2[(\text{HL})_{2\text{org}}]}{[\text{HL}]} \quad (\text{I.8})$$

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

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

Avec :
$$K_d = \frac{[HL_{org}]}{[HL]} \quad (I.9)$$

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

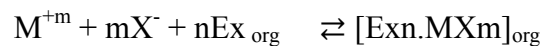
I-4-Type de L'extraction :

Le mode d'action d'un extractant dépend de ces propriétés chimiques et des interactions avec le métal à extraire. Il existe quatre modes d'extraction: [5,6]:

I-4-1- Extraction par solvatation :

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

Les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés. Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante :



Où Ex: le composé organique extractant.

M^{+m} : l'ion métallique à extraire.

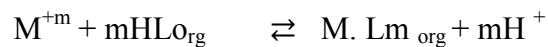
X^- : l'anion qui lui est associé.

Le coefficient stoechiométrique 'n' peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction.

I-4-2- Extraction par échange cationique :

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse.

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

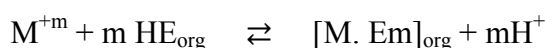


Et le coefficient de distribution s'écrit :

$$\log D = \log K + m \log HL + m pH$$

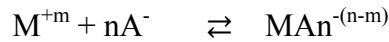
I-4-3- Extraction par chélation :

Dans ce système, l'extraction fonctionne à la fois comme échangeur de cation et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'équilibre est décrit comme suit :



I-4-4- Extraction par échange d'anion :

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



Avec : $n > m$

Ce mode d'extraction intervient avec les extractants basiques, telles que les amines et les sels d'ammonium.

I-5-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 [8,9]

	<u>Masse volumique</u> (g.cm⁻¹)	<u>Constante diélectrique</u> ε	<u>Solubilité dans l'eau</u> (g/l d'eau)
Hydrocarbures :			
n-hexane	0.66	1.9	0.15
n-heptane	0.68	1.9	0.05
Cyclohexane	0.78	2.0	0.1
Benzène	0.89	2.3	1.8
Toluène	0.86	2.4	0.5
Mésitylène	0.86	2.0	<0.1
Hydrocarbures substitués :			
Dichlorométhane	1.33	9.1	20
Chloroforme	1.50	4.8	10
Tétrachlorure de carbone	1.60	2.2	0.8
Dichloroéthane 1,2	1.26	10.4	9
Nétraméthane	1.14	36	10
Nétrobenzène	1.204	34.78	
m-dichlorobenzène	1.28	5.0	0.1

Alcools :			
Hexanol-1	0.82	13.3	7
Octanol-1	0.82	10.34	
Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
2-Ethyl-1-hexanol		4.4	
Ethers :			
Diéthylique	0.72	4.2	75
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.7
di(2-chloroethyl) éther		21.2	
Cétones :			
Diéthylcétone	0.81	17	47
Méthylisobutylcétone	0.8	13.11	16
Méthyléthylcétone	0.805	18.11	
Cyclohexanone	0.95	18.5	50
Esters :			
Acétate d'éthyle	0.9	6.02	86
Butyl acetate	0.876	5.01	
Tributyl phosphate(TBP)	0.97	8.91	6

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

I -6- Classification des solvants selon leur composition : [7]**I-6-1- Les solvants inorganiques :**

Ce sont des solvants ne contenant pas de carbone .L'eau, les solutions aqueuses contenant des additives (tensioactifs solution tampon ...) et l'acide sulfurique concentré sont les solvants inorganiques les plus connus.

I-6-2-les solvants organiques :

Ce sont des solvants contenant du carbone .Ils sont classés en trois familles :

a) Les solvants oxygénés :

- Les alcools : éthanol, méthanol
- Les cétones : acétone
- Les acides : acide, acétique
- Les esters : acétate d'éthyle
- Les éthers : éther mais aussi les éthers de glycol

b) Les solvants halogénés :

Les hydrocarbureshalogénés (fluorés, chlorés, bromés ou iodés) : perchloroéthylène, trichloréthylène, dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorométhane (nocifs pour la couche d'ozone).

c) Les solvants hydrocarbure :

- Les hydrocarbures aliphatiques : alcanes, méthanol
- Les hydrocarbures aromatiques : benzène (on utilise plutôt le toluène à la place aujourd'hui), toluène, xylène.

I-7-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 [10-11]:

I-7-1-Les extractants acides :

- Les acides mono- et dialkylphosphoriques, tels que les acides mono- et di-(2-éthylhexyl) Phosphoriques et l'acide di (p-octylphényl) phosphorique.
- Les acides phosphoriques, comme par exemple l'acide mono (2-éthylhexyl) phosphorique.

-Les acides phosphoriques, comme l'acide di(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique et l'acide di(2-éthylhexyl) phosphinique.

I-7-2-Les extractants basiques:

Les amines primaires, secondaires et tertiaires et les sels d'ammonium quaternaires, tels que: la di(tridécyl)amine, la di(isotridécyl)amine, la tri(octyl)amine, la tri(isooctyl)amine et le chlorure de tri(octylméthyl)ammonium.

I-7-3-Les extractants par solvation:

- ✓ Les trialkylphosphates, comme le tri (n-butyl) phosphate.
- ✓ Les dialkylalkylphosphonates, tel que le di-n-butylbutylphosphonate.
- ✓ Les oxydes de tri-alkylphosphines comme exemple l'oxyde de tri-octy phosphine.

I-7-4-Les extractants par chélation: les oximes, les acylpyrazolones et les hydroxy bases de Schiff.

I-8-Effet de la force ionique :

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

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{I.10})$$

μ : étant la force ionique du milieu aqueux.

z_i : est le nombre de charge de l'espèce i.

c_i : sa concentration molaire.

I -9-Avantages et des avantages de l'extraction liquide - liquide : [12]

I -9-1-Les avantages de l'extraction liquide-liquide :

Grande capacité de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple : séparation paraffiniques /aromatique dans l'industrie pétrolière.

Sélectivité, en particulier quand d'autre procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie) ; par exemple, cas de production de pyridine anhydre.

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

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

I-9-2-Désavantages des extractions liquide-liquide :

- nécessité grands volumes de solvants
- le solvant doit être miscible avec l'eau difficile à automatiser

I-10-Applications de l'extraction sur l'industrie: [13]

Bon nombre d'applications industrielles en chimie minérale et en chimie organique sont décrites en détail dans de nombreux ouvrages généraux.

I-10 -1-Applications en chimie minérale :

L'essor industriel des procédés d'extraction par solvant en chimie minérale a pour origine le besoin de l'industrie nucléaire en sels de grande pureté. La première unité américaine de raffinage de l'uranium, en 1942, a utilisé l'éther éthylique, remplacé ensuite par la méthylisobutylcétone (MIBK) et enfin par le TBP. D'autres installations ont réalisé la séparation et la purification du plutonium à partir des combustibles irradiés (procédé purex) et préparation de matériaux annexes (séparation zirconium _ Hafnium et niobium _ tantale).

En 1956, la première usine de concentration d'uranium, à partir de liqueurs sulfuriques de lixiviation des minerais, a été mise en service. Une vingtaine d'usines construites entre 1956 et 1960 ont mis en œuvre les nouveaux complexants (alkylphosphates et amines) étudiés pour l'industrie nucléaire : procédés Amex, Dapex, Bufflex et Purlex.

I-10-2-Applications en chimie organique :

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

_ Séparation des hydrocarbures aromatiques aliphatiques

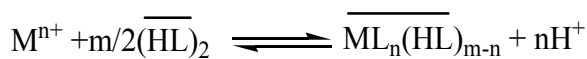
- _ Raffinage des huiles de graissage ;
- _ Séparation de l'acide acétique des acides obtenus par oxydation catalytique de coupes pétrolières ;
- _ Séparation des isomères du xylène ;
- _ Récupération des antibiotiques dans les liqueurs de fermentation ;
- _ Production de vitamines ou d'alcaloïdes ;
- _ Traitement d'effluents : récupération de phénol ou de colorants azoïques par exemple.

I-11-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), nickel(II) et tous les métaux de transition qui lui sont plus ou moins proches par l'acide caprique.

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 [14] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique, 2-bromodécanoïque, naphténiqque 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. [10,15] confirment ce mécanisme d'extraction. Les deux ions métalliques de Cobalt et Nickel ont une similitude d'extraction par les acides carboxyliques. 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 l'octanol, un monomère, MA_2 , est extraite comme à été présente donne le tableau (I.2). L'espèce monomérique extraite est $CoA_2(HA)_2$ et $CoA(OH)(HA)_2 \cdot H_2O$ [17].

Tableau(I.2): Extraction de métaux de transition par l'acide caprique

Solvant	spèce Extraite	logK _{ex}	Référence
Heptane	CoA ₂ (HA) ₂	-11.26	[16]
	CoA(HA)(HA) ₂ .H ₂ O		
Benzène	CoA ₂ (HA) ₄	-11.2	[17]
	Co ₂ A ₄ (HA) ₄	-19.7	
	CoA ₂ (HA) ₄	-11.21	[18]
	Co ₂ A ₄ (HA) ₄	19.28	
	NiA ₂ (HA) ₄	-11.27	
	Ni ₂ A ₄ (HA) ₄	-19.17	
	NiA ₂ (HA) ₄	-11.34	[19]
	Ni ₂ A ₄ (HA) ₄	-19.15	
	CoA ₂ (HA) ₄	-11.26	

Chapitre II:

**Etude l'effet du diluant du Ni (II) en milieu
nitrate par l'acide caprique**

Dans chapitre en étudier l'effet de diluant sur l'extraction liquide-liquide de Nickel(II) en milieu nitrate par l'acide caprique. Ce chapitre concerne l'effet du pH et l'effet de concentration de chaque diluant.

II-1-Partie expérimentale

II-1-1-Les caractéristiques du nickel :

Tableau (II. 1) Informations générales :

Nom, symbole, numéro	Nickel, Ni, 28
Série chimique	métaux de transition
Groupe, période, bloc	10, 4, d
Masse volumique	8,902 g·cm ⁻³ (25 °C)
Dureté	4
Couleur	Blanc argenté, reflet gris

Tableau (II. 2) Propriétés atomiques :

Masse atomique	58,6934 ± 0,0002 u
Rayon atomique (calc)	135 pm (149 pm)
Rayon de covalence	124 ± 4 pm
Rayon de van der Waals	163 pm
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 16, 2
État(s) d'oxydation	2, 3
Oxyde	faiblement basique
Structure cristalline	Cubique à faces centrées

Tableau (II. 3) Propriétés physiques :

	solide (ferromagnétique)
Point de fusion	1 455 °C
Point d'ébullition	2 913 °C

Énergie de fusion	17,47 kJ·mol ⁻¹
Énergie de vaporisation	370,4 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	6,59×10 ⁻⁶ m ³ ·mol ⁻¹
Pression de vapeur	237 Pa à 1 452,85 °C

Tableau (II. 4) Divers :

Électronégativité (Pauling)	1,91
Chaleur massique	440 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹ à 20 °C
Conductivité électrique	14,3×10 ⁶ S·m ⁻¹
Conductivité thermique	90,7 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Solubilité	sol. dans HNO ₃ , HCl + ions Pt(IV), HCl + H ₂ O ₂

II-1-2- Caractéristiques de l'acide caprique :

L'acide décanoïque (déca=10 atomes de carbone) ou acide caprique est un acide carboxylique. Sa formule est CH₃(CH₂)₈COOH. Les sels sont appelés décanoates.

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

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

Tableau (II. 5) Propriétés physico _ chimiques d'acide caprique :

Propriétés	Valeur
Poids moléculaire g /mol	172.27
Solubilité d'acide caprique dans l'eau	No miscible
Masse Volumique (g/cm ²) à 25(°C) Kg.l ⁻¹	0.886
Point de fusion (°C)	31- 33
Point d'inflammation (°C)	147
Point d'ébullition (°C)	269
Pression de vapeur (mmHg) à 160°C	15
Point d'éclair (°C)	112

II-1-3-Les produits utilisés :

Chloroforme (CHCl₃) :Mr =119.4g /mol .

Dichlorométhane (CH₂Cl₂) :Mr =85g/mol .

Cyclohexane (C₆H₁₂) :Mr =84.16 g/mol .

Nitrate de Nickel (N₂NiO₆,6H₂O) : Mr = 290.7 g/mol.

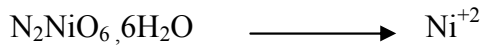
Acide caprique (CH₃(CH₂)₈COOH) :Mr =172.27 g /mol.

Hydroxyl de sodium (NaOH) :Mr =40 g/mol. [NaOH] = 0.2M

II-1-4-Préparation de solution :**II-1-4-1-Préparation d'une solution 400 ppm de Nitrate de Nickel (N₂NiO₆,6H₂O) :**

Calcule de la masse nécessaire de Nitrate de Nickel :

$$\left. \begin{array}{l} 1000 \text{ ppm} \rightarrow 1 \text{ g/l} \\ 400 \text{ ppm} \rightarrow x_m \end{array} \right\} \rightarrow x_m = \frac{(1 \times 400)}{1000} = 0.4 \text{ g/l de Ni}$$



$$M=290.7 \longrightarrow 58.70$$

$$m (\text{N}_2\text{NiO}_6, 6\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow 0.4$$

$$m (\text{N}_2\text{NiO}_6, 6\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.4 \times 290.7}{5.87}$$

$$m (\text{N}_2\text{NiO}_6, 6\text{H}_2\text{O}) = 1.981 \text{ g/l}$$

La masse de (N₂NiO₆,6H₂O) dans 500 ml est :

$$m (\text{N}_2\text{NiO}_6, 6\text{H}_2\text{O}) = (1.981 \times 0.5) = 0.99 \text{ g}$$

II-1-4-2-préparation de la solution organique :

$$m = C \times V \times M$$

$$V=0.05 \text{ L} \quad \text{et} \quad M=172.27 \text{ g}$$

C (mol/L)	0.02	0.04	0.08
m_{AC} (g)	0.17	0.34	0.69

II-1-5-Extraction et procédure analytique :

Dans une cellule thermorégulée à 25°C, 35 ml de phase aqueuse contenant 400 ppm du Nickel de force ionique $\mu=1$ sont agités avec 35 ml de solvant organique contenant 0.02, 0.04 et 0.08 M de la solution organique.

L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique. La variation du PH de la phase aqueuse est ajustée par l'ajoute d'une petite quantité de soude (2×10^{-1} M).

Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint on fait prélèvement de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du Nickel au pH considéré.

II-2-Résultats et discussion :

L'étude de l'extraction du nickel(II) (Ni^{+2}) à partir d'un milieu Nitrate par l'acide caprique dans les solvants non polaire est décrite par l'équilibre :



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

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{NiLn}(\text{HL})_p]_{\text{org}} [\text{H}^+]^n}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}} [(\text{HL})_2]_{\text{org}}} \quad (\text{II.2})$$

Le coefficient de distribution du métal est défini par :

$$D = \frac{[\text{NiLn}(\text{HL})_p]_{\text{org}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}}} \quad (\text{II.3})$$

D'où l'expression logarithmique du coefficient de distribution est :

$$\log D = \log \frac{[\text{NiLn}(\text{HL})_p]_{\text{org}}}{[\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}}} = \log K_{\text{ex}} + \frac{n+p}{n} \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} + n\text{pH} \quad (\text{II.4})$$

$$\log K_{\text{ex}} = \log D - n\text{pH} - \frac{n+p}{2} \log [(\text{HL})_2]_{\text{org}} \quad (\text{II.5})$$

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

II-2-1-Extraction du Nickel(II) par l'acide caprique dans le chloroforme :**II-2-1-1-Effet du pH :**

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de nickel (II) par l'acide caprique dans le chloroforme en milieu Nitrate de force ionique $\mu=1$, a été réalisée par l'établissement du $\log D=f(\text{pH})$ à 25 °C, pour diverse concentration de l'extractant figure II-1.

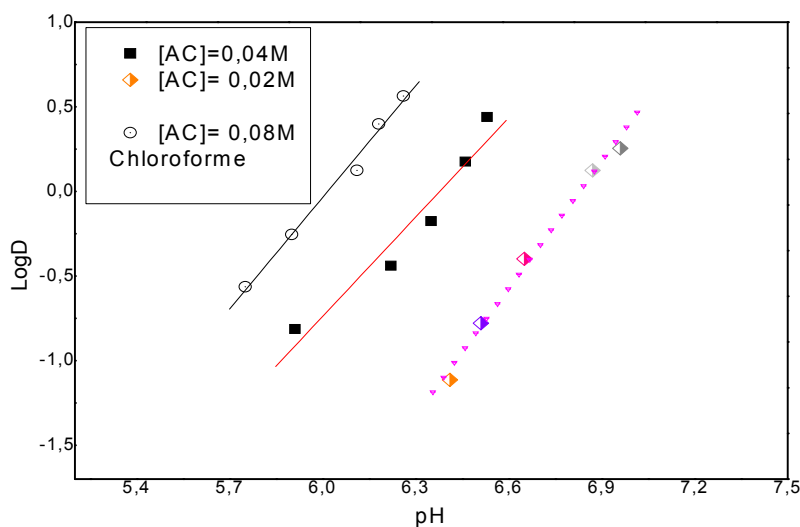
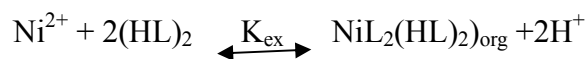


Figure II-1. extraction de nickel(II) en milieu Nitrate $\mu=1$ par l'acide caprique dans le chloroforme à $T=25^{\circ}\text{C}$

II-2-1-2 -Effet de la concentration de l'extractant :

Sur la figure nous représentons les variations de log D en fonction de log $[(\text{HL})_2]_{\text{org}}$ à $\text{pH}= 6.4$ et $\text{pH}=6.3$ et $\text{pH}= 6.2$ de l'extraction du nickel (II) en milieu Nitrate de force ionique unitaire par l'acide caprique dans le chloroforme.

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



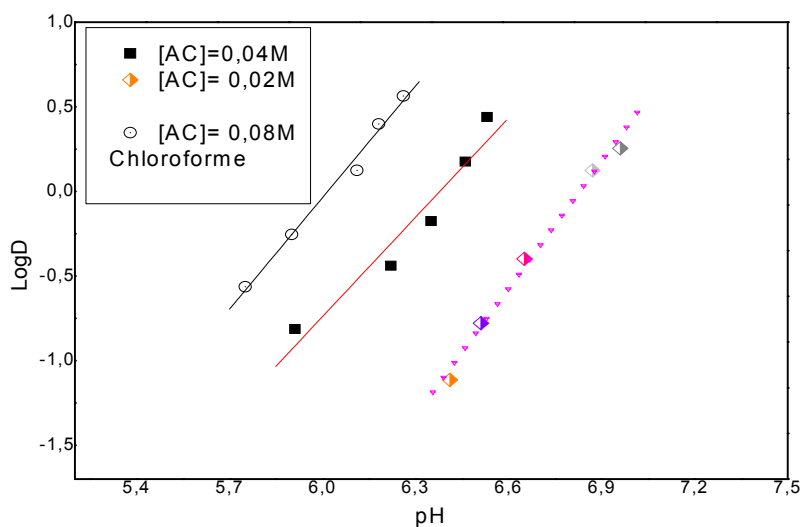


Figure II-2 .extraction de nickel(II) en milieu Nitrate $\mu=1$ par l'acide caprique dans le chloroforme à pH constant

II-2-2-Extraction du Nickel(II) par l'acide caprique dans le dichlorométhane

II-2-2-1-Effet du pH :

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de nickel (II) par l'acide caprique dans le dichlorométhane en milieu Nitrate de force ionique $\mu=1$, a été réalisée par l'établissement du $\log D=f(\text{pH})$ à 25°C, pour diverse concentration de l'extractant figure II- 3.

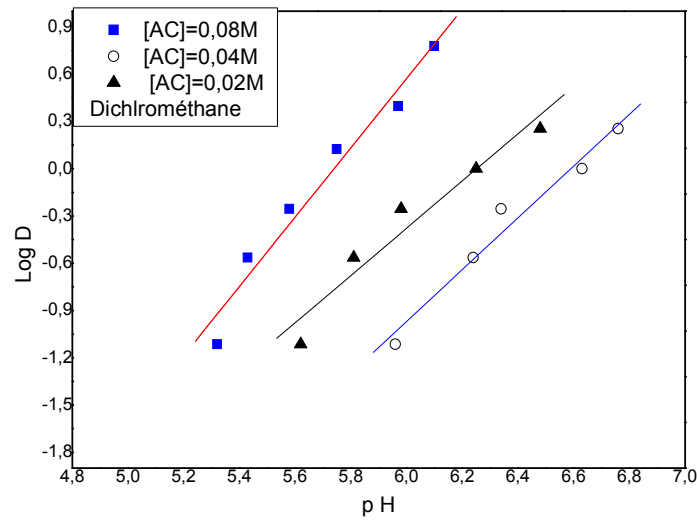
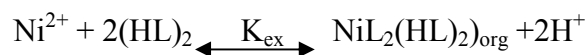


Figure II-3 .extraction de nickel(II) en milieu Nitrate $\mu=1$ par l'acide caprique dans le Dichlorométhane à $T=25^{\circ}\text{C}$

II-2-2-2-Effet de la concentration de l'extractant :

Sur la figure nous représentons les variations de Log D en fonction de $\log [(HL)_2]_{org}$ à $\text{pH}= 6.12$ et $\text{pH}=6$ et $\text{pH}= 5.86$ de l'extraction du nickel (II) en milieu Nitrate de force ionique unitaire par l'acide caprique dans le dichlorométhane.

Les courbes obtenues figure II-4.s'avèrent des droites de pente $\frac{n+p}{2} \approx 2$, $p=2$ ce qui confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :



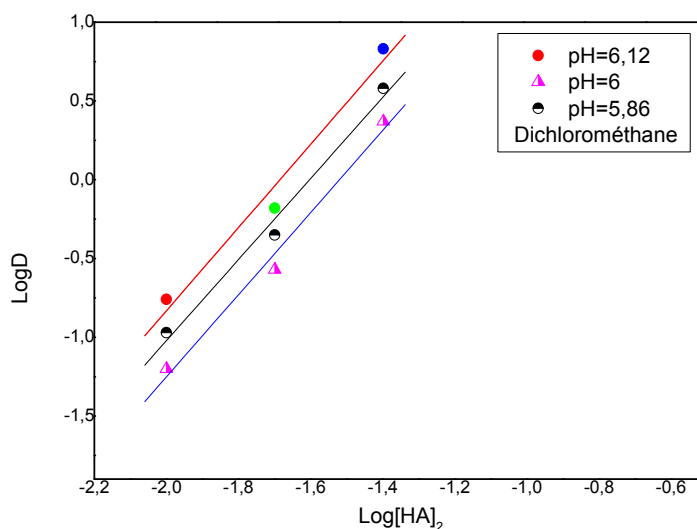


Figure II.4. extraction de nickel(II) en milieu Nitrate $\mu=1$ par l'acide caprique dans le dichlorométhane à pH constant

II-2-3-Extraction du Nickel(II) par l'acide caprique dans le Cyclohexane :

II-2-3-1-Effet du pH :

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de nickel (II) par l'acide caprique dans le chloroforme en milieu Nitrate de force ionique $\mu=1$, a été réalisée par l'établissement des $\log D=f(\text{pH})$ à 25°C, pour diverse concentration de l'extractant figure II- 5.

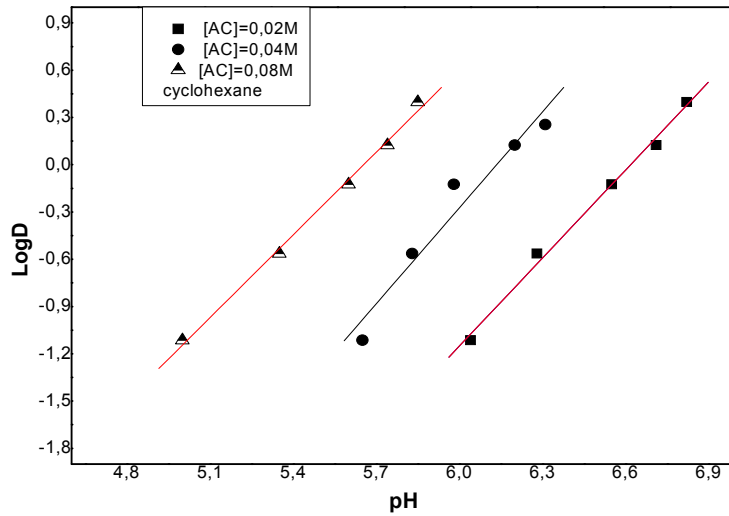
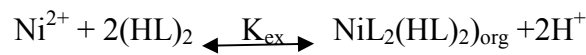


Figure II-5 .extraction de nickel(II) en milieu Nitrate $\mu=1$ par l'acide caprique dans le cyclohexane à T=25°C

II-2-3-2-Effet de la concentration de l'extractant :

Sur la figure nous représentons les variations de Log D en fonction de Log [(HL)₂]_{org} à pH= 5.8 et pH=6 et pH= 5.9 de l'extraction du nickel (II) en milieu Nitrate de force ionique unitaire par l'acide caprique dans le cyclohexane.

Les courbes obtenues figure II-6 .s'avèrent des droites de pente $\frac{n+p}{2} \approx 2$, p=2ce qui confirme la participation de deux molécules d'extractant dans la formation de l'espèce métallique extraite, conformément à l'équilibre :



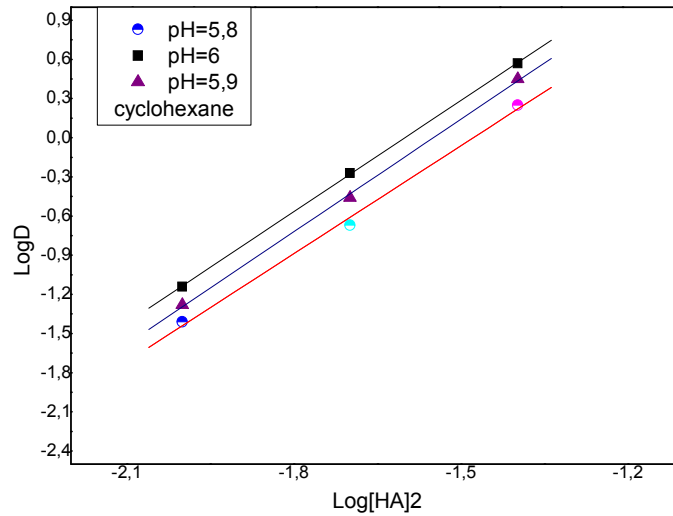


Figure II-6. extraction de nickel (II) en milieu Nitrate $\mu=1$ par l'acide caprique dans le cyclohexane à pH constant

On remarque que :

- l'extraction de nickel(II) augmente avec le pH.
- l'extraction de nickel(II) augmente avec la concentration de l'extractant.
- Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 indiquant l'échange de deux protons entre l'extractant et l'ion métallique Ni^{+2} c.-à-d. (n=2).

II-3-3-3- Effet du diluant :

L'effet du solvant sur l'extraction du nickel(II) par (HL) est étudié en utilisant : le chloroforme, dichlorométhane et le cyclohexane.

La constante d'extraction est établie en utilisant la relation suivant :

$$\log K_{ex} = \log D - 2 \text{ pH} - 2 \log [(HL)_2]$$

Les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction ($\log K_{ex}$) obtenues dans les différents solvants sont regroupées dans le tableau suivant :

Diluant	Cyclohexane	Chloroforme	Dichlorométhane
log K_{ex}	-8.22	-9.47	-8.97

Tableau (II.6): valeur de log K_{ex} d'extraction du Nickel (II) par l'acide caprique en milieu Nitrate $\mu=1$ à 25°C.

Nous constatons que l'effet du solvant sur l'extraction liquide-liquide du Nickel(II) a suite l'ordre suivant :

Cyclohexane > Dichlorométhane > Chloroforme

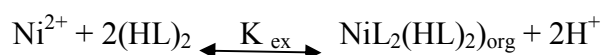
La meilleure extraction observée dans le Cyclohexane à la différence de distribution de l'extractant dans les trois solvants.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à étudier l'extraction liquide-liquide du Nickel(II) en milieu nitrate par l'acide caprique.

La stoechiométrie de complexe extraite a été déterminée par la méthode des pentes. Il s'agit des complexes organométalliques extraits dans la phase organique de type $NiL_2(HL)_2$ dans les solvants chloroforme, dichlorométhane et cyclohexane. L'équilibre de l'extraction peut être décrit comme suite :



Les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction ($\log K_{ex}$) obtenues dans les différents solvants ont été diminuées et suivent l'ordre :

Chloroforme $\log K_{ex} = -9.47$, Dichlorométhane $\log K_{ex} = -8.97$ et Cyclohexane $\log K_{ex} = -8.22$

Nous constatons que l'effet du solvant sur l'extraction liquide-liquide du Nickel(II) a suite l'ordre suivant :

Cyclohexane > Dichlorométhane > Chloroforme

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] D .Barkat,Thèse Doctorat d'état , U .S.T.M.B,Oran ,Algérie ,2001 .
- [2] A.B.Idrissi ,Thèse Doctorat en Sciences des Agroressources ,Université Toulouse, France,2006.
- [3] M.A. Buch, Thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris 6, 2001.
- [4] D. Dyrssen, Acta Chem. Scand, 11, 1771, 1957.
- [5] G. M. Ritcey and A. W. Ashbook, 'Solvent Extraction- Principales Applications to Process Metallurgy', part I; 19-97, (1984).
- [6] Y. Marcus et A. S. Kertes, 'Ion Echange and Solvent Extraction of Metals Complexes ', WilleyInter Science, New York (1969).
- [7] Lowery ,T .H.and Richardson ,K.S.,Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper 3rd. 1987
- [8] Y. Marcus, The Properties of Solvents, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [9] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [10] E. Jääskeläinen, E. Paatero, Hydrometallurgy, 55, 181-200, 2000.
- [11] H. Yamada, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem, 38, 1501-1504, 1976.
- [12] Tinoco,Sauer ,Wang &Puglisi,Physical Chemistry Prentice Hall2002
- [13] Gerard Cote physico_chimique des procédés J2760,F,S.
- [14] 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.
- [15] E. Jääskeläinen, E. Paatero, Proceeding of International Solvent Extraction Conference, 1, 421-426, 1996.
- [16] S. Kopach, Y. Shantulya, Y. Kalem'kevich, T. Pardelya, Zh. Neorg. Khim, 26, 1625, 1981.

[17] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Goto, Solvent Extraction Chemistry, D. Dyrssen, 154, North-Holland, Amsterdam, 1967.

[18] N. Nakasuka, T. Ito, M. Tanaka, Chem.Lett, 553, 1973.

[19] M. Tanaka, N. Nakasuka, S. Sasane, J. Inorg. Nucl. Chem, 31, 2591-2597, 1969.

Résumé :

Ce travail concerne l'étude de l'effet du diluant sur l'extraction liquide-liquide de Ni(II) en milieu nitrate avec l'acide caprique. Ce travail étudie l'effet du pH, de la concentration dans chaque diluant.

La stoechiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Il s'agit de complexes organométalliques extraits dans la phase organique de type $NiL_2(HL)_2$ dans les solvants chloroforme, dichlorométhane et cyclohexane.

Suivant la nature du diluant, l'extraction du Nickel(II) en milieu nitrate avec l'acide caprique a diminué dans l'ordre :

Cyclohexane > Dichlorométhane > Chloroforme

Mots clés : Extraction liquide-liquide, Nickel(II), acide caprique, effet du diluant.