

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

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



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

Mémoire présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Option : Génie de l'environnement

*Etude de la sélectivité d'extraction du cuivre(II)
et nickel(II) par l'acide caprique dissous dans un
solvant non polaire (chloroforme) et autre polaire
(1-octanol).*

Présentée par :
Souar Meriem

Devant le jury composé de :

Président : M^{eme} Aidi Amel.
Encadreur : M^{eme} Slimani Assia.
Examineur : M^{eme} Ghebghoub Fatima.

Promotion Juin 2017

Remerciements

Avant tout je tiens à remercier Allah qui nous a incité à acquérir le
Savoir et qui m'a aide à terminer mon travail.

En premier lieu nous désirons rendre hommage à qui assister
M^{eme} Slimani Assia dont la compétence, la patience et
L'honnêteté scientifique ont contribués à enrichir nos connaissances
durant la réalisation de cette étude.

Nous remercier vivement tous les membres du jury *M^{eme}* Aidi
Amel, *M^{eme}* Ghebgoub Fatima a notre travail.
Nous exprimons toute notre reconnaissance à nos professeurs pour les
aides considérables qu'ils ont offerts pour la réussite de notre
formation.

En fin un grand merci pour ceux qui nous ont encouragé à poursuivre
Et à aller jusqu'au bout.

DEDICACE

Je dédie ce travail à

La mémoire de mon très cher père

A ma très chère grand-mère

A ma très chère mère

A mes tontons et tantes

A mes amis

A toute ma famille.

Sommaire

SOMMAIRE

Chapitre I :

Titres	Page
Introduction général.....	1
I-1-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX.....	2
I-1-1-Introduction.....	2
I.1.2.Principe de base de l'extraction liquide – liquide.....	3
I.1.3. Paramètres de l'extraction liquide – liquide.....	4
<i>I.1.3.1.</i> Loi de distribution-constante de distribution.....	4
<i>I.1.3.2.</i> Efficacité de l'extraction (E_M) ou rendement de l'extraction.....	5
<i>I.1.3.3.</i> Facteur de séparation (α_{MN}).....	5
I.1.4. Classification des systèmes d'extraction (processus d'extraction)...	5
I.1.4.1. Extraction par solvatation.....	6
I.1.4.2. Extraction par échange de cations.....	6
I.1.4.3. Extraction par chélation.....	7
I.1.4.4. Extraction par échange d'anions	8
<i>I.1.5.</i> Synergisme et antagonisme.....	8
I.1.6. Les diluants et leur rôle.....	9
I.1.7. Quelques familles de l'extractants.....	11
I.2.1. Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acide caprique.....	12

SOMMAIRE

Chapitre II :

Titres	Page
II.1. CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE CAPRIQUE.....	15
II.1.1. Propriétés physiques.....	15
II.2. Extraction du cuivre(II) et du nickel(II) par l'acide caprique dissous dans le chloroforme.....	16
II.2.1. Partie Expérimentale.....	16
II.2.2. Extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dissous dans le chloroforme.....	17
II.2.2.1. résultats et discussion.....	17
II.2.3. Extraction du nickel(II) par l'acide caprique dessous dans le chloroforme...	20
II.2.3.1. Résultats et discussion.....	20
II.3. Extraction du cuivre(II) et du nickel(II) par l'acide caprique dissous dans le 1-octanol.....	23
II.3.1. Partie Expérimentale.....	23
II.3.2. Extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dans le 1-octanol.....	23
II.3.2.1. Résultats et discussion.....	23
II.3.3. Extraction du nickel(II) par l'acide caprique dans le1-octanol.....	26
II.3.3.1. Partie Expérimentale.....	26
II.4. ETUDE DE LA SELECTIVITE D'EXTRACTION DU COUPLE Cu(II) et Ni(II) DANS LE CHLOROFORME ET LE1-OCTANOL.....	28
II.4.1. Partie Expérimentale.....	29
II.4.2. Résultats et discussion.....	30
CONCLUSION GENERALE.....	34
REFERENCES BILIOGRAPHIQUES.....	35

Liste des figures

Liste des figures

Figures	Titres	Page
Figure I.1	Présentation d'une extraction liquide-liquide	3
Figure II.1	Formule semi-développée d'acide caprique .	15
Figure II.2	Effet du pH sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dessous dans le chloroforme.	19
Figure II.3	Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dessous dans le chloroforme.	20
Figure II.4	Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique dessous dans le chloroforme.	21
Figure II.5	Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction de nickel (II) par l'acide caprique dessous dans le chloroforme.	22
Figure II.6	Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dessous dans le 1-octanol.	24
Figure II.7	Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction de cuivre(II) Par l'acide caprique dessous dans le 1-octanol.	25
Figure II.8	Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique dessous dans le 1-octanol.	26
Figure II.9	Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction de nickel(II) Par l'acide caprique dessous dans le 1-octanol	27
Figure II.10	Etude de la sélectivité du mélange cuivre(II) et nickel(II) a 0.008M en acide caprique (a) dans le chloforme / (b) dans le	31

Liste des figures

1-octanol/ (c) comparaison entre les deux solvants.

- Figure II.11 Etude de la sélectivité du mélange cuivre(II) et nickel(II) a 32
0.16M en acide caprique(a) dans le chloforme / (b) dans le 1-
octanol/ (c) comparaison entre les deux solvants.
- Figure II.12 Etude de la sélectivité du mélange cuivre(II) et nickel(II) a 33
0.32M en acide caprique(a) dans le chloforme / (b) dans le 1-
octanol/ (c) comparaison entre les deux solvants.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

tableau	Titres	Page
Tableau I.1	Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide	10
Tableau II.2	Propriétés physico-chimiques d'acide caprique	16

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'extraction liquide-liquide constitue une des techniques les plus importantes et les plus utilisées permettant l'exploitation de minerais pauvres et la récupération d'éléments métalliques divers. Le nombre sans cesse grandissant d'ouvrages et de publications dont elle fait l'objet atteste de cela et met en relief l'ampleur de son efficacité et l'importance qu'elle revêt aussi bien dans les laboratoires de chimie analytique qu'au niveau industriel.

C'est une méthode simple, rapide, de mise en œuvre facile et s'appliquant à des très nombreuses substances. En outre ce procédé peut être utilisé tant pour l'isolement des quantités importantes de substance, que pour celui de traces infimes.

Le choix d'un solvant est l'un des sujets importants dans l'extraction par solvant. Le facteur le plus important dans le choix d'un solvant est l'extrahibilité des éléments concernés.

Outre l'introduction générale Ce mémoire est divisé en deux chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux généralités et au rappel bibliographique sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction du cuivre(II) et du nickel(II) par l'acide caprique dissous dans le chloroforme puis le 1-octanol en fonction des paramètres pH, concentration de l'extractant ensuite notre étude se porte sur l'extraction sélective du couple cuivre(II) et nickel(II) par l'acide caprique dissous dans le chloroforme suivie d'une extraction sélective du couple cuivre(II) et nickel(II) par l'acide caprique dissous dans le 1-octanol.

Nous terminons ce modeste mémoire par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

I.1. Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux

I.1.1. Introduction

L'extraction liquide-liquide consiste à mettre une phase liquide, contenant divers solutés à séparer, en présence d'une seconde phase liquide, immiscible à la première et capable d'extraire sélectivement certains solutés présents dans la première phase [1].

Dans la pratique, l'une des deux phases est souvent de nature aqueuse, tandis que l'autre est souvent constituée d'un diluant organique, non miscible à l'eau, contenant des agents d'extraction appropriés. Les systèmes biphasiques considérés sont composés :

- ❖ d'une solution aqueuse (solution d'alimentation ou solution d'extraction) contenant des ions, qui selon la nature et la composition de la solution, existent sous la forme d'ions libres ou d'ions complexés.
- ❖ d'une phase organique (solution extractante) immiscible à l'eau, composée de l'extractant mis en solution dans un diluant.

L'extractant est une molécule capable de réagir avec les espèces à extraire, par l'intermédiaire de groupements fonctionnels adéquats.

Le diluant n'a généralement pas de propriétés extractantes. Son rôle est de dissoudre l'extractant, mais ses propriétés physico-chimiques peuvent néanmoins avoir une influence marquée sur les mécanismes d'extraction.

Le transfert d'un soluté d'une phase liquide à l'autre met en jeu des réactions d'extraction, qui peuvent être quantifiées par un équilibre de distribution liquide-liquide. Il convient, pour réaliser le transfert chimique, de former par agitation un mélange aussi intime que possible des deux phases. Cette première étape de mélange est ensuite suivie, une fois l'équilibre de distribution établi, d'une phase de décantation, afin de séparer physiquement les deux phases [2].

L'extraction d'une espèce A, séparée de l'espèce B restée dans la solution initiale, est souvent suivie de son extraction en retour, ou dés-extraction, qui permet de récupérer l'espèce A en phase aqueuse et de régénérer la phase d'extraction pour une nouvelle utilisation. Le transfert d'un soluté d'une phase à l'autre est quantifié par des grandeurs caractéristiques des équilibres liquide-liquide, qui vont être définies ci-après.

I.1.2. Principe de l'extraction liquide – liquide

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

Le passage du soluté dans le solvant organique aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

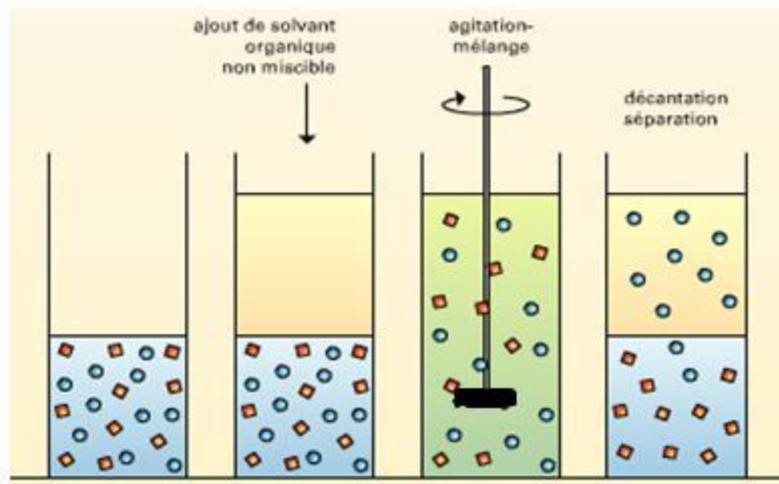


Figure (I.1) : Présentation d'une extraction liquide-liquide.

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées :

- 1 -** Une mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase aqueuse (Solution d'alimentation) au solvant organique.
- 2-** Une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champ électrique, etc.

L'ensemble de ces opérations consiste en un étage d'extraction. Généralement, les opérations précédentes sont complétées par une troisième opération (réextraction ou dés extraction) qui consiste à effectuer une régénération du solvant et de l'extractant afin de les recycler [3].

I.1.3. Paramètres de l'extraction liquide-liquide

L'extraction est conditionnée par différents paramètres physiques telles que la température et l'agitation. Elle dépend aussi d'un certain nombre de paramètres chimiques liés à la phase organique (nature du diluant, concentration et nature de l'extractant) et à la phase aqueuse (concentration et nature des ions métalliques) [4].

I.1.3.1. Loi de distribution-coefficient de distribution

Lors du partage d'une espèce chimique M entre deux phases liquides non miscibles, mises en contact par agitation, on observera un transfert de M d'une phase à l'autre jusqu'à égalité des potentiels chimiques μ de M dans les deux phases :

$$\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(org)}$$

Les indices aqu et org désignent respectivement les phases aqueuse et organique.

Par définition :

$$\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(aqu)}^0 + RT \ln a_{M(aqu)}$$

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

a et μ^0 sont respectivement l'activité et le potentiel chimique standard de M dans les phases aqueuse et organique.

A l'équilibre d'extraction on a :

$$\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(org)} \rightleftharpoons a_{M(org)} / a_{M(aqu)} = e^{+\Delta\mu^0 / RT} = D_M \quad (1.1)$$

Avec :

R : constante des gaz parfaits : 8,314 (J.K⁻¹.mol⁻¹).

T : température absolue (Kelvin).

$\Delta\mu$: enthalpie libre standard de transfert d'une mole d'une phase à l'autre (J.mol⁻¹).

La loi (1.1), dite loi de distribution implique qu'à température et pression constante, le rapport $a_{M(org)}/a_{M(aqu)}$ soit constant à l'équilibre :

$$a_M (org) / a_M (aqu) = D_M$$

D_M : est la constante de distribution

L'activité a_M dans chaque phase est liée à la concentration C_M par la loi de BertholletNernst:

$$a_M = f_M \cdot C_M$$

f_M : est le coefficient d'activité.

$$\text{On aura :} \quad D_M = f_{M(org)} \cdot C_{M(org)} / f_{M(aqu)} \cdot C_{M(aqu)} = e^{+\Delta\mu^0 / RT} \quad (1.2)$$

La détermination de la constante de distribution D_M pourra être réalisée si l'on connaît les coefficients d'activité calculés par la loi de Debye-Huckel, Mais si on travaille avec des solutions très diluées alors $f_M \rightarrow 1$ et on aura :

$$D_M = C_{M(\text{org})} / C_{M(\text{aqu})} \quad (1.3)$$

I.1.3.2. Efficacité de l'extraction (E_M) ou rendement de l'extraction

L'extraction liquide-liquide d'une espèce peut être exprimée par son efficacité ou taux de cette espèce extraite en phase organique et s'exprime en pourcentage (%) [5].

$$E_M = 100 C_{M(\text{org})} V_{M(\text{org})} / [(C_{M(\text{org})} V_{M(\text{org})}) + (C_{M(\text{aqu})} V_{M(\text{aqu})})] \quad (1.4)$$
$$= 100 D_M / [D_M + (V_{M(\text{aqu})} / V_{M(\text{org})})]$$

Soit quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_{M(\text{aqu})} / V_{M(\text{org})} = 1$)

$$E_M = 100 D_M / (D_M + 1) \quad (1.5)$$

I.1.3.3. Facteur de séparation (α_{MN})

Le facteur de séparation (α_{MN}) de deux éléments est défini comme le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

$$\alpha_{MN} = D_M / D_N \quad (1.6)$$

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 [6].

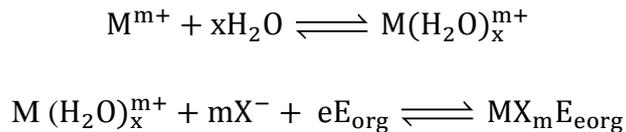
I.1.4. Classification des systèmes d'extraction (processus d'extraction)

La formation des complexes métalliques électriquement neutres (et lipophiles) est nécessaire au transfert de phase. Elle peut être obtenue grâce à une interaction chimique entre l'ion métallique et la molécule organique extractante. Selon la nature chimique de l'extractant et le type d'interaction, on classe les phénomènes d'extraction en quatre catégories [7].

- Extraction par solvation (extractant neutre).
- Extraction par échange de cation (extractant acide).
- Extraction par chélation (extractant chélateur).
- Extraction par échange d'anions (extractant basiques).

I.1.4.1. Extraction par solvation

Les extractants les plus utilisés sont des composés neutres ayant un ou plusieurs atomes donneurs d'électrons (O, N, S, P) susceptibles de former une liaison de coordination avec un acide de Lewis (proton ou cations métalliques). L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. La réaction d'extraction d'un cation M^{m+} par ce type d'extraction peut s'écrire :



E : extractant neutre.

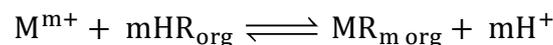
$X^- = (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, \text{ect})$.

Le cation M^{m+} est hydraté en phase aqueuse.

I.1.4.2. Extraction par échange de cations

Selon ce processus d'extraction. Les acides organophosphorés, les β -dicétones tels que l'acyl-4-pyrazolone-5 et les acides carboxyliques capables d'extraire les ions métalliques avec échange de protons.

L'extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant acide noté HR s'effectue selon l'équilibre suivant :



Avec :

$$K_{ex} = \frac{[MR_m]_{org} [H^+]_{aq}^m}{[M^{m+}]_{aq} [HR]_{org}^m} \quad (1.7)$$

Et le coefficient de distribution D_M :

$$D_M = \frac{[MR_m]_{org}}{[M^{m+}]_{aq}} \quad (1.8)$$

D'où la relation :

$$\log D_M = \log K_{ex} + m \text{pH} + m \log [\text{HR}]_{org} \quad (1.9)$$

A pH constant, les courbes d'extraction $\log D_M = f(\log [\text{HR}]_{org})$ sont des droites de pente p , à concentration d'extractant HR constante, les courbes d'équation d'autant plus élevée que HR est plus acide.

Ce type d'extractant échangeur de cations est surtout intéressant pour la séparation de métaux de valences différentes.

Le facteur de séparation α_{MN} de deux cations métalliques M^{m+} et N^{n+} s'écrit :

$$\log \alpha_{MN} = \log \left(\frac{D_M}{D_N} \right) = \log \left(\frac{K_{ex}^M}{K_{ex}^N} \right) + (m - n) \text{pH} + (m - n) \log [\text{HR}]_{org} \quad (1.10)$$

L'expression $\log \alpha_{MN}$ montre que la séparation augmente avec le pH et la concentration en HR si $n \neq m$.

I.1.4.3. Extraction par chélation

Dans ce système, le métal est extrait sous forme de chélate métallique très stable. La molécule organique extractante possède à la fois un groupement fonctionnel acide $-\text{OH}$ ou $-\text{SH}$ et un atome donneur d'électrons (oxygène, azote, soufre), elle peut donc se comporter à la fois comme échangeur de cations et comme solvant.

Dans un tel extractant, l'hydrogène acide est remplacé par une charge de cation métallique à extraire et les atomes donneurs d'électrons saturant les sites de coordination de cation. Le chélate ainsi formé est particulièrement stable s'il comporte cinq à six chaînons.

Cette famille d'extractant comprend :

- Les hydrox-oximes, la 8-hydroxyquinoléine et ses dérivés (oxines), les thiocarbonates.
- Les dicétones.

Les équilibres mis en jeu par ces extractants sont identiques aux équilibres qui décrivent l'extraction par échangeurs de cations.

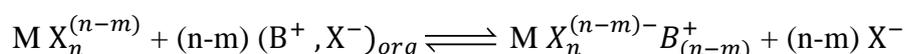
I.1.4.4. Extraction par échange d'anions

Dans certains cas, l'interaction entre un cation M^{m+} et un anion minéral X^- peut donner naissance à une espèce anionique.



L'extraction d'une telle espèce en phase organique se fait par extractant échangeur D'anion (B^+, X^-)

L'équilibre d'extraction s'écrit :



Les extractants les plus courants sont les sels d'ammonium et phosphonium à haut poids moléculaire.

I.1.5. Synergisme et antagonisme

Dans des conditions bien définies, la combinaison de deux extractants S1 et S2, peut conduire à une extraction de certains métaux différente de celle escomptée par simple addition arithmétique des contributions individuelles des deux extractants considérés [8]. Pour les systèmes mixte, on obtient alors un rapport de distribution $D_M(S1 + S2)$ tel que :

$$D_{M(S1+S2)} = D_{M(S1)} + D_{M(S2)} + \Delta D_{M(S1+S2)}$$

Où $D_{M(S1)}$ et $D_{M(S2)}$ représentent respectivement les coefficients de distribution de M que produiraient les actions individuelles de S1 et S2 au sein du mélange S1 + S2, en l'absence de toute interaction spécifique due à la présence conjointe de S1 et S2 (formation de nouveaux complexes, réactions entre S1 et S2, formation d'associations ou de structures nouvelles, etc.). Si la valeur de $\Delta D_{M(S1 + S2)}$ est positive, ce qui traduit une extraction plus forte, on dit qu'il y a synergisme. Par contre, si la valeur de $\Delta D_{M(S1 + S2)}$ est négative, ce qui correspond à une extraction moins efficace, on dit qu'il y a antagonisme.

Le coefficient de synergisme a été défini par Taube et coll [9].

$$SC = \log \frac{D_{M(S1+S2)}}{D_{M(S1+S2)}} \quad (1.11)$$

SC représente l'écart à l'additivité du phénomène d'extraction.

Lorsque

- $SC > 0$ on a synergisme.
- $SC < 0$ on a antagonisme.

Tous les types de mélanges peuvent être envisagés afin d'obtenir un synergisme. Ainsi Healy [10], s'appuyant sur les trois grandes classes d'extractants (acide, neutre, anionique), a établi une liste comprenant 6 couples d'extractants susceptibles d'engendrer un synergisme.

Cependant, sa classification peut être simplifiée, étant donné que la majorité des systèmes extractifs comprennent un extractant acide permettant de neutraliser l'espèce à extraire et un extractant solvatant, permettant de déplacer l'eau coordonnée au complexe neutre afin de le rendre plus hydrophobe.

Choppin et coll.[11] expliquent que le facteur principal dans le phénomène de synergisme est l'augmentation du caractère hydrophobe du complexe métallique extrait par ajout d'un additif.

I.1.6. 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 :

- ✓ 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.

Les solvants les plus couramment employés sont généralement les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés souvent, des critères d'ordre économique et technique entrent en jeu dans le choix [12]. Les solvants qui présentent un moment dipolaire permanent sont définis comme solvants dipolaires par opposition aux solvants apolaires qui ne possèdent pas de moment électrique. Selon les interactions spécifiques avec le soluté, on peut classer les solvants en :

- solvants protiques (hydrogène mobile) : eau, ammoniac, alcools, phénols, acides, amides non substitués.
- solvants aprotiques dipolaires (ne peuvent pas donner de protons mais sont fortement polaires) : cétones, diméthyle for amide, dérivés nitrés, nitriles, sulfones.
- solvants aprotiques apolaires essentiellement les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.

D'autre part, la nature du soluté intervient pour beaucoup aussi. Ainsi, un acide gras tel que l'acide stéarique présente un caractère polaire (groupement carboxylique) mais aussi un caractère apolaire (longue chaîne hydrocarbonée).

La constante diélectrique (ϵ), elle, définit la polarisabilité moléculaire (ou polarisation moléculaire) ; elle permet de se rendre compte de l'affinité des solvants entre eux. Dans le tableau(I.1), on donne les principaux solvants utilisés dans les opérations d'extraction liquide-liquide des métaux.

Tableau (I.1): Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide [13].

	Masse volumique (g,cm ⁻¹)	Constant diélectrique ϵ	Solubilité dans l'eau (g,l ⁻¹ del'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
Mésytilène	0.86	2.0	0.1
Hydrocarbures substitués			
Déchlorométhane	1.33	9.1	20
Chloroforme	1.50	4.8	10
Tétrachlorure de carbone	1.60	2.2	0.8
Déchlorométhane 1,2	1.26	10.4	9
Nétraméthane	1.14	36	10
Nétrobenzène	/	34.78	/

m-dichlorobenzène	1.28	5.0	0.1
Alcools:			
Hexanol-1	0.82	13.3	7
Octanol-1	0.82	10.34	/
Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
2-Ethyl-1-hexanol	/	4.4	/
Ether :			
Diéthylique	0.72	4.2	7.5
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.5
di (2-chloroethyl) éther	/	21.2	/
Cétones:			
Diéthylecétone	0.8	17	16
Méthylisobutycto	0.8	13.11	16
Cyclohexanone	0.95	6.02	86
Esters:			
Acétate d'éthyle	0.9	6.02	86
Butyl acétate	/	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.1.7. Quelques familles de l'extractant

Plusieurs types de molécules sont susceptibles d'extraire les métaux. L'extraction peut s'effectuer par formation de paires d'ions, par solvataion ou par chélation. Dans tous les cas, on peut 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. Ceci aura alors une influence sur l'extraction. On cite à titre d'exemple :

- **Extractants acides:** comme les acides carboxyliques (acides naphthéniques, acides versatiques), acides alkyl phosphoriques (acides monoalkylphosphoriques, acides dialkylphosphoriques), acides alkyl phosphoniques (2-éthylhexylphosphoniques, 2 éthylhexyl

ester), acides alkyl phosphiniques (acides di-alkyl phosphiniques), acides aryl sulfoniques (acide dinonylnaphthalène sulfonique).

- **Extractants chélatants:** comme les dérivés d'hydroxyoxime (α -alkarylhydroximes (LIX63), β -alkylarylhydroxyoximes (LIX860)), dérivés d'hydroxyoxime-8 (Kelex 100, LIX26), dérivés de β -dicétone (LIX54, Hostarex DK16), alkaryl-sulfonamides (LIX34), dérivés de Bisdithiophosphoramide (DS 5968, DS 6001), acides Hydroxamique (LIX 1104).

- **Extractants basiques:** comme les amines primaires (Primene JMT, Primene 81R), amines secondaires (Adogen 283), amines tertiaires (Alamines, Adogenes), amines quaternaires (Aliquat 336, Adogen 464), amine quaternaire + amide nonyl phénol mono-Nsubstitué (LIX 7820), trialkylguanidine (LIX 79).

- **Extractants solvatants:** comme les trialkylphosphates, di-n-butylbutylphosphonates, oxydes de tri- alkylphosphines.

Comme dans le cas de la classification des systèmes d'extraction, il n'existe aucune classification pleinement satisfaisante d'agent extractants car il reste toujours des extractants spéciaux qui n'entre dans aucune des grandes catégories classées [14].

I.2.1. Rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par l'acide caprique

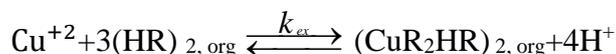
Nous nous sommes ensuite intéressés dans cette partie de cette mémoire à l'extraction du cuivre(II), nickel(II) et tous les métaux de transition qui lui sont plus ou moins proches par l'acide caprique.

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

Le cuivre(II) est extrait comme un dimère $(CuR_2.HR)_2$ dans les solvants non polaires [15, 16, 17]. La stabilité du dimère est élevée, donc aucune quantité appréciable de monomère peut être détectée dans la plupart des solvants non polaires.

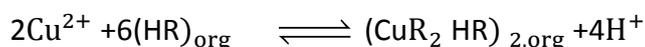
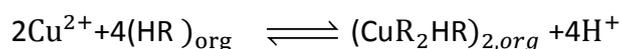
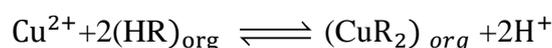
Cependant, avec certains acides carboxyliques stériquement encombrés comme l'acide triméthylacétique et l'acide α -bromostéarique [18], les espèces monomériques ont été extraites avec celles dimériques. A cause de la vaste solvation par les alcools et les cétones, les espèces monomériques et dimériques sont en équilibre dans ces solvants [19,20].

L'équilibre d'extraction du cuivre(II) par divers acides carboxyliques aliphatiques (à partir des acides butanoïque jusqu'aux acides decanoïque) dans le benzène est écrit comme suit :



Kojima et al.[21] ont trouvé que les constantes d'extraction pour $(\text{CuR}_2\text{HR})_2$ est entre -11,5 à -11,6, quelque soit le nombre d'atomes de carbone dans les acides carboxyliques.

Dans l'extraction du Cu(II) par l'acide décanoïque dans l'octanol-1, Yamada et al. ont noté que le décanoate du Cu(II) monomérique et dimérique étaient responsables de l'extraction :



En 1968 Tanaka et al, ont étudié l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique (decanoïque) dissous dans le benzène à 25°C, la force ionique de la solution est ajustée à 0.1M par une solution de perchlorate de sodium. Ils ont trouvés que des caprylates monomériques NiR_2HR et dimériques $(\text{NiR}_2\text{HR})_2$ sont responsable de l'extraction du nickel(II) l'équilibre monomère-dimère correspondant s'écrit comme suit :



$$\text{Log } K_{\text{dim}}^{\text{Ni}} = 3.5 \pm 0.2$$

Une extraction sélective du couple Zn(II)-Cd(II) a déjà été observé lors de l'extraction de ce couple par la 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one dans le chloroforme.

Chapitre I : Généralités et rappels bibliographique sur l'extraction liquide-liquide des métaux

Des travaux antérieurs ont montré qu'il existe une extraction sélective entre Zn(II) et Cd(II) par 1,10-bis(1-phenyl-3-methyl-5-hydroxy-4-pyrazolyl)-1,10-decanedione.

De même une sélectivité d'extraction entre Zn(II) et Cu(II) l'acide terdodecylthioglycol.

Chapitre II

Nous entreprenons dans ce chapitre, L'étude de l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) et nickel(II), séparément, par l'acide caprique (0.08M ; 0.16M ; 0.32M) dessous en premier lieu dans le chloroforme (solvant moins polaire) puis l'extraction du cuivre(II) et nickel(II) par l'acide caprique dessous dans le 1- octanol (solvant le plus polaire) a 25°C.

Dans ce même chapitre la sélectivité du couple cuivre(II) et nickel(II) a été étudiée en fonction des solvants utilisés (chloroforme et 1-octanol) avec le même extractant (0.08M ; 0.16M ; 0.32M).

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) :

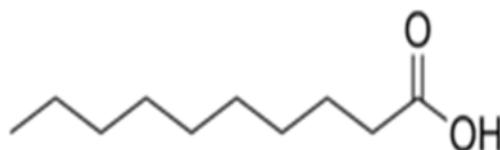


Figure (II.1) : Formule semi-développée d'acide caprique

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^2) à $25^\circ C$ 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 $160C^\circ$	15
Point d'éclair (C°)	112

II.2. Extraction du cuivre(II) et du nickel(II) par l'acide caprique dissous dans le chloroforme

II.2.1. Partie Expérimentale

a. Produits et solutions

- L'acide caprique (acide decanoïque) ($CH_3-(CH_2)_8-COOH$) est commercialisé par Biochem, de pureté 98%, utilisé sans purification.
- Le chloroforme est pré-équilibré avec une solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Le 1-octanol est pré-équilibré avec une solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Nitrate de sodium ($NaNO_3$) fournit par Biochem, utilisé comme milieu ionique.
- Nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ fournit aussi par Biochem, utilisé comme le métal extrait à partir de la phase aqueuse.
- Nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ fournit aussi par Biochem

b. Techniques et appareillages

Les valeurs de pH sont mesurés à l'aide d'un pH-mètre de type NAHITA 903 avec une électrode de verre combinée.

L'absorbance de la phase aqueuse a été mesuré avec un spectrophotomètre UV-visible.

c. Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration $1.57 \times 10^{-3} \text{ M}$ et ou le nickel(II) de concentration $6.81 \times 10^{-3} \text{ M}$ est agités avec 30ml de solvant organique contenant (0.08M 0.16M et 0.32M) d'acide caprique abrégé HR. L'agitation qui a pour effet d'augmenter la surface de contact favorisant ainsi la diffusion du soluté est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout l'ajout de très faibles quantités de soude (0.2M), n'impliquant aucune variation de volume des phases, la solution de soude a la même force ionique que le système $\text{NaNO}_3 = 1$.

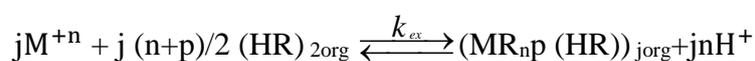
Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint (la valeur du pH reste fixe), la décantation par gravimétrie prend place pour 20 minutes ou les deux phases sont complètement séparées puis on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient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

La concentration du nickel(II) ou du cuivre(II) dans la phase organique a été calculée à partir de la différence de la concentration du métal dans la phase aqueuse avant et après extraction. Le cuivre (II) et le nickel(II) absorbe respectivement à $\lambda_{\text{max}} = 900 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{max}} = 720 \text{ nm}$.

II.2.2. Extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dissous dans le chloroforme

II.2.2.1. résultats et discussion

L'extraction d'une espèce métallique M^{+n} en milieu nitrate par l'acide caprique dans les solvants moins polaires (toluène, benzène, chloroforme et alcanes) 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:

$$K_{\text{ex1}} = \frac{[(MR_{np}(HR))_{j\text{org}}] [H^+]^{jn}}{[M^{+n}]^j [(HR)_{2\text{org}}]^{j(n+p)/2}}$$

Avec :

J : le degré de polymérisation du complexe extrait dans la phase organique.

p : le nombre total de molécules d'acide caprique impliquées dans le complexe extrait.

n : le nombre de protons d'acide caprique échangés avec le cation métallique.

M^{n+} : l'ion métallique divalent existant dans la phase aqueuse.

$(HR)_{2, org}$: l'acide caprique dimérique existant dans la phase organique.

$(MR_n(HR)_p)_{j, org}$: le complexe métallique extrait dans la phase organique.

$K_{ex(jp)}$: la constante d'extraction de l'espèce métallique.

Le coefficient de distribution du métal est défini:

$$D = \frac{[MR_n p(HR)_{org}]}{[M^{+n}]}$$

D'où l'on titre :

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

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

a. Effet du pH

L'évolution du coefficient de distribution de l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme en fonction du pH est illustrée sur la figure 2. L'étude de la variation de logD en fonction du pH à $[(HR)_{2}]_{org}$ constante a été effectuée. Nous avons représenté les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ du cuivre(II) en milieu nitrate de force ionique constante ($I=1$) à 25°C, pour les concentrations (0.08M ; 0.16M ; 0.32M) en acide caprique. A partir des courbes nous constatons que le pouvoir d'extraction augmente considérablement lorsque le pH ou la concentration de l'acide caprique augmente.

Les courbes obtenues sont des droites de pente proche de 2, donc $n = 2$. Ceci indique que deux protons ont laissé leurs places à un cation métallique.

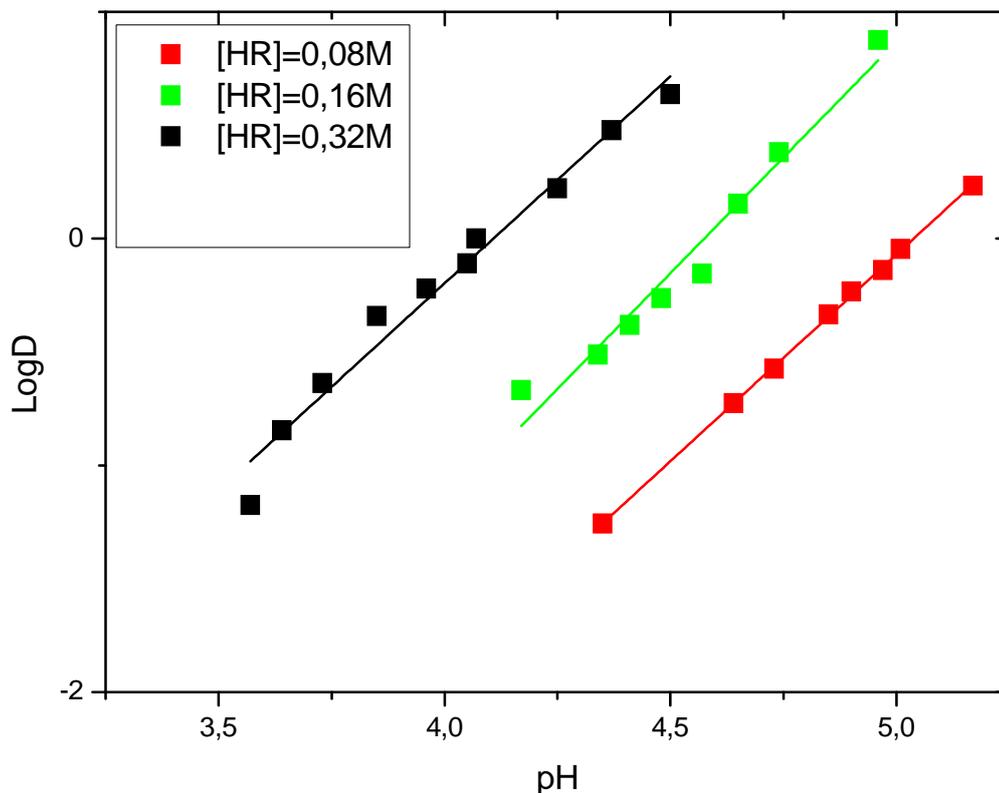
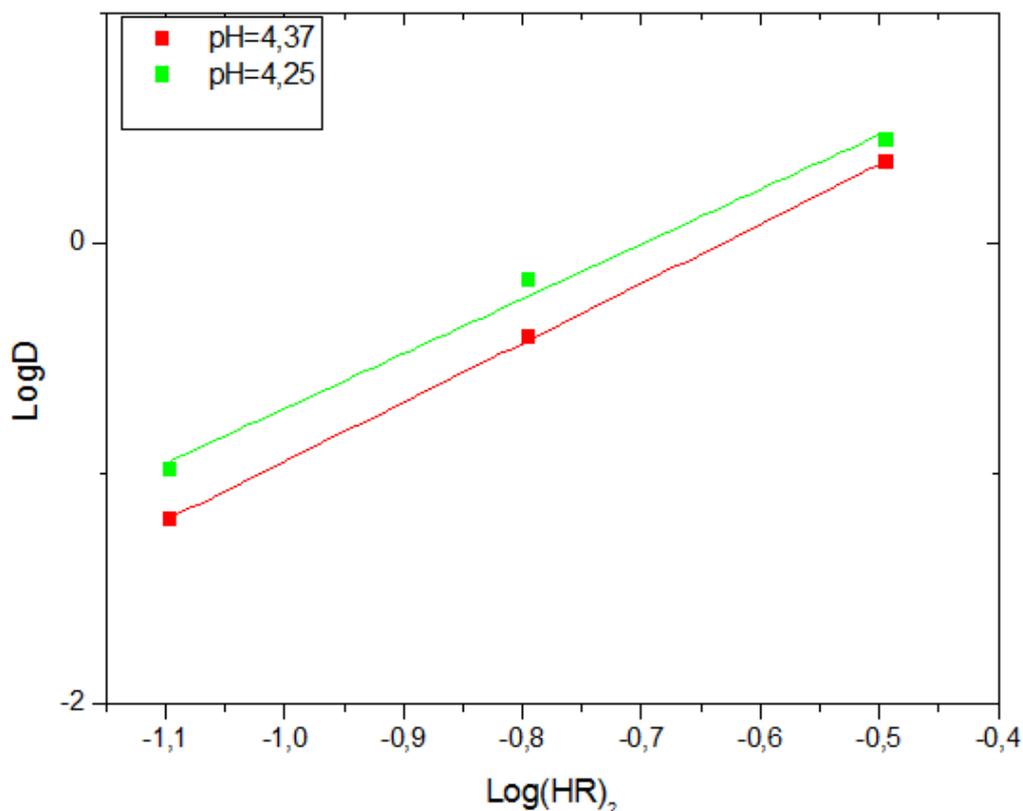


Figure (II.2) : Effet de pH sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dissous dans le chloroforme.

b. Effet de la concentration de l'extractant

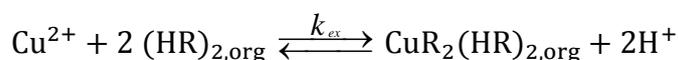
Sur la figure 3, et pour des pH égaux à 4.25 et 4.37, nous faisons varier la concentration initiale en acide caprique (0.08M ; 0.16M ; 0.32M), les variations logarithmiques des coefficients de distribution du cuivre en fonction de la concentration initiale d'acide caprique en phase organique donnent une pente proche de 2 ($n+p/2=2$). Ceci confirme que deux molécules d'acide caprique participent à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique.



Figure(II.3): Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction de cuivre par l'acide caprique dessous dans le chloroforme

D'après les valeurs de n et p obtenues à partir des graphes 2, 3 nous pouvons conclure que :

Quatre molécules d'acide caprique interviennent dans la complexation de cation métallique Cu(II) qui a pour stoechiométrie $\text{CuR}_2\text{2HR}$ selon l'équilibre ci-dessous :



II.2.3. Extraction du nickel(II) par l'acide caprique dessous dans le chloroforme

II.2.3.1. Résultats et discussion

a. Effet du pH

La relation entre le coefficient de distribution (D) pour l'extraction du nickel(II) et le pH est représentée sur la figure 4. Les droites tracées ont des pentes de 2 ($n=2$) pour chacune d'elles. L'allure de ces graphes nous permette de dire que la relation entre les trois variables logD, pH et la concentration de l'agent extractant est linéaire (l'augmentation du pH ou de la

concentration de l'extractant conduit à une augmentation dans les valeurs de $\log D$ c.à.d. augmentation de la capacité de l'extraction.

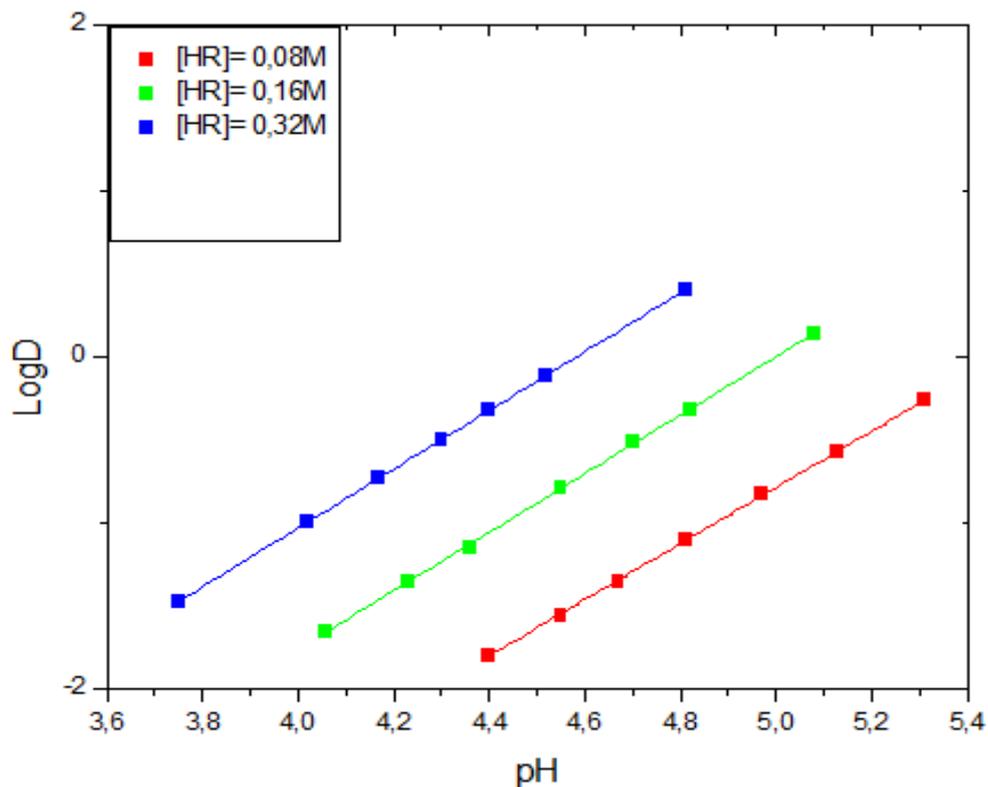
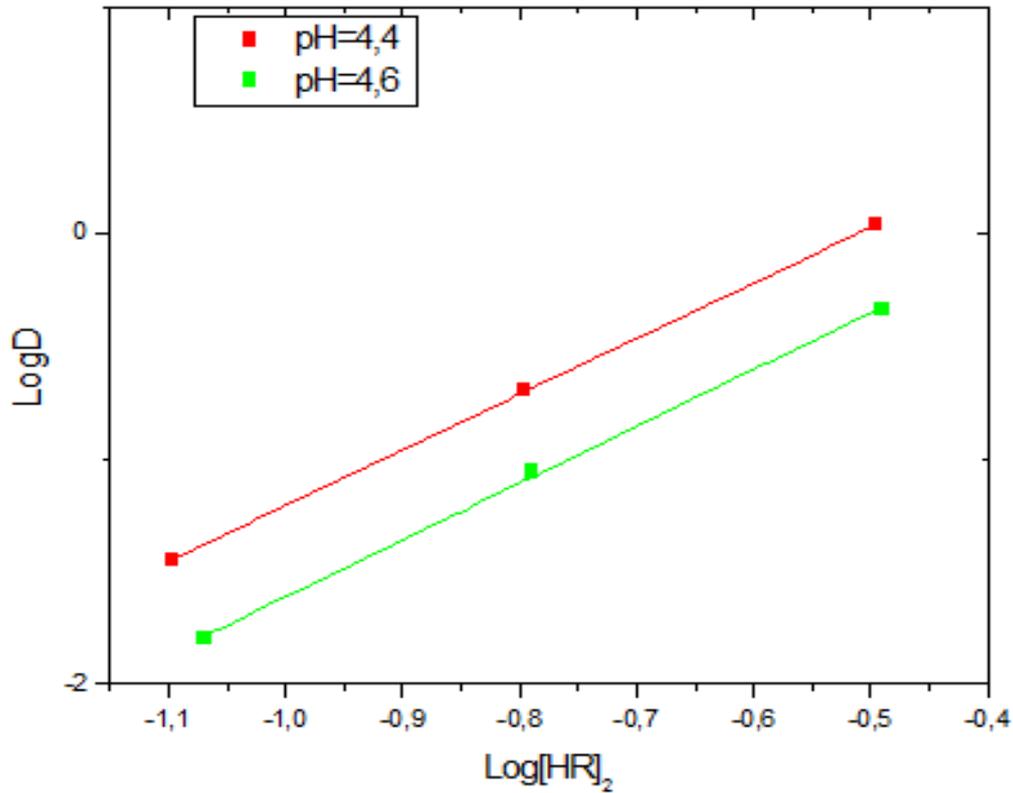


Figure (II.4): Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique dissous dans le chloroforme.

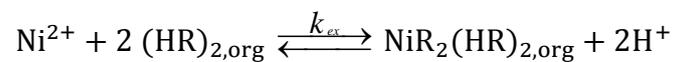
b. Effet de la concentration de l'extractant

Sur la figure 5, les variations logarithmiques des coefficients de distribution du nickel(II) dans le chloroforme en fonction de la concentration initiale d'acide caprique en phase organique donnent des pentes de 2 ($p=2$).



Figure(II.5) : Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction de nickel(II) par l'acide caprique dissous dans le chloroforme

Le Nickel(II) est ainsi extrait en phase organique sous la forme $\text{NiR}_2\text{2HR}$ selon l'équilibre ci-dessous :



II.3. Extraction du cuivre(II) et du nickel(II) par l'acide caprique dissous dans le 1-octanol

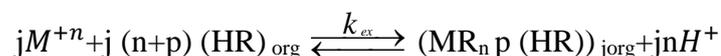
II.3.1. Partie Expérimentale

La même partie expérimentale que pour celle lorsque on a utilisé le chloroforme.

II.3.2. Extraction du cuivre(II) par l'acide caprique dans le 1-octanol

II.3.2.1. Résultats et discussion

L'acide caprique existe sous forme monomérique dans les solvants polaires (décanol, alcool, cétone et octanol-1), l'équilibre d'extraction pour le métal divalent est donné par :



Où:

$$K_{ex2} = \frac{[(MR_n)_p(HR)_{jorg}][H^+]^{jn}}{[M^{+n}]^j[(HR)_{org}]^{j(n+p)}}$$

Avec :

$$D = \frac{[MR_n)_p(HR)_{org}]}{[M^{+n}]}$$

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors:

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

a. Effet du pH

Log(D)=f (pH) pour les concentrations (0.08M ; 0.16M ; 0.32M) en acide caprique dissous dans le 1-octanol est présenté sur la figure 6. Les pentes des droites ont pour valeur 2 (n=2) cela signifie que deux caprylates vont se lier avec le cation métallique (Cu²⁺) dans la phase organique.

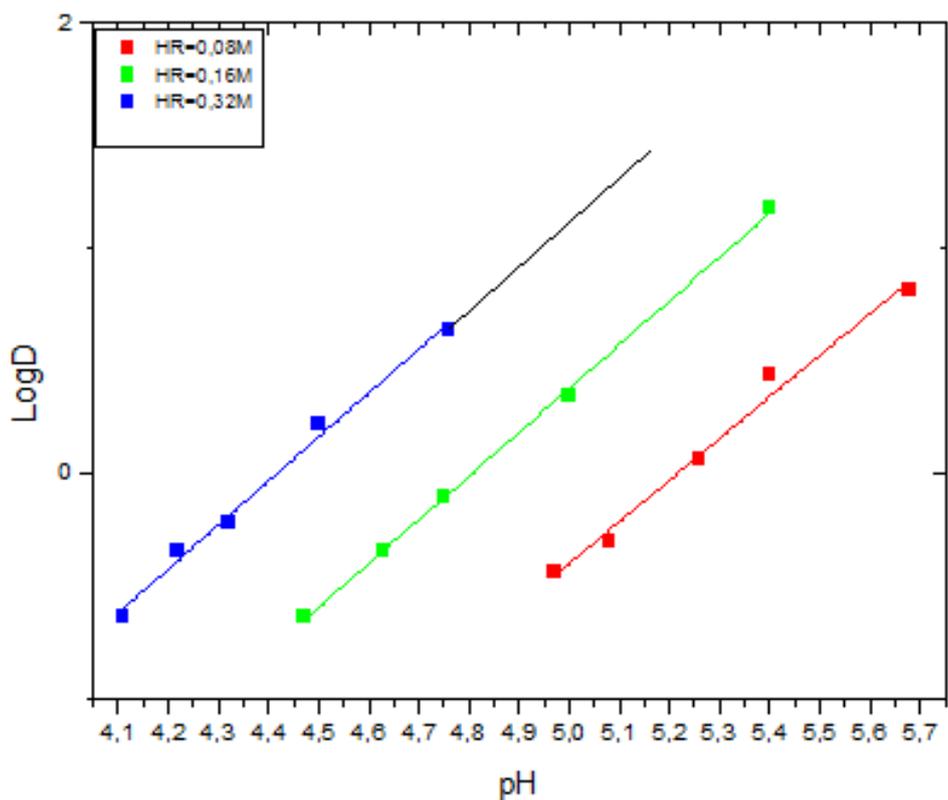


Figure (II.6): Effet du pH sur l'extraction du Cuivre(II) par l'acide caprique dissous dans le 1-octanol

b. Effet de la concentration de l'extractant

Sur la figure 7, les variations logarithmiques des coefficients de distribution du cuivre(II) en fonction de la concentration initiale d'acide caprique en phase organique donnent des pentes de 2 ($p=0$).

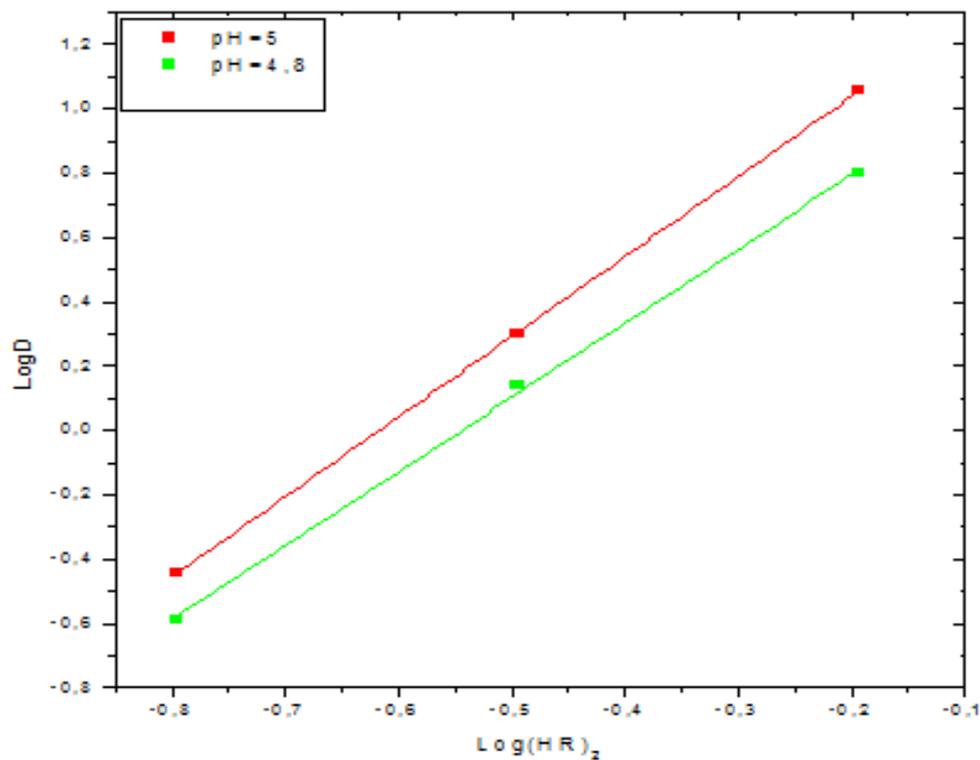
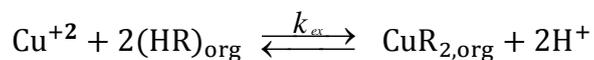


Figure (II.7): Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dissous dans le 1-octanol

D'après les valeurs de n et p obtenues à partir des graphes 6, 7 nous pouvons conclure que :

Deux caprylates interviennent dans la complexation de cation métallique Cu(II) qui a pour stoechiométrie CuR₂ selon l'équilibre ci-dessous :

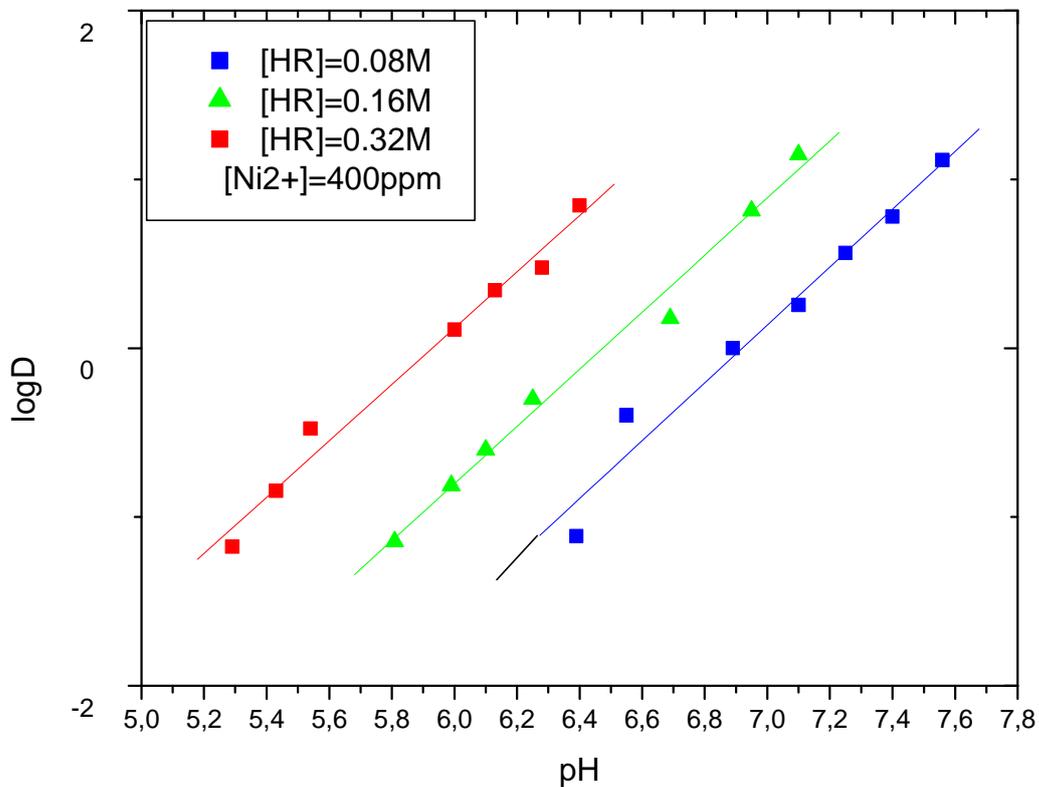


II.3.3. Extraction du nickel(II) par l'acide caprique dans le 1-octanol

II.3.3.1. Résultats et discussion

a. Effet du pH

La relation linéaire entre le coefficient (D) et pH pour l'extraction du nickel(II) dans le solvant polaire 1-octanol est présentée sur la figure 8 d'où l'élévation des valeurs de pH provoque l'élévation des valeurs du coefficient de distribution ($n=2$) ce qui confirme l'existence d'un mécanisme d'échange cationique responsable de la coordination de l'ion métallique Cu(II) à deux caprylates au sein de la phase organique.



Figure(II.8) : Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique dissous dans le 1-octanol

b. Effet de la concentration de l'extractant

Sur la figure 9, les variations logarithmiques des coefficients de distribution du nickel(II) en fonction de la concentration initiale d'acide caprique en phase organique donnent des pentes de 2 ($p=0$).

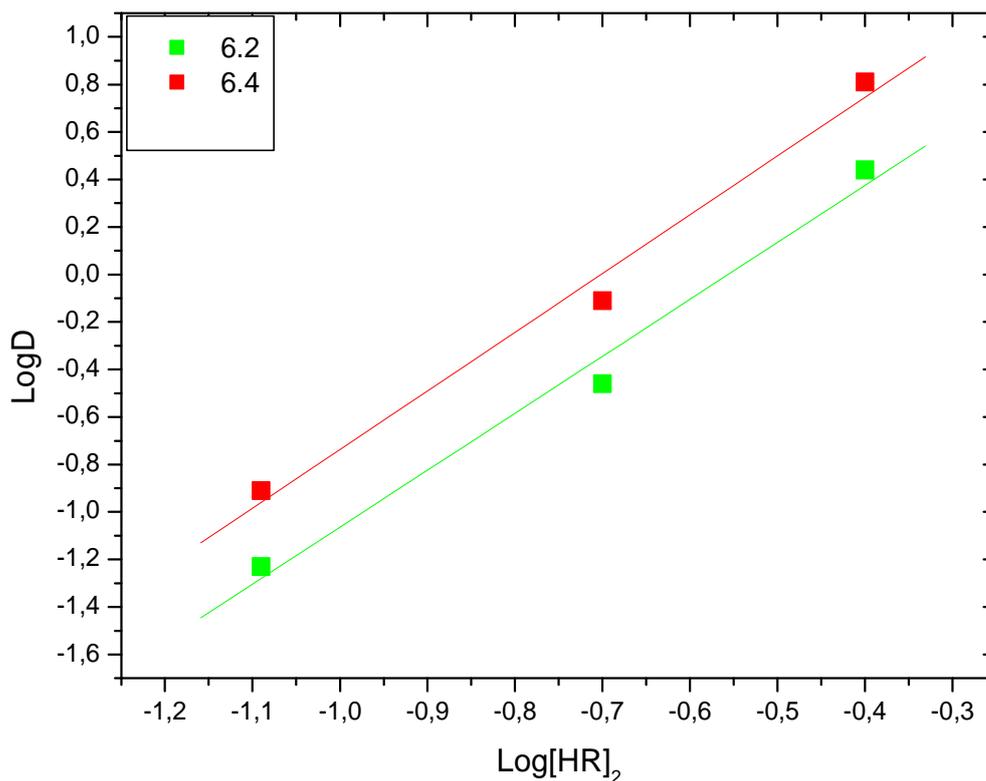
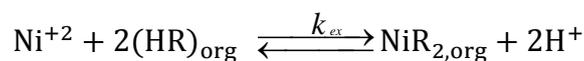


Figure (II.9) : Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du nickel(II) Par l'acide caprique dissous dans le 1-octanol

le complexe organométallique formé dans ce cas est de type NiR_2 selon l'équilibre suivant :



II.4. ETUDE DE LA SELECTIVITE D'EXTRACTION DU COUPLE Cu(II) et Ni(II) DANS LE CHLOROFORME ET LE 1-OCTANOL

Introduction :

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

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

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

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



K_M : étant la constante conditionnelle d'extraction de M (équilibre (1)).

$$K_M = \frac{[\overline{MR}_m][H^+]^m}{[HR]^m [M^{m+}]} = D_M \frac{[H^+]^m}{[HR]^m} \quad (3)$$

$$\log k_M = \log D_M - m \log [H^+] - m \log [\overline{HR}] \quad (4)$$

$$\log D_M = \log K_M + m \text{pH} + m \log [\overline{HR}] \quad (5)$$

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

$$\log D_N = \log K_N + n \text{pH} + n \log [\overline{HR}] \quad (6)$$

Où K_N est la constante conditionnelle d'extraction de N (équilibre (2)).

Le facteur de séparation de ces métaux extraits à partir d'une même solution aqueuse.

$$\log \alpha_{MN} = \log \frac{D_M}{D_N} = \log D_M - \log D_N \quad (7)$$

$$\log \alpha_{MN} = \log \frac{K_M}{K_N} + (m-n) \log [\overline{HR}] + (m-n) \text{pH} \quad (8)$$

$$E = 100 D_M / (D_M + 1) \quad (9)$$

Nous supposons par la suite que $D_M > D_N$

Si $m=n$, α_{MN} est indépendant du pH et de [HR].

Si $m > n$, α_{MN} croit avec le pH et [HR].

Si $m < n$, α_{MN} décroît avec le pH .

II.4.1. Partie Expérimentale

a. Produits et solutions

Les produits sont les mêmes utilisés pour l'extraction du Cu(II) et Ni(II) séparément.

b. Technique et appareillage

Même appareillage utilisé précédemment.

c. Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration $1.57 \times 10^{-3} \text{M}$ et 30 ml de nickel(II) de concentration $6.81 \times 10^{-3} \text{M}$ sont agités avec 60ml de solvant organique contenant (0.08M 0.16M et 0.32M) d'acide caprique abrégé HR.

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

La concentration du nickel(II) et du cuivre(II) dans la phase organique a été calculée à partir de la différence de la concentration des deux métaux dans la phase aqueuse avant et après extraction. Le cuivre (II) et le nickel(II) absorbe respectivement à $\lambda_{\text{max}} = 900 \text{nm}$ et $\lambda_{\text{max}} = 720 \text{nm}$.

II.4.2. Résultats et discussion

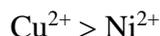
Notre étude a d'abord porté sur l'extraction de chacun des cations Cu^{2+} et Ni^{2+} initialement seuls en phase aqueuse, par l'extractant acide caprique, puis sur l'extraction du couple de cation Cu^{2+} - Ni^{2+} par le même extractant dans les mêmes conditions .

Sur la figure (10 ; 11 ; 12) sont représentées les courbes $E\% = f(\text{pH})$ de l'extraction de Cu (II), Ni(II) puis le couple Cu(II), Ni(II) ensemble dans la même solution.

Nous avons tracé la courbe $E\%$ du couple Cu(II) et Ni(II) dans l'acide caprique (0.08M ; 0.16M ; 0.32M) dans le chloroforme, on remarque que le Cu(II) est extrait à pH inférieur que celui du Ni(II) on conclut alors que l'agent extractant est sélectif au Cu(II) par rapport au Ni(II).

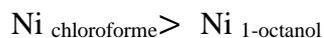
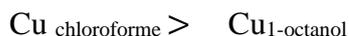
De même pour le mélange Cu(II) et Ni(II) dans le 1-octanol l'acide caprique est toujours sélectif au cuivre par rapport au nickel.

Les résultats obtenus permettent d'affirmer qu'il y'a une extraction sélective des cations métalliques Cu^{2+} et Ni^{2+} suivant l'ordre :



Sur la courbe (c) nous avons rassemblé (dont le but de comparer) les deux courbes (a) et (b) d'où l'effet de la variation du solvant sur la sélectivité est clairement démontré :

Un effet synergique apparait lors de l'extraction du cuivre et du nickel avec le chloroforme, alors qu'un effet antagoniste est remarqué lors de l'extraction des cations de cuivre et du nickel lorsqu'on utilise le 1-octanol.



On conclut alors que lorsque le cuivre et le nickel sont ensemble en solution l'acide caprique est sélectif au cuivre par rapport au nickel et que l'extraction est meilleure dans le chloroforme que pour le 1-octanol pour les deux types des cations Cu et Ni.

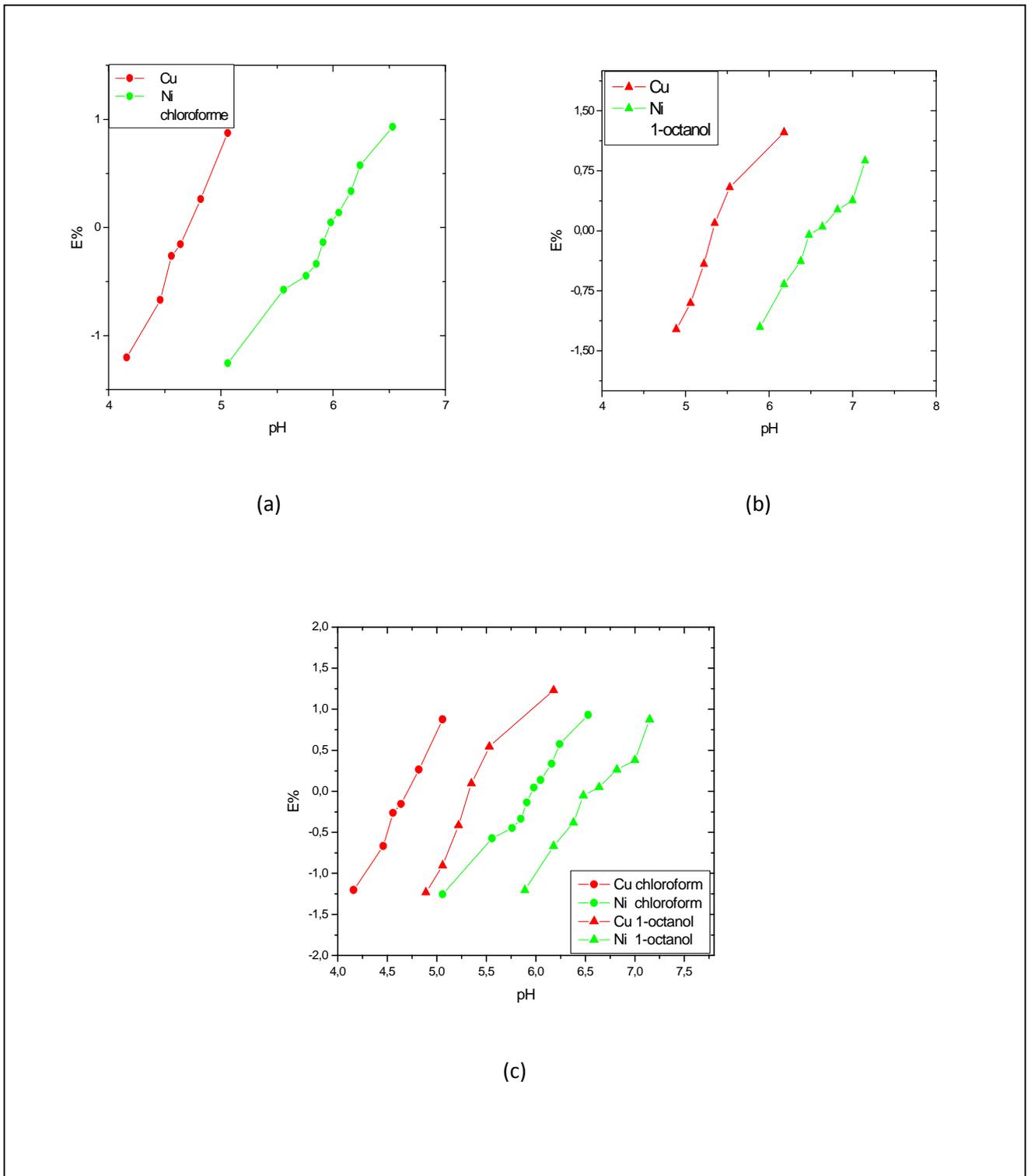


Figure (II.10) : Etude de la sélectivité du mélange cuivre(II) et nickel(II) au concentration 0.08M en acide caprique (a) dans le chloroforme / (b) dans le 1-octanol/ (c) comparaison entre les deux solvants

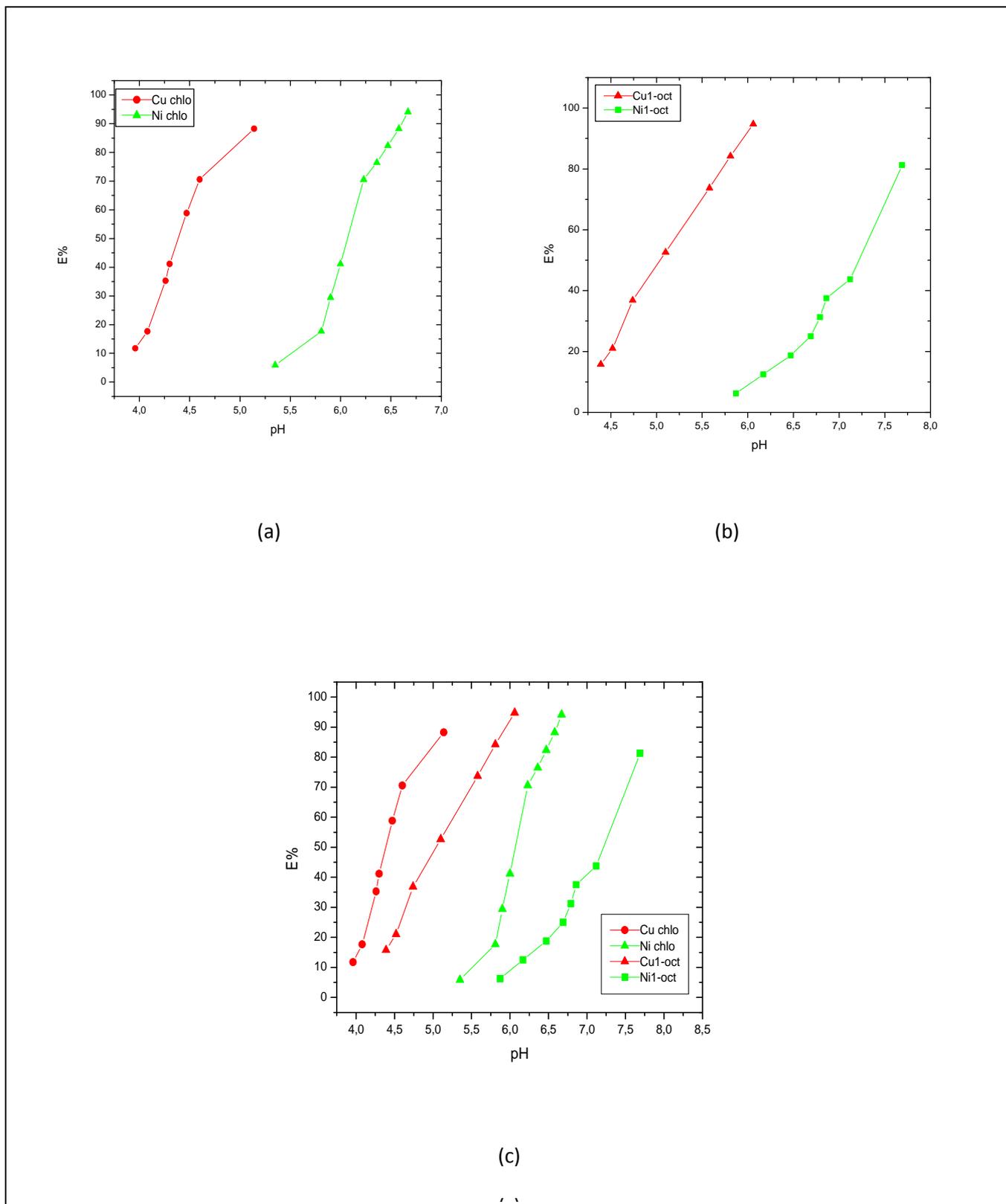
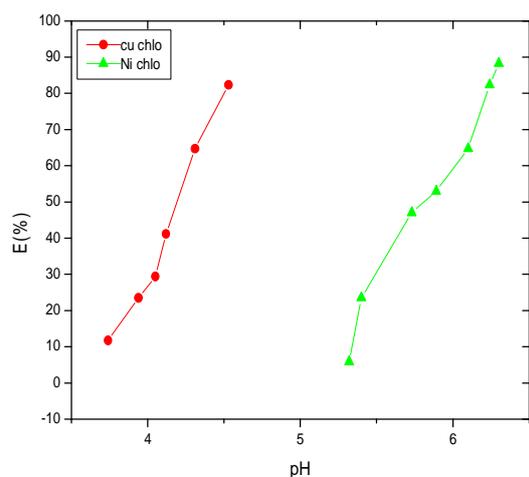
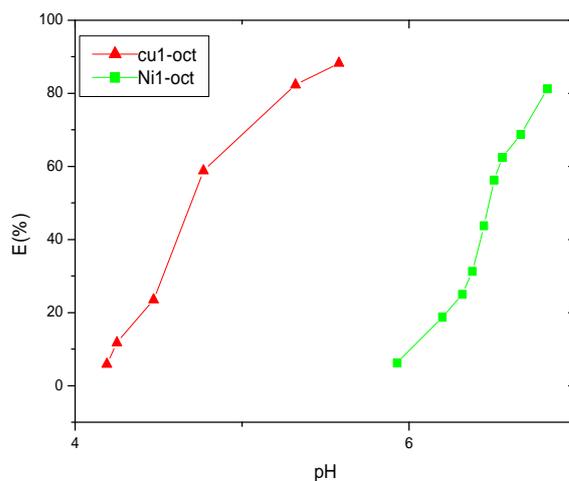


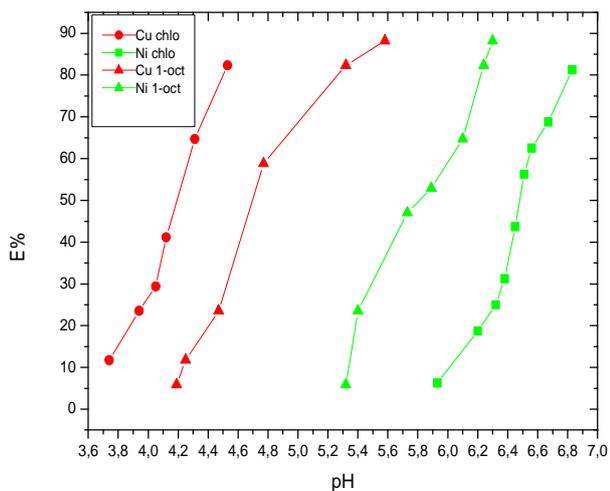
Figure (II.11) : Etude de la sélectivité du mélange cuivre(II) et nickel(II) au concentration 0.16M en acide caprique (a) dans le chloroforme / (b) dans le 1-octanol/ (c) comparaison entre les deux solvants



(a)



(b)



(c)

Figure (II.12): Etude de la sélectivité du mélange cuivre(II) et nickel(II) au concentration 0.32M en acide caprique : (a) dans le chloroforme / (b) dans le 1-octanol/ (c) comparaison entre les deux solvants

Conclusion générale

Conclusion Générale

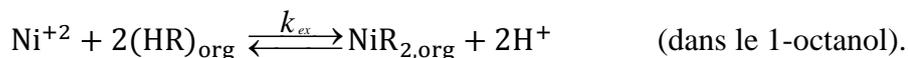
Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'extraction du cuivre(II) et du nickel(II) par l'acide caprique en milieu nitrate dans le chloroforme et le 1-octanol à 25°C.

La stœchiométrie des complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type :

$CuR_2(HR)_{2,org}$, $NiR_2(HR)_{2,org}$ dans le chloroforme.

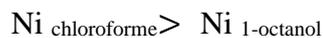
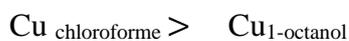
$CuR_{2,org}$, $NiR_{2,org}$ dans le 1-octanol.

Les équilibres d'extraction peuvent être décrits comme suit:



L'extraction sélective du couple Cu(II), Ni(II) a été effectuée par l'acide caprique (0.08M ; 0.16M ; 0.32M) dans le chloroforme et le 1-octanol à 25°C° ou on remarqué que le cuivre(II) est extrait en premier lieu puis le nickel(II) dans les deux solvants utilisés.

Dans le cas où on utilisé le chloroforme On conclut que lorsque le cuivre et le nickel sont ensemble en solution l'acide caprique est sélectif au cuivre par rapport au nickel et que l'extraction est meilleure que pour le 1-octanol pour les deux types des cations Cu et Ni.



Références

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Marcus, A.S.D. Kertes *Ion exchange and solvent extraction of metal complexes* Wiley Interscience, John Wiley and Sons (1969).
- [2] B. Trémillon *Electrochimie analytique et réactions en solution* Tome 1, Masson, Paris (1993).
- [3] E. KOLLER, Génie chimique, Paris (2001), p 433, 434, 440, 435.
- [4] J.BURGESS, (Metal ions in solution), (1978), J.Wiley Sons.
- [5] Bernard Veynachter et Pascal Pottier, Centrifugation et décantation, Techniques de l'ingénieur, F2730, Mars 2007.
- [6] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [7] G .Charlot . Chimie Analytique Quantitative, Tome I, 1^{ère} édition, Masson 1974.
- [8] J. P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib. et M. Stambouli, Traité Génie des procédés des Techniques de l'Ingénieur-Opérations compartimentées. Paris, J 1 073, (1986).
- [9] M. Taube, S. Siekierski, General remarks on synergistic effects in the extraction of U and Pu compounds, *Nukleonika*, 6, (1961), 489-501.
- [10] T. V. Healy, G. melin, *Handboch, Band 21 Teil D2. N° 21, Springer Verlag Berlin, (1975)*, 360.
- [11] G.R. Choppin, A. Morgenstern, Thermodynamics of solvent extraction, *solvent extraction and ion exchange*, 18(6), (2000), 1029-1049.
- [12] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [13] Y. Marcus, Z. Kollarik, J. Inorg. Nucl.Chem, 38, p.p1069-1073, 1973.
- [14] M. Aguilar, J. L. Cortina, Solvent Extraction and Liquid Membranes, Fundamentals and Applications in New Materials, p. 6 (2008).
- [15] A.Bartecki, W. Apostoluk, J.Inorg.Nucl.Chem, 40,109(1978).
- [16] W.J.Haffenden, G.J.Lawson, J.Inorg.Nucl.Chem, 29,1133(1967).
- [17] K.Inoue, H. Amano, I.Nakamori, Hydrométallurgie, 8,309 (1982).
- [18] A.Bold, L.Biilugescu, Rev.Roum.Chim, 23,1631(1978).
- [19] H.Yamada, R.Kitazaki, I.Kakimi, Bull.Soc.Jpn, 56,3302(1983).
- [20]H.Yamada, K, Takahashi, Y.Fujii, M.Mizuta, Bull.Chem.Soc.Jpn, 57,2847(1984).
- [21]I.Kojima, M., M .Uchida .Tanaka, J.Inorg .Nucl.Chem, 32,1333(1970).

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du cuivre(II) et nickel(II) en milieu nitrate par l'acide caprique (acide decanoïque) à différentes concentrations de 0.08M, 0.16M et 0.32M dans le chloroforme et le 1-octanol à 25°C.

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

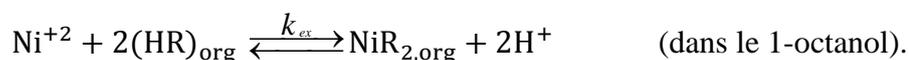
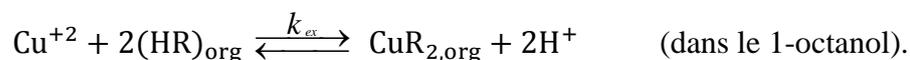
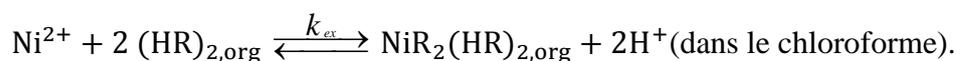
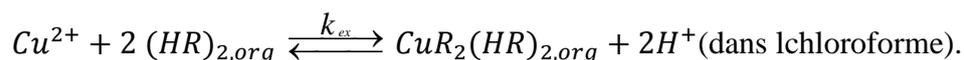
$CuR_2(HR)_{2,org}$: de structure monomérique dans le chloroforme.

$NiR_2(HR)_{2,org}$: de structure monomérique dans le chloroforme.

CuR_2 : de structure monomérique dans le 1-octanol.

NiR_2 : de structure monomérique dans le 1-octanol.

Les équilibres d'extraction pour les deux types de complexes sont les suivants :



La sélectivité du couple cuivre(II) et nickel(II) dans l'acide caprique (0.08M ; 0.16M ; 0.32M) a été également étudiée en fonction de deux types de solvants (chloroforme et 1-octanol) d'où l'acide caprique est toujours sélectif au cuivre par rapport au nickel.

Dans le cas où on utilise le chloroforme on conclut que lorsque le cuivre et le nickel sont ensemble en solution l'acide caprique est sélectif au cuivre par rapport au nickel et que l'extraction est meilleure que pour le 1-octanol pour les deux types des cations Cu et Ni.

Mots clés : acide caprique, sélectivité, solvant polaires, solvant non polaire.

Abstract

This work focuses on the study of the extraction of copper(II) and nickel(II) in nitrate media by capric acid (decanoic acid) at different concentrations from 0.08M, 0.16M and 0.32M in the chloroform and 1-octanol at 25°C.

The stoichiometry of the extracted complex was determined by the slope method the extracted organometallic complexes into the organic phase are of the type:

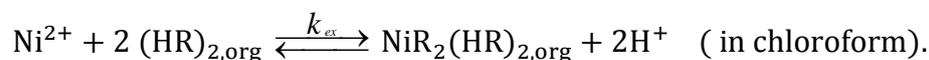
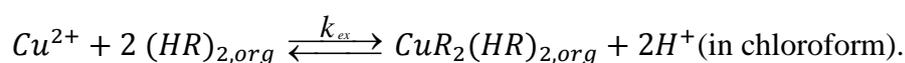
$\text{CuR}_2(\text{HR})_{2,\text{org}}$: of monomeric structure in chloroform.

$\text{NiR}_2(\text{HR})_{2,\text{org}}$: of monomeric structure in chloroform.

CuR_2 : of monomeric structure in 1-octanol.

NiR_2 : of monomeric structure in 1-octanol.

The extraction equilibria for the two types of complexes are:



The selectivity of couple copper (II) and nickel (II) in capric acid (0.08M, 0.16 M, 0.32M) has also been studied in two types of solvents (chloroform and 1-octanol) capric acid is always selective to copper(II) compared to nickel(II).

When chloroform is used It is concluded that when copper and nickel are combined in solution, capric acid is selective for copper with respect to nickel and extraction is better than for 1-octanol for both types of Cu and Ni cations.

Key words: capric acid, selectivity, polar solvent, a polar solvent.