

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 exactes et des sciences de
la nature et de la vie

Département : Science de la matière

Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية علوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم: علوم المادة

المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat en sciences

Option : Chimie

**Association de divers agents de synergie à l'acide
caprique dans l'extraction des métaux de transition**

Présentée par :

ADJEL FATIMA

Soutenue publiquement le :

Devant le jury composé de :

Salah Belaidi
Djamel Barkat
Amar Dibi
Touhami Lanez
Said Benfarhi
Mahmoud Omari

Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Professeur

Président
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

Université de Biskra
Université de Biskra
Université de Batna
Université d'El-oued
Université de Batna
Université de Biskra

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 exactes et des sciences de
la nature et de la vie

Département : Science de la matière

Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية علوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم: علوم المادة

المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat en sciences

Option : Chimie

**Association de divers agents de synergie à l'acide
caprique dans l'extraction des métaux de transition**

Présentée par :

ADJEL FATIMA

Soutenue publiquement le :

Devant le jury composé de :

Salah Belaidi
Djamel Barkat
Amar Dibi
Touhami Lanez
Said Benfarhi
Mahmoud Omari

Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Professeur
Professeur

Président
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

Université de Biskra
Université de Biskra
Université de Batna
Université d'El-oued
Université de Batna
Université de Biskra

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de ma mère et mon neveu Achraf

A mon père

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon immense amour, mon estime, ma profonde affection et ma reconnaissance pour tous les sacrifices consentis pour mon bonheur et ma réussite. Merci pour votre soutien et votre amour. Que Dieu tout puissant te protège et t'accorde longue vie et nous garde toujours réunis pour le bonheur et la prospérité.

A mon mari

A mes frères et sœurs

A ma petite fille chorok et mon petit fils abdelhak

A ma belle mère

Remerciements

Je tiens tout d'abord à présenter mes remerciements à mon DIEU qui m'a aidé et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

J'exprime ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur **D. Barkat**, chef d'équipe du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra, pour avoir accepté de diriger cette étude, pour ses qualités humaines et pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur **S. Belaidi**, Professeur à l'université de Biskra, pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **A. Dibi** et à **S. Benfarhi**, Professeurs à l'Université de Batna, qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Ma gratitude et profonde considération s'adresse à Monsieur **T. Lanez**, Professeur à l'université d'El-oued, pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner ce travail.

Mes plus vifs remerciements à Monsieur **M. Omari**, Professeur et directeur du laboratoire de chimie moléculaire et environnement à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et particulièrement ma famille, M^{elle} **fatima sriti**, maître de conférence à l'université de Biskra et tous les personnels responsables du département de chimie et chimie industrielle.

RESUME

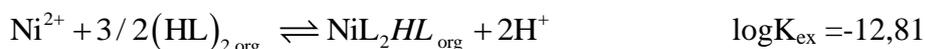
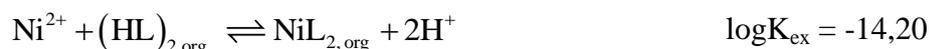
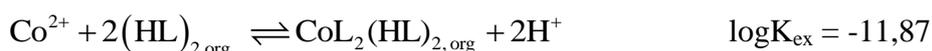
Ce travail porte sur l'extraction synergique des trois métaux cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique en présence de l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO) et la méthyl isobutyl cétone (MIBK) dans le chloroforme.

L'étude du comportement acido-basique de l'acide caprique dans les systèmes chloroforme-eau(Na_2SO_4) et MIBK-eau(Na_2SO_4) a montré que :



L'étude du comportement acido-basique du mélange (acide caprique-TOPO) et (acide caprique- MIBK) dans le système chloroforme-eau(Na_2SO_4) a mis en évidence l'interaction entre acide caprique et le TOPO d'une part et acide caprique et MIBK d'autre part.

On absence du TOPO et MIBK, les complexes de cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) extraits dans la phase organique ont pour stœchiométries $\text{CuL}_2\text{2HL}$, $\text{CoL}_2\text{2HL}$, NiL_2 et NiL_2HL respectivement conformément aux équilibres d'extraction suivants :



A des faibles concentrations de l'agent synergique TOPO et MIBK une synergie positive est observée. Tandis que, l'augmentation de la concentration de TOPO et MIBK dans la phase organique résulte une diminution de l'extraction.

Mots clés : Extraction liquide-liquide, synergisme, Acide caprique, Oxyde tri-n-octyl phosphine, méthyl isobutyl cétone, Cuivre(II), Cobalt(II), Nickel(II).

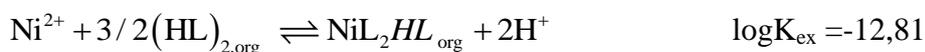
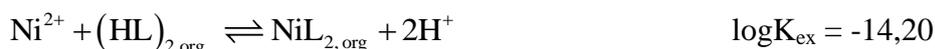
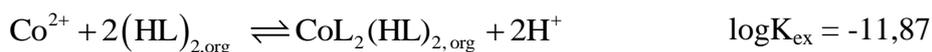
ABSTRACT

In the present work, the synergistic extraction of three metals copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulfate media with capric acid in the presence of synergistic agents tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) and methylisobutylketone (MIBK) into chloroform at 25 °C, has been carried out.

The study of the acid-base behavior capric acid in a biphasic chloroform-water (Na_2SO_4) system showed that $\text{pK}_{\text{A MIBK}} > \text{pK}_{\text{A chloroforme}} > \text{pK}_{\text{A dichlorométhane}}$.

The study of the acid- base behavior of the mixture (capric acid-TOPO) and (capric acid-MIBK) in the chloroform-water (Na_2SO_4) system revealed the interaction between capric acid and TOPO on the one hand and capric acid and MIBK on the other.

In the absence of synergistic agent, the extracted species for copper(II), cobalt(II) and nickel(II) in the organic phase have been found to be $\text{CuL}_2\text{2HL}$, $\text{CoL}_2\text{2HL}$, NiL_2 and NiL_2HL , and their extraction equilibrium can be formulated as:



The presence of the synergistic agent TOPO and MIBK in the system chloroform-water (Na_2SO_4) at low concentrations showed a synergistic effect. Whereas increasing the concentration of TOPO and MIBK in the organic phase results a decrease of the extraction

Keywords: Liquid-liquid extraction, synergism, capric acid, tri-n-octyl phosphine oxide, méthyl isobutyl ketone, Copper(II), Cobalt(II), Nickel(II).

ملخص

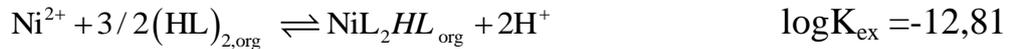
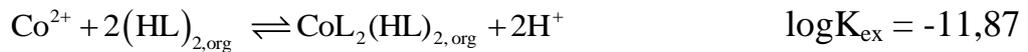
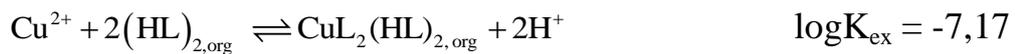
يتركز هذا العمل على دراسة الاستخلاص التداؤبي لثلاث معادن النحاس، الكوبالت والنيكل بطريقة سائل- سائل من وسط كبريتي بواسطة حمض الديكانويك في وجود أكسيد ثلاثي أوكيتل فوسفين (TOPO) و مثيل ايزوبيوتيل سيتون في الكلوروفورم (MIBK)، وذلك في درجة حرارة ثابتة 25 م°.

دراسة سلوك حمض الديكانويك في نظام ذو طورين كلوروفورم- ماء (Na₂SO₄) ، مثيل ايزوبيوتيل سيتون - ماء (Na₂SO₄) و ديكلوروميثان- ماء (Na₂SO₄) وذلك بطريقة المعايرة حمض بأساس أثبتت أن:

$$. pK_A \text{ MIBK} > pK_A \text{ chloroforme} > pK_A \text{ dichlorométhane}$$

ان دراسة سلوك خليط من مستخلصين حمض الديكانويك- TOPO و حمض الديكانويك- MIBK في النظام كلوروفورم- ماء (Na₂SO₄) بطريقة المعايرة بينت وجود تفاعل بين حمض الديكانويك و الأوكسيد TOPO من جهة و حمض الديكانويك و MIBK من جهة اخرى.

في غياب عنصر التآزر، وجد ان المركبات المستخلصة بالنسبة للنحاس، الكوبالت والنيكل في الطبقة العضوية هي NiL₂HL و NiL₂, CoL₂2HL, CuL₂2HL على التوالي، و التفاعلات الحادثة في عملية الاستخلاص تكتب على الشكل التالي:



في حالة وجود عنصر التآزر TOPO و MIBK في الوسط وبتراكيز ضعيفة وجد ان هناك اثر تداؤبي ايجابي. في حين زيادة تراكيز ال TOPO و MIBK أدى الى انخفاض في عملية الاستخلاص.

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل – سائل، التآزر، حمض الديكانويك، أكسيد ثلاثي أوكيتل فوسفين، ثنائي مثيل ايزوبيوتيل سيتون، النحاس، الكوبالت، النيكل.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I

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

I. 1. GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE DES METAUX	03
I.1.1. Loi de distribution- constante de distribution	03
I. 1. 2. Paramètres de l'extraction	05
I. 1. 2. 1. Coefficient de distribution	05
I. 1. 2. 2. Rendement ou efficacité de l'extraction	06
I. 1. 2. 3. Facteur de séparation (α_{MN})	06
I. 1. 3. Choix du solvant	06
I. 1. 3.1. Effet de la nature du solvant sur la distribution des acides carboxyliques	07
I. 1. 4. Classification des systèmes d'extraction	09
I. 1. 4. 1. Extraction par échange de cations	09
I. 1. 4. 2. Extraction par solvation	10
I. 1. 4. 3. Extraction par chélation	11
I. 1. 6. 4. Extraction par échange d'anions ou formation de paires d'ions	11
I. 1. 5. Phénomène de synergisme et antagonisme	12
I. 1. 5. 1. Définition	12
I. 1. 5. 2. Classification des systèmes extractants à l'origine de la synergie	13
I. 2. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUE	14
I. 2. 1. Les extractants bases de schiff	15
I. 2. 2. Les extractants organophosphorés	17
I. 2. 3. Les extractants acides carboxyliques	21

CHAPITRE II

ETUDE DU COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE ET DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE CAPRIQUE

II. 1. PARTIE EXPERIMENTALE	43
II. 1. 1. Produits	43
II. 1. 2. Techniques et appareillages utilisés	43
II. 1. 3. Mode opératoire	44
II. 2. 3.1. Titrage pH-métrique dans un système homogène (eau-éthanol)	44
II. 2. 3. 2. Titrage pH-métrique dans un système à deux phases chloroforme-eau	44
II. 2. DISCUSION DES RESULTATS	45
II. 2. 1. Etude du comportement acido-basique de l'acide caprique par titrage pH-métrique en milieu homogène	45
II. 2. 2. Détermination du degré d'association de l'acide caprique dans le chloroforme	46
II. 2. 3. Détermination des constantes de dimérisation et de distribution de l'acide caprique dans le chloroforme.	50
II. 2. 4. Etude du comportement de l'acide caprique dans un système à deux phases.	51
II. 2. 5. Etude du comportement du mélange Acide caprique – MIBK dans un système à deux phases.	54
II. 3. 5. Etude du comportement du mélange acide caprique – TOPO dans un système à deux phases	59

CHAPITRE III

EXTRACTION SYNERGIQUE DE CUIVRE(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN PRESENCE DE MIBK ET DU TOPO

III.1. PARTIE EXPERIMENTALE	65
III. 1. 1. Les produits chimiques	65
III. 1. 2. Technique et appareillage	65
III. 1. 3. Mode opératoire	65

III. 2. DISCUSSION DES RESULTATS	66
III. 2. 1. Traitement général d'équilibre d'extraction métaux divalents par l'acide caprique	66
III. 2. 2. Étude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique seul	68
III. 2. 2. 1. Effet de pH	68
III. 2. 2. 2. Détermination de degré de polymérisation	71
III. 2. 2. 3. Effet de la concentration de l'extractant	72
III. 2. 2. 4. Effet de diluant	76
III. 2. 3. Extraction synergique de cuivre(II) par l'acide caprique en présence du TOPO	77
III. 2. 4. Extraction synergique de cuivre(II) par l'acide caprique en présence de MIBK	81

CHAPITRE IV

EXTRACTION SYNERGIQUE DU COBALT(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN PRESENCE DE MIBK ET DU TOPO

IV. 1. PARTIE EXPERIMENTALE	85
IV. 1. 1. produits chimiques	85
IV. 1. 2. technique et appareillage	85
IV. 1. 3. Mode opératoire	85
IV. 2. DISCUSSION DES RESULTATS	85
IV. 2. 1. Traitement d'équilibre d'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique	85
IV. 2. 2. Extraction du cobalt par l'acide caprique seule	86
IV. 2. 2. 1. Effet de pH	86
IV. 2. 2. 2. Effet de la concentration de l'extractant	87
IV. 2. 2. 3. Effet de diluant	90
IV. 2. 3. Extraction synergique du cobalt(II) par l'acide caprique en présence du TOPO	91
IV. 2. 4. Extraction synergique du cobalt(II) par l'acide caprique en présence de MIBK	95

CHAPITRE V

EXTRACTION SYNERGIQUE DU NICKEL(II) PAR L'ACIDE CAPRIQUE EN PRESENCE DE MIBK ET DU TOPO

V. 1. Partie expérimentale	99
V. 1. 1. produits chimiques	99
V. 1. 2. technique et appareillage	99
V. 2. Discussion des résultats	99
V. 2. 1. Traitement de l'extraction de nickel par l'acide caprique	99
V. 2. 2. Extraction du nickel par l'acide caprique seul	100
V. 2. 2. 1. Effet de pH	100
V. 2. 2. 2. Détermination de degré de polymérisation du complexe	101
V. 2. 2. 3. Effet de la concentration de l'extractant	102
V. 2. 2. 4. Effet de diluant	107
V. 2. 3. Extraction synergique de Nickel par l'acide caprique en présence de TOPO	108
V. 2. 4. Extraction synergique de nickel par l'acide caprique en présence de MIBK	111

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

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

Figure 1 : Equilibre céto-énolique. Les molécules de la famille des β -dicétones.	11
Figure 2 : Bases de schiff du type anilinesalicylidene.	16
Figure 3 : Structure des composés alkylphosphores.	18
Figure 4 : Structure de dimère d'acide carboxylique.	22
Figure 5: Extraction d'indium par les acides carboxyliques.	26
Figure 6: Formule générale d'un ester de pyridinecarboxylate.	39
Figure 7: Structure d'acide 5-alkylsalicylique.	39
Figure 8: Structure de CA12.	41
Figure 9: Structure de N1923.	41

CHAPITRE II

ETUDE DU COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE ET DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE CAPRIQUE

Figure 10: Titrage pH-métrique de l'acide caprique $5 \cdot 10^{-3}$ M dans le mélange (eau- éthanol) par NaOH 0.1M.	46
Figure 11: Détermination de degré d'association de l'acide caprique dans le chloroforme.	49
Figure 12: L'état d'agrégation de l'acide caprique par la méthode de distribution dans le système chloroforme-eau (Na_2SO_4).	50
Figure 13: Titrage acido-basique de l'acide caprique 0.005M dans le système à deux phases.	53
Figure 14: Distribution de l'acide caprique 0.005M en fonction du pH de la phase aqueuse.	53
Figure 15: Titrage acido-basique du mélange acide caprique (0.005M)-MIBK dans un système à deux phases : chloroforme - eau(Na_2SO_4).	55

Figure 16: Structure des complexes Acide caprique-MIBK.	57
Figure 17: Distribution de l'acide caprique en fonction de pH dans la phase aqueuse dans le système MIBK- chloroforme- eau.	57
Figure 18: Titrage pH-métrique de mélange acide caprique ($5 \cdot 10^{-3}$ M) – TOPO par NaOH (10^{-1} M) dans le système chloroforme- eau.	60
Figure 19: Distribution de l'acide caprique en fonction de pH dans la phase aqueuse dans le système TOPO- chloroforme- eau.	62
Figure 20: Structure des complexes Acide caprique-TOPO.	64

CHAPITRE III

EXTRACTION SYNERGIQUE DE CUIVRE EN PRESENCE DE MIBK ET DU TOPO

Figure 21: Effet de pH sur le pourcentage d'extraction de cuivre (II) à partir d'un milieu sulfate par l'acide caprique dans le chloroforme.	69
Figure 22: Effet de pH sur l'extraction de cuivre par l'acide caprique seule à partir d'un milieu sulfate par l'acide caprique dans le chloroforme.	70
Figure 23: Détermination de degré de polymérisation de decanoate de cuivre.	71
Figure 24 : Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction de cuivre	73
Figure 25 : Structure du complexe de l'ion cuivre avec de l'acide caprique.	74
Figure 26 : Spectre électronique de la phase organique au cours de l'extraction du Cuivre(II) par l'acide caprique $5 \cdot 10^{-3}$ M.	75
Figure 27 : Structure possible d'un complexe de cation métallique (Cu^{2+}) avec l'acide caprique $\text{CuL}_2(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	75
Figure 28: Extraction de Cu^{2+} en milieu sulfate 0.33M par l'acide caprique $5 \cdot 10^{-3}$ M dans différent solvant.	76
Figure 29: Effet de pH sur l'extraction de cuivre par l'acide caprique en présence de TOPO en milieu sulfate 0.33M.	79
Figure 30: Effet de la concentration de TOPO sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique $5 \cdot 10^{-3}$ M dans le chloroforme en milieu aqueux sulfate 0.33M.	80
Figure 31: Effet de pH sur l'extraction de cuivre (II) par le mélange acide caprique $5 \cdot 10^{-3}$ - MIBK en milieu sulfate 0.33M dans le chloroforme.	82

Figure 32: Influence de la concentration de MIBK sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme en milieu sulfate

Figure 33: Spectre électronique de la phase organique au cours de l'extraction du Cuivre(II) par l'acide caprique $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ en présence de MIBK $1,25 \cdot 10^{-3} \text{M}$. 83

Figure 34 : Structure possible d'un complexe de cation métallique (Cu^{2+}) avec l'acide caprique en présence de MIBK. 85

CHAPITRE IV

EXTRACTION SYNERGIQUE DU COBALT (II) EN PRESENCE DE MIBK ET DU TOPO

Figure 35 : Effet du pH sur la distribution du cobalt(II) par l'acide caprique en milieu sulfate 0.33M dans le chloroforme. 87

Figure 36: Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du cobalt(II) en milieu sulfate 0.33M dans le chloroforme. 88

Figure 37: Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction de Co^{2+} par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ dans le chloroforme à $\text{pH} = 8.4$. 89

Figure 38: Structure possible d'un complexe de cation métallique (Co^{2+}) avec l'acide caprique $\text{CoL}_2(\text{HL})_2 2\text{H}_2\text{O}$. 89

Figure 39: Extraction de Cu^{2+} en milieu sulfate 0.33M par l'acide caprique $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ dans différent solvant 90

Figure 40: Effet de pH sur l'extraction du cobalt par le mélange acide caprique(0.02M) - TOPO dans un milieu sulfate de force ionique 1. 93

Figure 41: Effet de la concentration du TOPO sur l'extraction du cobalt par le mélange acide caprique ($2 \cdot 10^{-2} \text{M}$)- TOPO en milieu sulfate (0.33M) dans le chloroforme. 94

Figure 42: Structure du complexe $\text{CoL}_2(\text{HL})_2\text{TOPO}$. 94

Figure 43: Structure du complexe $\text{CoL}_2(\text{HL})_22\text{TOPO}$. 94

Figure 45: Effet de la concentration de MIBK sur l'extraction du cobalt(II) par le mélange acide caprique (0.02M) et MIBK en milieu sulfate (0.33M) dans le chloroforme. 97

Figure 46: Spectre électronique de la phase organique au cours de l'extraction du Cobalt(II) par le mélange acide caprique $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ - MIBK $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$. 98

CHAPITRE V

EXTRACTION SYNERGIQUE DU NICKEL(II) EN PRESENCE DE MIBK ET DU TOPO

Figure 48 : Effet de pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique seul en milieu sulfate (0.33M) dans le chloroforme. 101

Figure 49 : Détermination de degré de polymérisation du complexe extrait de nickel dans le chloroforme en milieu sulfate. 102

Figure 50 : Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du nickel en milieu sulfate 0.33M dans le chloroforme. 103

Figure 51 : Effet de la concentration d'acide caprique sur la constante d'équilibre d'extraction du nickel en milieu sulfate ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33\text{M}$) dans le chloroforme. 104

Figure 52 : Spectre électronique visible de la phase organique lors de l'extraction du Ni(II) par l'acide caprique seule (0.02M) en milieu sulfate ($[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$). 106

Figure 53: Structure du complexe NiL_2 . 106

Figure 54: Structure possible du complexe NiL_2HL . 107

Figure 55: Extraction du nickel(II) en milieu sulfate 0.33M par l'acide caprique 0.02M dans différents solvants. 108

Figure 56: Influence du pH sur l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate de sodium : $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ M}$, $[\text{HL}] = 0,02 \text{ M}$, $[\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 400 \text{ ppm}$. 109

Figure 57: Effet de la concentration de TOPO sur l'extraction de nickel(II) par le mélange acide caprique 0.02M- TOPO en milieu sulfate. 110

Figure 58: Effet de pH sur l'extraction du nickel en milieu sulfate (0.33M) par le mélange acide caprique (0.02M) et MIBK dans le chloroforme. 111

Figure 59: Effet de la concentration de MIBK sur l'extraction du nickel(II) par le mélange acide caprique 0.02M-MIBK en milieu sulfate. 112

Figure 60: Spectre électronique de la phase organique lors de l'extraction du nickel (II) par l'acide caprique en présence de MIBK 113

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

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

Tableau 1 : Constante de distribution et de dimérisation des acides carboxyliques.	8
Tableau 2 : Valeurs des constantes d'extraction des espèces extrait dans différents solvants.	20
Tableau 3 : Comparaison de l'efficacité d'extraction de cadmium, cobalt et nickel par D2EHPA et HTTA (0.25M) seul et en mélange avec TOPO(0.25M) comme agent synergique.	21
Tableau 4 : Constante d'extraction de sodium par les acides carboxyliques.	24
Tableau 5 : Constantes d'extraction les métaux alcalino-terreux par les acides carboxyliques.	25
Tableau 6 : Constante d'extraction de carboxylate d'Al, Ga, In et Tl.	28
Tableau 7 : Constantes d'extraction des carboxylates de cuivre.	33
Tableau 8 : Constantes d'extraction de benzoate de cuivre dans un système à deux solvants 1-octanol/benzène.	36
Tableau 9 : Constantes d'extraction des espèces extrait benzoate de cuivre dans un système à deux solvants 2-octanone/benzène.	36

CHAPITRE II

ETUDE DU COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE ET DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE CAPRIQUE

Tableau 10 : Valeurs de pK_A dans les systèmes: Chloroforme – eau $[Na_2SO_4]= 0.33$ M MIBK – eau $[Na_2SO_4]= 0.33$ M et dichlorométhane- eau $[Na_2SO_4]= 0.33$ M.	54
Tableau 11 : Les Valeurs de pK_A calculés par la méthode de titrage dans le système Chloroforme – eau $[Na_2SO_4] = 0.33$ M (force ionique $\mu = 1$).	56

Tableau 12: Les valeurs de pK_A calculés par la méthode de distribution dans le système Chloroforme – eau $[Na_2SO_4] = 0.33 M$ (force ionique $\mu = 1$). 58

Tableau 13 : Valeurs de pK_A calculé par la méthode de titrage de mélange acide caprique-TOPO dans le système chloroforme – eau. 61

Tableau 14 : Valeurs de pK_A calculé par la méthode de distribution de mélange acide caprique-TOPO dans le système chloroforme – eau. 63

CHAPITRE III

EXTRACTION SYNERGIQUE DE CUIVRE EN PRESENCE DE TOPO ET MIBK

Tableau 15 : Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique, $\text{Log } K_{\text{ex}}$, dans différents diluants. 77

CHAPITRE IV

EXTRACTION SYNERGIQUE DE COBALT EN PRESENCE DE MIBK ET DU TOPO

Tableau 16 : Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cobalt (II) par l'acide caprique, $\log K_{\text{ex}}$, dans différents diluants. 91

CHAPITRE V

EXTRACTION SYNERGIQUE DU NICKEL(II) EN PRESENCE DE MIBK ET DU TOPO

Tableau 17 : Valeurs des constantes d'extraction ($\log K_{\text{ex}}$) des complexes nickel formés avec l'acide caprique. 105

Tableau 18 : Valeurs des constantes d'extraction ($\log K_{\text{ex}}$) du nickel(II) avec l'acide caprique par différents solvants. 107

Tableau 19 : Corrélation entre l'extraction synergique du cuivre(II), cobalt(II) et du Nickel(II). 114

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS

BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION

LIQUIDE- LIQUIDE DES METAUX

Ce chapitre propose un certain nombre d'outils bibliographiques théoriques et expérimentaux permettant de justifier et de mieux comprendre la démarche adoptée au cours de nos travaux.

La technique d'extraction utilisée dans le cadre de notre étude est l'extraction liquide-liquide. Le principe de cette technique ainsi que les grandeurs caractéristiques des équilibres associés sont présentés dans ce chapitre.

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

L'extraction est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agro-alimentaire [1].

L'extraction par solvants est un autre nom pour la distribution liquide-liquide, c'est-à-dire, la distribution d'un soluté (ions métalliques) dissous entre deux liquides qui ne doivent pas être complètement mutuellement miscibles. Elle est basée sur l'utilisation d'un extractant organique dilué dans un solvant organique mis en contact avec la solution d'alimentation qui contient le soluté (métal) à séparer. Par mélange des deux phases non miscibles, l'ion métallique réagit avec l'extractant pour former un complexe, qui est plus soluble dans la phase organique que dans la phase aqueuse. En conséquence, le complexe est transféré à la phase organique.



Avec :

M_{aq}^{2+} : Ion métallique en solution aqueuse

HL(org) : Extractant dissous dans la phase organique

ML₂ (org) : Complexe métal/extractant dans la phase organique

I. 1. 1. Principe de l'extraction liquide-liquide

La mise en contact de deux phases aqueuse et organique non miscible entraîne une distribution de l'espèce métallique M entre celles-ci. Au cours de ce transfert, le potentiel

chimique de l'espèce métallique diminue en phase aqueuse et augmente en phase organique. A l'équilibre, les potentiels chimiques du soluté M sont égaux dans les deux phases; on peut donc écrire :

$$\mu_{M, aq} = \mu_{M, org}$$

Les indices aq et org désignent respectivement les phases aqueuses et organiques.

Par définition :

$$\mu_{M, aq} = \mu_{M, aq}^0 + RT \log a_{M, aq} \quad (1)$$

$$\mu_{M, org} = \mu_{M, org}^0 + RT \log a_{M, org} \quad (2)$$

μ_M^0 : Potentiel chimique standard de M dans la phase aqueuse et organique.

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

A l'équilibre d'extraction, les potentiels chimiques de M dans les deux phases sont égaux :

On obtient alors que :

$$\mu_{M, aq}^0 + RT \log a_{M, aq} = \mu_{M, org}^0 + RT \log a_{M, org} \quad (3)$$

Cela permet d'écrire :

$$\frac{a_{M, org}}{a_{M, aq}} = e^{-\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right)} = K_M = Cte \quad (4)$$

Avec :

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

T : température absolue (Kelvin) ;

$\Delta\mu^0$: enthalpie libre standard de transfert d'une mole d'une phase à l'autre (J.mol⁻¹).

K_M : constante thermodynamique appelé constante de distribution ou de partage.

Le transfert d'un soluté M 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. Paramètres de l'extraction

I. 1. 2. 1. Coefficient de distribution

On peut relier les activités thermodynamique (a) du soluté à ses concentrations $C_{M, aq}$ et $C_{M, org}$ dans les deux phases grâce aux facteurs d'activité γ_M par la loi de Berthollet Nernst:

$$a_M = \gamma_M C_M \quad \gamma_M : \text{facteur d'activité}$$

On a:

$$K_M = \frac{a_{M, org}}{a_{M, aq}} = \frac{\gamma_{M, org} \cdot C_{M, org}}{\gamma_{M, aq} \cdot C_{M, aq}} = e^{-\left(\frac{\Delta H^0}{RT}\right)} \quad (6)$$

On définit souvent un coefficient analytique, le coefficient de distribution ou de partage K_d par la relation suivante :

$$K_d = \frac{C_{M, org}}{C_{M, aq}}$$

$$K_M = \frac{\gamma_{M, org}}{\gamma_{M, aq}} K_d$$

Dans le cas des solutions infiniment diluées, le facteur d'activité tend vers 1 et donc :

$$a_M = C_M$$

Alors:

$$K_M = K_d \quad (7)$$

La constante de distribution K_M est la constante de la réaction chimique qui a lieu entre le soluté et l'extractant lors du transfert de ce soluté d'une phase à l'autre.

Les relations (6) et (7) ne sont pas valables que si l'espèce métallique se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un nouveau paramètre D plus utile est alors utilisé; le coefficient de distribution D_M .

$$D_M = \frac{\sum C_{M, org}}{\sum C_{M, aq}} \quad (8)$$

où $\Sigma C_{M, org}$ désigne la somme des concentrations du cation métallique M sous toutes ses formes en phase organique et $\Sigma C_{M, aq}$ la somme des concentrations du cation métallique M sous toutes ses formes en phase aqueuse.

I. 1. 2. 2. Rendement ou efficacité de l'extraction

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

$$E_M = 100 \frac{C_{M, org} \cdot V_{M, org}}{C_{M, org} \cdot V_{M, org} + C_{M, aq} \cdot V_{M, aq}}$$

$$= 100 \frac{D_M}{D_M + \left(V_{M, aq} / V_{M, org} \right)}$$

Dans le cas où les volumes des deux phases sont égaux ($V_{M, aq} / V_{M, org} = 1$)

$$E_M = 100 \frac{D_M}{D_M + 1}$$

I. 1. 2. 3. Facteur de séparation (α_{MN})

Le coefficient de sélectivité ou le facteur de séparation (α_{MN}) de deux espèces métalliques M et N est défini comme étant le rapport de leurs coefficients de distribution D_M et D_N établis dans les mêmes conditions.

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

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité, c'est à dire, l'un des coefficients de distribution est très faible et l'autre relativement important.

I. 1. 3. Choix du solvant

L'utilisation d'un solvant approprié pour une séparation efficace est très importante. Les chélates métalliques et de nombreuses molécules organiques, étant composés essentiellement covalentes n'imposent pas de nombreuses restrictions sur le solvant et les règles générales de solubilité sont d'une grande utilité. Dans les systèmes d'association des ions et en particulier les ions de type oxonium, le rôle de solvants est très important. Cela est dû à l'implication de solvant dans la formation d'espèces extractibles.

En générale, les solvants organiques les plus utilisés dans l'extraction liquide-liquide sont ceux qui ont une constante diélectrique (ϵ) faible ($\epsilon < 15$).

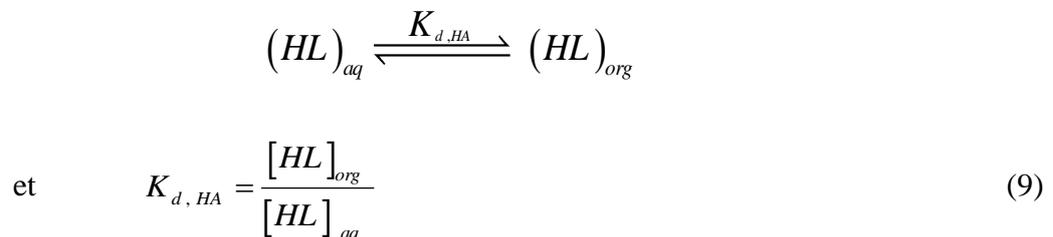
La constante diélectrique(ϵ), définit la polarisabilité moléculaire (ou polarisation moléculaire); elle permet de se rendre compte de l'affinité des solvants entre eux.

I. 1. 3. 1. Effet de la nature du solvant sur la distribution des acides carboxyliques

Un grand nombre de molécules organiques présentent une solubilité au moins dix fois plus forte dans les solvants organiques que dans l'eau. La valeur de K_D est donc, dans ces cas, supérieur à 10.

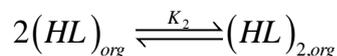
Dans l'extraction par solvant des ions métalliques avec les acides carboxyliques, il est important d'avoir des informations sur la distribution des acides carboxyliques entre les phases aqueuse et organique. Les acides carboxyliques sont connus pour dimériser dans les solvants aprotiques apolaires (solvants non solvates).

L'équilibre de partage d'un acide carboxylique sous forme monomérique entre les phases organique et aqueuse et le coefficient de partage associé s'écrivent :



Où les indices référer à la phase aqueuse (aq) ou la phase organique (org).

En phase organique ils se dimérisent suivant la réaction :



Avec $(HL)_{2,org}$ dénotant l'acide dimère dans la phase organique et la constante de dimérisation définie comme

$$K_2 = \frac{[(HL)_{2,org}]}{[HL_{org}]^2} \quad (10)$$

Dans l'extraction par solvant des ions métalliques avec les acides carboxyliques, ces équilibres devraient être pris en considération avec la dissociation de HA dans la phase aqueuse:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][L^-]}{[HL]} \quad (11)$$

Pour les acides carboxyliques, les valeurs de K_D sont plus élevées pour les solvants polaires, tels que le 4-méthyl-2-pentanone et de l'octanol, que pour les solvants non polaires, tels que le benzène et l'hexane. Au contraire, les valeurs K_2 sont plus élevées dans les solvants non polaires que dans les solvants polaires. Ces résultats sont dus à la solvation des acides carboxyliques dans les solvants polaires ou de coordination. Ainsi, pour un acide carboxylique [2- 4] on a :

$$\log K_2 = - 2 \log K_D + \text{constant}$$

Les valeurs des constantes de partition et de dimérisation de certains acides carboxyliques à 25°C sont répertoriées dans le tableau 1.

Tableau 1: Constante de distribution et de dimérisation des acides carboxyliques [5].

Acide	Solvant					
	Toluene	Benzene	chloroform	1,2-DCE	NB	IPE
Propanoïque: $\log K_d$	-1.47	-1.36	-0.96	-0.99	-0.86	-0.09
$\log K_2$	2.39	2.21	1.94	1.53	0.97	-0.30
Butanoïque: $\log K_d$	0.68 [6]	-0.79	-0.27 [8]	-0.39	-0.34	0.48
$\log K_2$	1.98 [6]	2.38	1.69 [8]	1.45	0.95	-0.37
Pentanoïque: $\log K_d$	-0.20 [8]	-0.16	0.19 [8]	0.23	0.23	1.05
$\log K_2$	2.30 [8]	2.36	1.82 [8]	1.35	1.01	-0.20
Hexanoïque: $\log K_d$	0.56 [8]	0.31	1.05 [8]	0.82	0.77	1.48
$\log K_2$	2.13 [8]	2.45	1.40 [8]	1.19	0.96	-0.19
Octanoïque: $\log K_d$		1.67 [7]	2.17 [7]			
$\log K_2$		2.51 [7]	2.46 [7]			

Decanoïque: $\log K_d$		2.41[9]		
$\log K_2$		2.80 [9]		
Benzoïque: $\log K_d$	0.06 [4]	0.14[4]	0.76[10]	0.59[4]
$\log K_2$	2.48 [4]	2.46[4]	1.46[10]	1.56[4]

- La plus grande solvation de l'acide monomère, défavorise la dimérisation.
- La plus grande solvation favorise la partition d'un acide et ainsi l'augmentation de la constante de partition.
- Les valeurs de $\log K_D$ augmentent avec le nombre d'atome de carbone d'acides carboxyliques.
- L'incrément de $\log K_D$ pour un groupement méthylène ajoutée est principalement due à la contribution du groupe méthylène à la partition et c'est ainsi qu'il varie peu d'un solvant à l'autre, c.à.d. $\Delta \log \frac{K_D}{CH_2} = 0.56 - 0.64$ [11-13].

I. 1. 4. Classification des systèmes 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 extractante. Selon la nature chimique de l'extractant et le type d'interaction, on classe les phénomènes d'extraction en quatre catégories [14] :

- l'extraction par solvation;
- l'extraction par échange de cations;
- l'extraction par chélation;
- l'extraction par échange d'anions ou par paires d'ions;

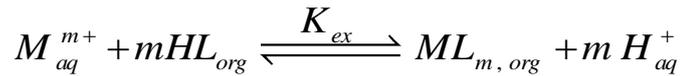
Les paragraphes suivantes ont pour but de présenter ces différents systèmes en dégagant les mécanismes fondamentaux qui régissent l'extraction d'espèces.

I. 1. 4. 1. Extraction par échange de cations

Les extractants impliqués dans ce type d'extraction sont des composés organiques lipophiles ayant un caractère acide ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_3$, $-\text{SH}$, PO_3H_2 , $-\text{NH}_2$, ...), ou encore des sels de tels composés.

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

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



Avec

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

D'où

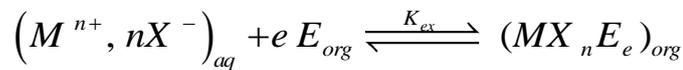
$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log [HL]_{org} + m pH$$

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

I. 1. 4. 2. Extraction par solvation

La solvation peut être définie comme étant la coextraction d'un cation et d'un anion initialement présents en solution aqueuse et transférés ensemble en phase organique grâce à un extractant organique lipophile neutre disposant d'hétéroatomes (O, S, P ou N). Ces derniers ont la faculté d'engager leurs doublets libres pour former une liaison de coordination avec un acide de Lewis (proton ou cation métallique), en éliminant les molécules d'eau hydratant le complexe en phase aqueuse [15].

Les équilibres qui régissent ce type d'extraction sont de la forme :



Avec X^- = ligand anionique, organique ou non, complexant le cation métallique,

E = extractant organique extractante lipophile neutre.

Les systèmes d'extraction par solvation ont la particularité suivante : l'équilibre d'extraction est le plus souvent régi par la concentration de l'ion antagoniste X^- en phase aqueuse.

I. 1. 4. 3. Extraction par chélation

Dans un système d'extraction par chélation, la molécule extractante joue souvent à la fois un rôle solvatant (ou complexant) et d'échangeur de cation. Il possède un groupement fonctionnel donneur (atomes d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordiner avec le cation métallique et un groupement acide tel que -OH ou -SH afin de former un chélate métallique qui sera alors extrait.

En titre d'exemple, les extractants β -dicétones. Ces ligands existent sous deux formes (cétone et énol) comme le montre l'équilibre cétone-énolique (Figure 1) [15]. Les β -dicétones coordinent les cations métalliques par l'intermédiaire des deux atomes d'oxygène de la forme anionique énolate de la molécule.

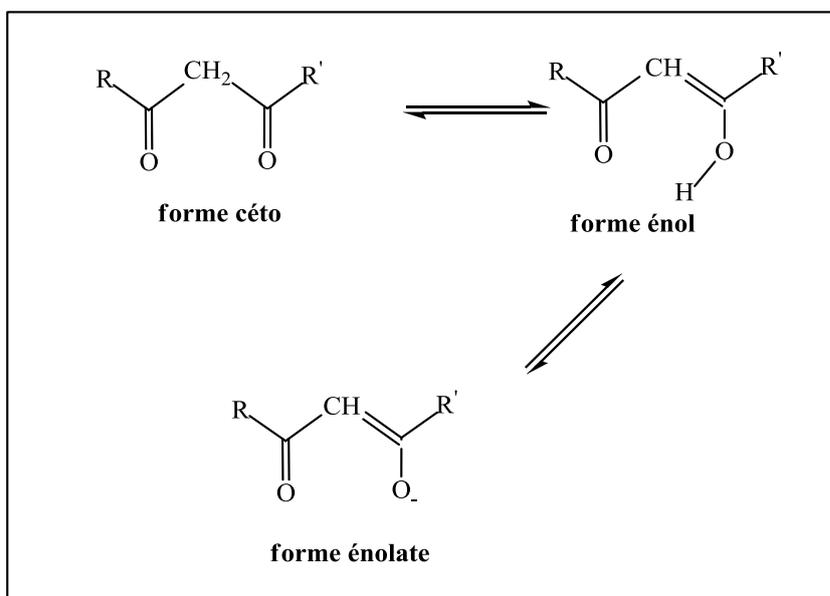
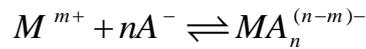


Figure 1 : Equilibre cétone-énolique des molécules de la famille des β -dicétones.

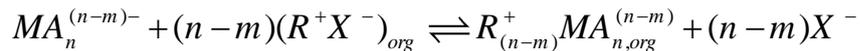
I. 1. 4. 4. Extraction par échange d'anions ou formation de paires d'ions

Les extractants échangeurs d'anions sont principalement des sels de bases organiques capables d'interagir avec des complexes métalliques neutres ou anioniques pour former des paires d'ions transférables en phase organique. On trouve dans cette classe les sels d'amines lipophiles protonées (ALAMINE 336, HOSTAREX A324), ainsi que les sels d'ammonium quaternaire (ALQUAT 336).

Certain milieux aqueux (acide minéral HA) complexent les cations métalliques en formant des espèces anionique qui régi par l'équilibre suivant :



Au cours de la réaction d'échange, il se forme une paire d'ions entre le réactif cationique (R^+X^-) et le complexe métallique anionique :



R^+X^- : Extractant dans la phase organique

I. 1. 5. Phénomène de synergisme et antagonisme

I. 1. 5. 1. Définition

La synergie reflète communément un phénomène par lequel deux ou plusieurs extractants, agissant ensemble créent un effet plus grand que la somme des effets attendus s'ils avaient opéré indépendamment, ou créent un effet que chacun d'entre eux n'aurait pas pu obtenir en agissant isolément. L'agent synergique peut solvater ou complexer le cation métallique en remplaçant partiellement ou entièrement les molécules de la sphère d'hydratation [1, 16]. Le complexe mixte devient ainsi plus hydrophobe [16, 17,18].

D'autre part, l'ajout de quantités croissantes d'un extractant neutre conduit à une augmentation initiale de l'extraction, suivi par une diminution de cette amélioration, puis un antagonisme pour les plus fortes concentrations dû au blocage de la fonction échangeuse d'ion. Certains auteurs utilisent les termes « antisnergie » ou « synergie négative » [19, 20] pour désigner cette diminution de l'effet synergique. D'autres préfèrent employer l'expression « destruction de synergie » [21].

L'extraction par synergisme a été mise en évidence en 1954 par Cuninghame [22], puis appelée synergisme par Blake [23].

Le coefficient de distribution observé expérimentalement, pour tout mélange de deux extractants S_1 et S_2 , peut être décomposé selon [24]:

$$D_{exp} = D_{S_1} + D_{S_2} + \Delta D \quad (12)$$

D_{S1} et D_{S2} , sont les coefficients de distribution obtenus séparément avec 2 extractants S_1 et S_2 , ΔD représente l'amplitude de l'accroissement synergique de l'extraction.

- si $\Delta D > 0$, le système est synergique ;
- si $\Delta D < 0$, il s'agit d'un effet antagoniste ;
- si $\Delta D = 0$, le système n'est pas synergique.

Un coefficient de synergie est également utilisé pour mesurer l'ampleur de la synergie :

$$SC = \frac{D_{12}}{D_1 + D_2} \quad (13)$$

Les causes de synergisme sont généralement dues à l'augmentation du caractère hydrophobe d'un complexe métallique par addition d'un ligand lipophile [25].

Le synergisme est en général caractérisé par une réaction qui a lieu en phase organique et qui est due :

- soit au pouvoir extractant du mélange qui diffère de celui des réactifs pris séparément,
- soit à la composition des espèces métalliques dans la phase organique qui est différente de celle obtenue en utilisant chaque réactif seul [18].

I. 1. 5. 2. Classification des systèmes extractants à l'origine de la synergie

Healy [26] a classé les systèmes synergiques pour l'extraction liquide-liquide des métaux en six catégories :

- un échangeur de cations - un extractant neutre,
- deux échangeurs de cations,
- deux extractants neutres,
- un échangeur d'anions - un extractant neutre,
- un échangeur d'anions - un extractant acide,
- deux échangeurs d'anions.

Les systèmes « échangeur de cations - extractant neutre » sont les plus fréquemment utilisés lors de l'extraction des métaux. Ils seront également utilisés dans notre étude.

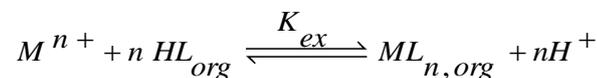
Marcus [25] propose que les facteurs influençant l'extraction synergique soient directement liés à:

- la basicité et la structure de l'agent synergique, qui est doit être plus basique que les molécules de solvant entourant le complexe,

- la nature du diluant (il doit augmenter la lipophilie du complexe sans créer de gêne stérique autour de celui-ci pour l'intervention de l'agent synergique),
- l'insaturation des sites de coordination du métal complexé (l'agent synergique doit pouvoir coordonner le métal),
- l'effet de taille de la sphère de coordination. Ainsi, la contraction de l'ion métallique (c-à-d la diminution de la taille des ions métalliques lorsque le numéro atomique augmente) rend l'approche des ligands plus difficile,
- le pouvoir complexant de l'agent chélatant et la stabilité des complexes formés.

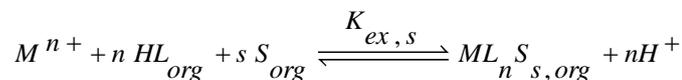
Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans un tel système sont les suivants :

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



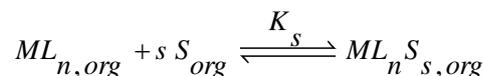
K_{ex} : constante d'équilibre d'extraction.

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



$K_{ex,s}$: constante d'équilibre d'extraction synergique.

- De ces deux équilibres dérive l'équilibre synergique suivant :



K_s : constante de synergie.

I. 2. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUE

L'extraction liquide- liquide s'est montrée comme une méthode de séparation physico-chimique très répandue à l'échelle industrielle. Elle permet d'extraire des espèces chimiques minérales ou organiques sous forme moléculaire ou ionique même à l'échelle de micro-traces.

Les ligands organiques utilisés lors des études sur l'extraction liquide- liquide des métaux sont principalement des acides mono carboxyliques (aliphatique, aromatique et α -bromo décanoïque), di- carboxylique (oxalique) et hydroxycarboxyliques (citrique, tartrique,...), des acides organophosphorés, des bases de schiff et des études impliquant des β -dicétones (TTA, acétylacétone,...) et autres composés comme les oximes et hydroxyoxime, ... sont également disponibles. Notre laboratoire s'intéresse à l'extraction liquide- liquide des métaux et particulièrement par les extractant base de schiff (dérivé de salicylidène aniline) [27], D2EHPA [28] et les acides carboxyliques [29].

Ce paragraphe expose les études bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux par les bases de schiff ainsi que par les acides organophosphorés et les acides carboxyliques, décrites dans la littérature.

I. 2. 1. Les extractants bases de schiff

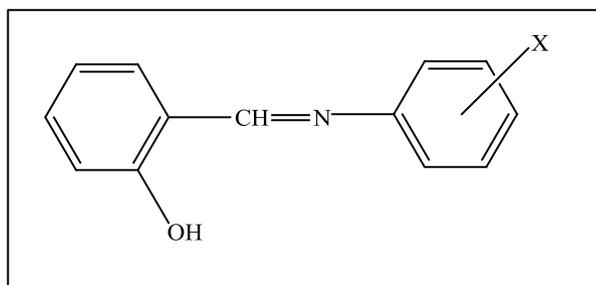
les base de Schiff, nommé d'après Hugo Schiff, sont des composés comportant une double liaison "C=N" avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle, et pas un hydrogène, ce sont donc les imines secondaires.

Les ligands types bases de Schiff et leurs complexes représentent une classe importante de chélatants dans la chimie de coordination. Ces composés ont toujours joué un rôle important dans différents domaines de la chimie. En effet, des efforts conséquents ont été déployés pour systématiser les méthodes synthétiques pour l'obtention de ces composés. Cette catégorie de composés a été une sorte de modèles pour les ligands porphyrines et leurs complexes de métaux de transition qui ont suscité pendant très longtemps une attention très particulière chez beaucoup de chercheurs et ce, en se basant sur leur importance sur le plan biologique ainsi que sur le plan industriel étant donné que ces structures dérivent systématiquement des produits présents dans les systèmes vivants notamment dans le foie qui constitue le siège de nombreuses réactions d'oxydation au moyen des cytochromes.

L'utilisation des bases de Schiff du type anilinesalicylidène en extraction liquide-liquide bien que peu développé par rapport aux autres extractants a connu ces dernières décennies un essor relativement grand [30, 31]. En effet, quelques laboratoires ont évoqué des travaux réalisés en extraction liquide-liquide classique ou par point de trouble, utilisant les anilinesalicylidènes. Notre laboratoire s'est particulièrement intéressé à ce sujet et a établi un

certain nombre de résultats dans ce domaine par utilisation de toute une variété de bases de Schiff dont les anilinesalicylidènes [27, 32- 34].

Une série de bases de Schiff du type anilinesalicylidène différemment substituées (figure 2) ont été utilisées comme des nouvelles molécules extractantes vis-à-vis de l'extraction de cuivre(II) en milieu sulfate (force ionique=1) dans le chloroforme. La stoechiométrie des complexes extraits est du type $\text{CuL}_2(\text{HL})$ et les constantes d'extraction dépend de la position de substituant sur la partie aniline [31].



X= H, o-CH₃, o-OCH₃, p-OCH₃, m-OCH₃

Figure 2 : Bases de Schiff du type anilinesalicylidène

Une étude similaire est effectuée par boukraa et benabdallah [35], qui décrit l'effet de substituant sur l'extraction cuivre(II). Ils ont trouvé qu'avec l'anilinesalicylidène (SAN), le cuivre(II) est extrait comme un complexe chélate mixte, CuL_2HL . En présence de substituant, le complexe est extrait comme chélate simple, CuL_2 . Après la détermination des constantes d'extraction, l'efficacité de l'extraction suit l'ordre suivant:



Aidi et Barkat [27] ont étudié l'extraction par solvant du cuivre(II) ($1.5 \cdot 10^{-3}$) en milieu sulfate ($[\text{Na}_2\text{SO}_4]= 0.33\text{M}$) par N-(2- hydroxybenzylidène) aniline (0.01- 0.04M) en fonction des paramètres suivants : pH, concentration de l'extractant, la nature de diluant, et la température. Ils ont trouvé que :

- Les espèces extraites est de forme CuL_2 dans le cyclohexane et le toluène et un mélange de CuL_2 , CuL_2HL dans le chloroforme ;
- L'extraction augmente avec la température, ceci implique que l'extraction est endothermique ;
- L'extraction est meilleure dans l'ordre suivant : cyclohexane > toluène > chloroforme.

Dans la bibliographie consultée il existe un nombre réduit de données sur la capacité complexant des bases de Schiff dérivées de 2-amino- pyridine. Les seules données existantes sur 4-MPSI et 6-MPSI sont celles de Császár et Balog [36] qui étudient les complexes de Ni(II) en milieu chloroformique et cétonique et leur attribuent les formules Ni(4-MPSI)₂2H₂O et Ni(6-MPSI)₂, en agissant 4-MPSI comme ligand bidenté et 6-MPSI comme tridenté.

Les bases de Schiff dérivées de salicylaldéhyde (Salens) comme ligands polydentés sont connus pour former des complexes très stables avec des ions de métaux de transition, en particulier le cuivre [37, 38].

Le bis (3-dialkylaminométhylsalicylaldimine), l'un des dérivées simples de la salen, a été utilisé en 2002 par S. G. Galibraith et coll. pour l'extraction simultanée de certains métaux de transition et leurs anions sulfate associés [39]. Cette étude a permis de démontrer la faisabilité de leurs applications comme agents extractants pour la récupération des métaux de base à partir des solutions lixiviations des minerais de sulfures.

Kantekin et Ocak ont rapporté l'utilisation d'une base de schiff N₂O₂S₂ contenant des groupements aromatiques pour le transfert des ions métalliques différents de la phase aqueuse à la phase organique dans le système d'extraction liquide-liquide [40, 41].

I. 2. 2. Les extractants organophosphorés

Les organophosphorés sont les extractants sélectifs de métaux à l'échelle industrielle qui connaissent aujourd'hui un développement spectaculaire [42- 45]. Ils sont caractérisés par un centre actif formé d'un atome de phosphore entouré soit par un atome d'oxygène et/ou par des groupements organiques ramifiés par des groupes alkyles. Ils agissent à la fois comme échangeur cationique (cas des extractants acides), et comme extractants neutres ou solvatant [46].

Les réactifs appartenant à cette classe sont [46- 48]:

- les acides organophosphoriques tels que l'acide di (2-éthylhexyle) phosphorique (D2EHPA) et l'acide dibutylphosphorique (DBP)
- les acides organophosphoniques telles que les mono (2-éthylhexyle) ester de l'acide 2-éthylhexylphosphonique (PC-88A)
- les acides organophosphiniques tels que le di (2,4,4-triméthylpentyl) phosphinique (CYANEX 272)

- les acides thiophosphoriques tels que l'acide di (2-éthylhexyle) dithiophosphoriques (DTPA)
- les acides thiophosphiniques tels que l'acide di (2,4,4-triméthylpentyle) monothiophosphinique (CYANEX 302) et l'acide di (2,4,4-triméthylpentyl) dithiophosphinique (CYANEX 301).

Leurs structures sont représentées par la Figure 3.

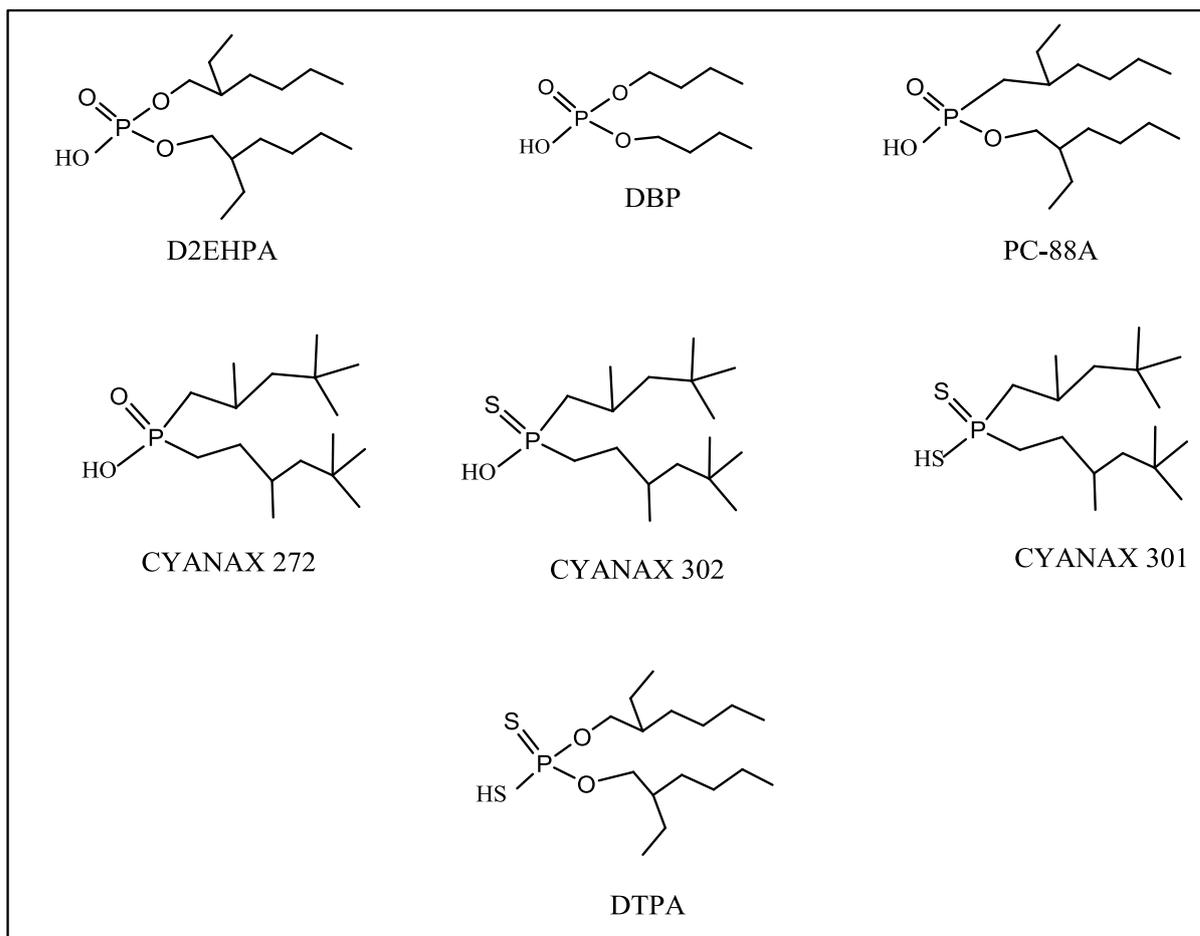


Figure 3 : Structure des composés alkylphosphorés

Les dérivés d'acide dialcyles phosphoriques, phosphoniques et phosphiniques ont été utilisés pendant des années comme extractants efficaces en hydrométallurgie de l'uranium, terres rares et les métaux non ferreux [49,50].

L'extraction du nickel avec D2EHPA a été étudiée par de nombreux chercheurs. Madigan [51] a étudié l'extraction liquide-liquide du nickel en solution aqueuse de sulfate par

D2EHPA dans le kérosène et a proposé que le composé NiL_2 a été formés dans la phase organique. Brisk et Mcmanamey [52], Smelov et Chubukov [53] travailler dans deux milieux sulfate et nitrate, ils ont constaté qu'une seule molécule dimère d'acide a été formé dans les espèces extraites sous une variété de diluants d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Grimm et Kolarik [54] et Komasaawa et al [55], utilisant à la fois des diluants aliphatiques et aromatiques, ont expliqué l'extraction de Ni^{2+} à partir du milieu nitrate en supposant la formation de $NiL_2(HL)_4$. Sato et Nakamura [56] ont proposé la formation de $NiL_2(H_2O)_2$ après les études spectroscopiques de ce composé solide obtenu en chargeant du métal dans la phase organique. Komasaawa et al [57] ont étudié l'effet de diluants sur l'extraction du nickel en milieu nitrate et ont montré que les espèces $NiL_2(HL)_2$ sont formés dans les diluants d'alcool et $NiL_2(HL)_4$ formés dans les diluants apolaires ou faiblement polaires.

J. S. Preston [58] a étudié l'extraction du nickel(II) et du cobalt(II) en milieu nitrate (1M NH_4NO_3) par les trois acides organophosphorés (D2EHPA, PC88A et PIA-8) dans le xylène. Il a constaté qu'une augmentation de la température de 20°C à 50°C a permis d'extraire le cobalt(II) pour des faibles valeurs de pH, l'extraction suit l'ordre PIA-8 > D2EHPA > PC88A. Par contre, pour le nickel (II), l'effet de température n'est pas significatif. Il a aussi observé que la séparation de Co – Ni augmente avec la température et augmente dans l'ordre suivant : D2EHPA (0,78 unité de pH) < PC88A (1,49) < PIA-8 à une température égale à 50 °C.

L'extraction du cobalt et du nickel par ces extractants s'effectue selon les réactions générales suivantes :



Le complexe du cobalt extrait est sous la forme tétraédrique et de stoechiométrie $Co(HL_2)_2$ (n=2), par contre dans le cas du nickel, l'auteur a montré que suivant la concentration de l'extractant, trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II) :

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



L'extraction et la séparation de l'indium(III) et du galium(III) en milieu chlorure par les acides organophosphorés tels que le D2EHPA, PIA-8 et EHPNA a été réalisée par S. Nishihama et coll. [59]. Ils ont montré que le D2EHPA est l'extractant le plus convenable vis-à-vis de la séparation du galium et de l'indium, et que l'indium est le mieux extrait que le galium. Pour les deux métaux, le complexe organométallique extrait dans la phase organique est de la forme $ML_3(HL)$.

L'extraction du zinc(II), cuivre(II), cobalt(II), cadmium(II) et nickel(II) dans des milieux aqueux différents, 1 M (Na, H)NO₃ et 1 M (Na, H)Cl par le D2EHPA dans le dodécane a été réalisé par R. Grimm et Z. Kolarik [60]. Les stœchiométries des espèces extraits sont : ZnL₂HL, ZnL₂2HL, CuL₂2HL, CoL₂2HL, CdL₂3HL et NiL₂4HL dans les deux milieux aqueux. Les géométries des complexes organométalliques extraits pour le Cu, Co et le Ni sont, plan carré, tétraédrique et octaédrique respectivement dans les diluant inerte (dodécane, cyclohexane, tétrachlorure de carbone et le benzène) [61]. Ils ont aussi montré que l'ordre d'extraction du Zn(II), Cu(II), Cd(II), Co(II) et Ni(II) par l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique est le suivant [62]:

- Zn(II) > Cd(II) > Cu(II) > Co(II) > Ni(II); dans le milieu nitrate.
- Zn(II) > Cu(II) > Cd(II) ≈ Co(II) > Ni(II); dans le milieu chlorure.

Ghebghoub et Barkat [28] ont étudié l'extraction par solvant du cuivre(II) en milieu sulfate de sodium ($\mu=1$) par l'acide di(2-éthyl hexyle) phosphorique(D2EHPA) et dans une gamme de concentration 0,01-0,04M à 25°C. Des solvants polaires et non polaires ont été utilisés comme diluants. Leur but est de déterminer les coefficients stœchiométriques des complexes extraits et leurs constantes d'extraction et l'effet de diluants pour ce système d'extraction. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2

Tableau 2 : Valeurs des constantes d'extraction des espèces extrait dans différents solvants.

Solvant	Octanol-1	MIBK	Toluène	CCl ₄	Cyclohexane
log K_{ex}	3.69 ± 0.01	4.57± 0.01	4.95± 0.01	4.60± 0.01	4.21± 0.01
Espèce extrait	CuL ₂	CuL ₂	CuL ₂ (HL)	CuL ₂ (HL)	CuL ₂ (HL)

Jafari et al [63] ont étudié l'extraction des ions de cadmium, de cobalt et de nickel à partir des solutions de lixiviation par D2EHPA et HTTA en absence et en présence de TOPO comme agent synergique dans le dichlorométhane. Les auteurs observent, au vu des données expérimental (tableau 3), une extraction synergique d'ions cadmium et nickel par les deux extractants en présence de TOPO, en revanche, une interaction antagoniste pour les ions de cobalt. Ils ont aussi constaté que l'ordre de sélectivité présenté dans l'extraction des ions étudiés à pH 3,82 par D2EHPA diffère de celui obtenu par le mélange de D2EHPA et TOPO. Toutefois, cette sélectivité est restée invariante lors de l'extraction par l'acide D2EHPA ou HTTA seul ou de leurs mélanges avec TOPO.

Tableau 3 : Comparaison de l'efficacité d'extraction de cadmium, cobalt et nickel par D2EHPA et HTTA (0.25M) seul et en mélange avec TOPO(0.25M) comme agent synergique[63].

Extractant	pH = 5.13			pH = 3.82		
	Cd	Co	Ni	Cd	Co	Ni
TOPO	17.6	0.03	0.7	6.2	13.4	11.8
D2EHPA	93.0	5.5	8.7	43.5	67.0	59.1
HTTA	92.0	58.4	52.0	48.0	67.6	61.0
D2EHPA+TOPO	99.9	0.6	20.0	51.3	15.3	72.8
HTTA+TOPO	99.9	67.5	62.8	63.0	81.0	75.7
SC _{TOPO+D2EHPA}	1.9	-1.0	0.4	0.5	-1.1	0.2
SC _{TOPO+HTTA}	1.9	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3

I. 2. 3. Les extractants acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont des composés organique renfermant dans leur molécule le groupe caractéristique (-COOH) appelé groupe carboxyle. Ils sont caractérisés par leur capacité pour former des sels avec certain nombre de métaux, incluant les alcalins et les alcalino-terreux [64-66].

La fonction acide carboxylique est fortement polaire et est à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène. Ceci permet la création de ponts hydrogène par exemple avec un solvant polaire comme l'eau, l'alcool, et d'autres acides carboxyliques.

De par cette propriété les acides carboxyliques de petite taille (jusqu'à l'acide butanoïque) sont complètement solubles dans l'eau [64]. Les molécules d'acides sont aussi capables de former des dimères (figure 4) [65, 66] stables par pont hydrogène, ce qui permet d'expliquer pourquoi leur température d'ébullition est plus élevée que celle des alcools correspondants.

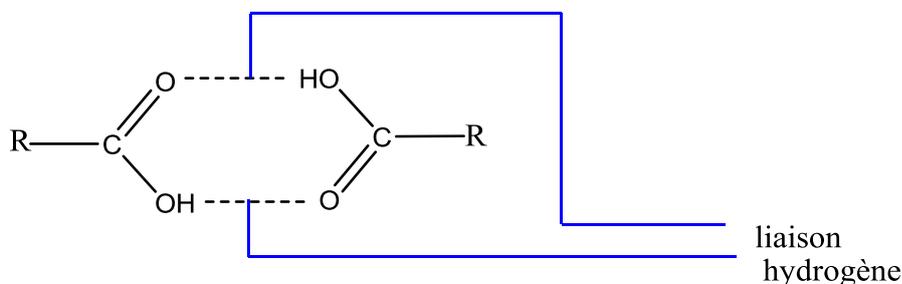
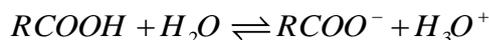


Figure 4 : Structure de dimère d'acide carboxylique.

En solution dans l'eau, l'acide se dissocie partiellement en ion carboxylate, selon l'équation-bilan :



Ce sont des acides faibles dans l'eau (pK_a entre 4 et 5).

Les acides carboxylique sont connus pour former des sels avec un certain nombre de métaux, incluant les alcalins et les alcalino-terreux [65, 67].

Ces sels sont souvent faiblement solubles en solution aqueuse mais montrent une solubilité accrue dans certains liquides organiques.

Les sels d'acides avec plus de cinq atomes de carbone au niveau de la chaîne sont insolubles dans l'eau [64]. Dans les solvants organiques apolaires, les acides carboxyliques forment également des dimères [65, 67]. On suppose que l'augmentation de cette dimérisation avec la longueur des chaînes est due à une interaction hydrophobe provenant de l'entrelacement des chaînes alkyles.

La formation d'espèces extraites dimérisées a d'abord été mise en évidence lors de l'extraction du cuivre (II). Ces systèmes d'extraction carboxyliques sont quelque peu similaires aux systèmes alkylphosphoriques [66]. Puisqu'un anion carboxylate

dissocié, $R-COO^-$, a une charge négative et deux atomes d'oxygène, on pourrait supposer que les sels de métal sont des complexes chélates stables [66].

La faible solubilité des acides carboxyliques dans l'eau s'explique par l'existence de deux liaisons hydrogène entre deux molécules d'acides. Les centres polaires ne sont donc plus disponibles pour établir des liaisons hydrogène avec l'eau.

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 $C=O$. ils sont commodément utilisés dans l'extraction d'un certain nombre d'ions métalliques. Le premier exemple dans l'extraction liquide-liquide, faisant intervenir un carboxylate métallique, apparaît comme étant l'extraction du scandium par l'acide benzoïque avant la détermination colorimétrique [68].

Au début des années 1950, différentes procédures mettant en jeu les acides carboxyliques pour la séparation des métaux tels que le cuivre et le béryllium ont été proposé [69-72]. Après ces applications analytiques du système d'extraction carboxylate, Hok-Bernstrom a publié une série de documents traitant l'analyse quantitative des équilibres d'extraction impliquant les carboxylates métalliques [73-75]. Depuis lors, l'extraction de carboxylates métalliques a été largement étudié et le sujet a été revu de temps en temps par les auteurs suivants: Fletcher et Flett [76], Flett et Jaycock [77], Ashbrook [78], Miller [79], Rice [80], Brzozka et Rozycki [81].

Martinov a élaboré une compilation des données de l'extraction de métaux avec des acides organiques incluant les acides carboxyliques [82].

Les sels des métaux alcalins sont généralement utilisés dans le but de maintenir constante la force ionique de la phase aqueuse. Par conséquent, même dans l'extraction d'un autres ion métallique que les ions de métaux alcalins par les acides carboxyliques, on doit également considérer l'extraction des ions de métal alcalin soit en tant que simples carboxylate ou un complexe mixte carboxylate de métal.

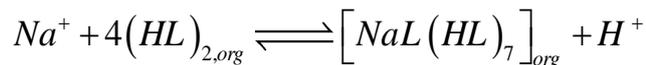
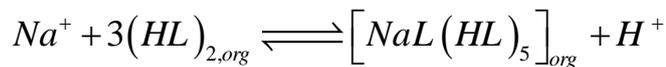
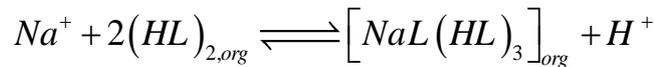
Les quelques constantes relatives aux équilibres d'extraction des ions de métaux alcalin disponibles dans la littérature sont regroupées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Constante d'extraction de sodium par les acides carboxyliques

Phase organique	Espèce extraite	logK _{ex}	Reference
Nonanoïque/decane	NaL(HL) ₄ (H ₂ O) _w	-9.69	[83,84]
Nonanoïque/isooctanol	NaL(H ₂ O) _w	-8.28	[85]
Decanoïque/benzene	NaL(HL) ₃	-7.22	[86]
	NaL(HL) ₅	-7.64	
Versatique/n -octane	NaL(HL) ₇		[87]
	NaL(HL) ₂ , NaL(HL) ₃		

Mikhailichenko et Rozen [88, 89], ont réalisé des études sur l'extraction d'ions métallique d'alcali avec des acides carboxyliques aliphatiques de C₇-C₉. Ils ont trouvé l'ordre suivant de capacité d'extrait : K⁺ > Cs⁺ > Na⁺ > Li⁺.

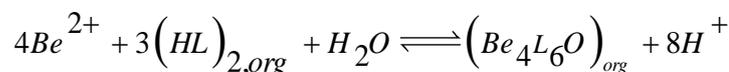
Dans l'extraction d'ion de sodium par l'acide décanoïque dans le benzène, Nakasuka et al [71] ont proposé l'équilibre d'extraction suivant :



À l'extraction des métaux alcalino terreux, Mikhailichenko et al [90] ont concluent que les constantes d'extraction diminuent avec l'augmentation d'hydratation de l'espèce extraite: Ba²⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺. D'autres auteurs [91] ont aussi trouvé l'espèce extraite SrL₂(HL)₄(H₂O)₄ dans l'octane. Le nombre de coordination de 10 pour le strontium est tout à fait peu probable. L'augmentation de la longueur de la chaîne carbonique cause seulement une augmentation légère de la constante d'extraction.

Alekperov et al [92] ont suggéré la polymérisation du naphthénate de Sr (II) dans le pétrole du fait que la courbe d'extraction (log D en fonction de pH) a été changée à la région basse du pH avec l'augmentation de la concentration initiale de strontium.

Kodama et al [93] ont trouvé le tétramère de béryllium dans l'extraction de béryllium (II) avec l'acide décanoïque dans le benzène. La titration Karl-Fischer a révélé une molécule d'eau par quatre atome de Be, et ces auteurs ont proposé l'équilibre d'extraction suivant :



Les constantes d'extraction relatives à ces études sont regroupées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Constantes d'extraction les métaux alcalino-terreux par les acides carboxyliques.

Phase organique	Espèce extraite	log K_{ex}	Référence
Deca/benzene	Be ₄ A ₆ O	-22,6	[93]
Naph/kerosene	BeA ₂	-8.37	[92]
Naph/kerosene	MgA ₂	-13.90	[92]
C ₇ -C ₉ mix/octane	MgA ₂ ,(HA) ₄	-12.16	[94]
Naph/kerosene	CaA ₂ ,	-12.63	[92]
C ₇ -C ₉ mix/octane	CaA ₂ ,(HA) ₄	-11.13	[94]
Penta/octane	SrA ₂ ,(HA) ₄ (H ₂ O) ₄	-10.68	[95]
Hexa/octane		-10.57	[95]
Octa/octane		-10.46	[95]
Deca/octane		-10.38	[95]
Vers/n-octane	SrA ₂ ,(HA) ₂ ; SrA ₂ (HA) ₃		[96]
Naph/kerosene	SrA ₂ ,	-11.28	[92]
C ₇ -C ₉ mix/octane	SrA ₂ (HA) ₄	-10.42	[94]

On sait que les ions métalliques Aluminium, Gallium, Indium et Thallium se forment jusqu'à hexamérique décanoate dans les solvants non coordonnant (non polaire) comme le toluène et le benzène [97-100].

Schweitzer et Anderson [101], travaillent à de très faible concentration en métal, ils ont trouvé l'espèce monomérique InL₃(HL)₃ dans l'extraction d'indium par l'acide hexanoïque dans le chloroforme. Cette composition est en accord avec celle trouvée dans l'extraction de décanoate d'indium [99].

La comparaison des radicaux C_1 à C_{18} , des acides mono carboxyliques, saturés ou non, a été faite sur des solutions d'indium de concentration, 10^{-5} à 10^{-7} M en milieu perchlorate ($[NaClO_4]=0,1$ M) [101]. Le diluant est $CHCl_3$ (Figure 5).

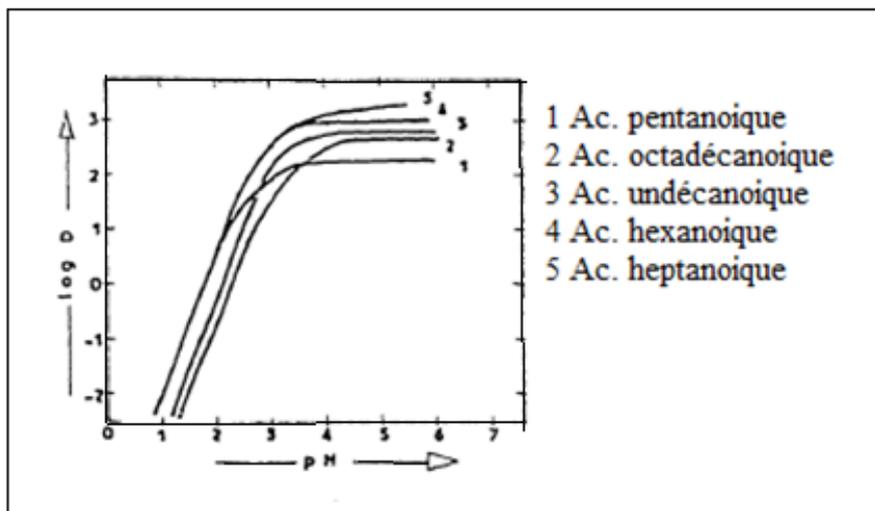
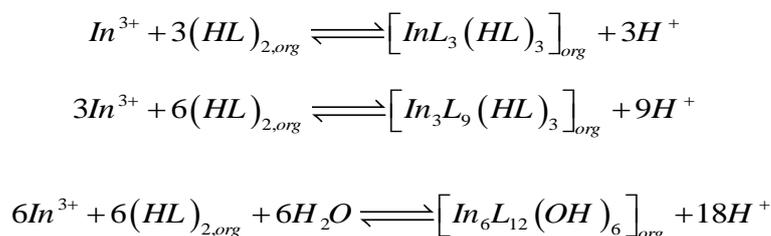


Figure 5: Extraction d'indium par les acides carboxyliques [101]

Concernant toujours l'extraction d'indium, Tanaka et Nakasuka [99] ont étudié l'extraction d'indium ($5 \cdot 10^{-3}$ M) dilué dans le même milieu perchlorate ($[NaClO_4]=10^{-2}$ M). En solution 0,25 à 1,25 M dans le benzène, il extrait des caprates d'indium sous forme monomère, dimère et hexamère InR_3 3HR, $(InR_3HR)_3$, $(InR_2(OH))_6$, qui sont dans l'équilibre l'un avec l'autre dans la phase organique [99]:



Les acides gras HL où C varie de 12 à 16, ont été étudiés en dilution dans le Kérosène, en milieu sulfurique [102]. Des complexes de type $[In_2(OH)L_5 5HL]_x$ ont été extraite. Dans les meilleures conditions, l'extraction est de 70 %.

Dans un travail rapporté dans [103], l'extraction de l'aluminium (III), le gallium (III) et de l'indium (III) a été considérée à $25^\circ C$ avec l'acide phénylacétique dilué dans le 1-octanol et

le benzène à partir du milieu perchlorate (NaClO_4) de force ionique 0.1 M. Ils ont trouvé que les constantes d'extraction de toutes les espèces extraites dans ces systèmes d'extraction sont plus grande que dans les systèmes décanoïque pour ces ions métalliques. L'extraction de phénylacétates d'indium (III) a été trouvé différente à celle de l'aluminium (III) et de gallium (III) dans les deux systèmes utilisant le 1-octanol et le benzène.

Le gallium est extrait par un mécanisme d'échange cationique en $\text{Ga}(\text{OH})\text{L}_2 \cdot 2\text{HL}$ par l'acide naphténiqque et GaL_3HL par CA-12 et CA-100 [104].

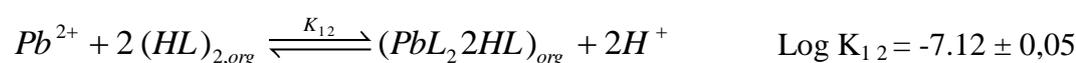
A cause de sa forte tendance hydrolytique, le comportement d'extraction de Tl(III) n'a pas été étudié, tandis que le Tl(I) a été extrait comme monomères de composition différente dans différents solvants organiques [105].

L'extraction de Germanium, Etain et de Plomb par des acides carboxyliques a fait l'objet de quelques études [106-108].

Andrianov et Poladyan [107] ont extrait le germanium par l'acide octanoïque en présence de Fer (III).

Mikami et Takei [108] ont extrait tripropyl d'étain (IV) par l'acide acétique, chloroacétique, dichloroacétique et l'acide formique dans le tétrachlorure de carbone. La constante de distribution de l'espèce extraite, Pr_3SnL (Pr = propyl; L= CH_3COO^- , $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ et $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$), augmente avec l'augmentation de substitution du chlore dans l'acide acétique.

Dans une autre étude expérimentale qui a été menée par Nakasuka et al [106], concernant l'extraction des ions du plomb, en utilisant l'acide caprique en excès à 25°C, et comme diluant le benzène, la concentration totale du plomb et celle de l'acide caprique étant inférieure à 3×10^{-3} M et 0,10 -1,5M respectivement. Les résultats expérimentaux montrent, que dans ces conditions, qu'il existe deux principaux caprates monomères avec des compositions différentes dans la phase organique: $\text{PbL}_2 \cdot 2\text{HL}$ et $\text{PbL}_2 \cdot 4\text{HL}$. Ainsi, les équilibres d'extraction pour le plomb peuvent être écrits comme suit:



Une série d'études [95,109-113] sur l'extraction de Scandium, l'yttrium, et les lanthanides par des acides carboxyliques a été effectuée par les chercheurs dans l'Union soviétique. Miller et ses collaborateurs [114] extrait des lanthanides avec l'acide 2,5-diméthyl-2-hydroxyhexanoïque dans le chloroforme. Les lanthanides lourds après le samarium n'ont pas été extraits. Dans l'extraction de néodyme les espèces extraites comme $\text{NdA}_3(\text{HA})_5$ et $\text{Nd}_2\text{A}_6(\text{HA})_h$, ont été trouvées avec de petites quantités de Nd_2A_6 et des quantités des agrégats supplémentaires $(\text{NdA}_3)_j$ [109].

Danilov et ses collègues [115] ont étudié l'extraction des lanthanides avec α , α' -dialkylcarboxylique et l'acide hexanoïque dans le n-heptane. L'espèce extrait est toujours $\text{LnA}_3(\text{HA})_3$.

Le hexamère de décanoate de scandium extrait dans le benzène est différent de l'hexamère de décanoates d'Al (III), de Ga (III) et d'In(III), car le premier est ni hydraté ni hydrolysé [116]. Galkina et Strel'tsova [117], dans le système acide butanoïque / iso-butanol, tente de séparer Sc à partir de terres rares et les autres métaux. Ils ont proposé le monomère du butanoate de Sc(III), ScA_3 , comme espèce extraite. Dans ce système d'extraction, la polymérisation du butanoate de scandium dans la phase organique semble être empêchée par solvation avec l'iso-butanol.

Dans le tableau suivant (Tableau 6) nous résumons quelque résultat expérimental lors de l'extraction des ions Al, Ga, In et Tl par les acides carboxyliques.

Tableau 6: Constante d'extraction de carboxylate d'Al, Ga, In et Tl

Phase organique	Espèce extradite	$\log K_{\text{ex}}$	Reference
Deca/benzene	$\text{Al}_6\text{L}_{12}(\text{OH})_6$,	-46.1	[97, 98]
Deca/benzene	$\text{Ga}_6\text{L}_{18}(\text{H}_2\text{O})_6$	-34.3	[98]
	$\text{Ga}_6\text{L}_{12}(\text{OH})_6$,	-35.8	[98]
	$\text{Ga}_j\text{L}_a\text{H}_h$ ($j < 6$)		[98]
Deca/toluene	$\text{Ga}_6\text{L}_{18}(\text{H}_2\text{O})_w$, ($w > 6$)	-33.21	[100]
	$\text{Ga}_j\text{L}_a\text{H}_h$ ($j < 6$)		[100]
Deca/CB	Ga_3L_9		[100]
Deca/1,2DCE	GaL_3	-19.14	[100]

	Ga_3L_9	-9.42	[100]
Deca /1-octanol	$\text{GaL}_2(\text{OH})$, -9.54;	-18.9	[100]
	$\text{Ga}_2\text{L}_2(\text{OH})_2$	-14.92	[100]
	Ga_2L_6	-15.26	[100]
Hexa/ CHCl_3	$\text{InL}(\text{HL})_3$		[101]
Deca/benzene	$\text{InL}_3(\text{HL})_3$,	-7.34	[99]
	$\text{In}_3\text{L}_9(\text{HL})_3$	-18.6	[99]
	$\text{In}_6\text{L}_{12}(\text{OH})_6$	-36.1	[99]
Hexa/MIBK	$\text{TlL}(\text{HL})_2$		[118]
Hexa/ benzene, CHCl_3	$\text{TlL}(\text{HL})_3$		[118]
Deca/benzene	$\text{Al}_6\text{L}_{12}(\text{OH})_6$,		[118]

L'extractibilité de 20 ions métalliques différents avec une série d'acides carboxyliques aliphatiques (à partir de l'acide pentanoïque au décanoïque) dans le chloroforme a été examinée par Pietsch et Sinic [119]. Dans ce travail, l'extractibilité maximum de thorium a été obtenue avec l'acide hexanoïque et celle de l'uranium avec l'acide nonanoïque. Pietsch [120] a également décrit l'extraction du thorium avec l'acide hexanoïque dans le chloroforme avec le plomb et le fer.

L'extraction de butanoate de thorium par le chloroforme est utile pour la séparation de thorium à partir des métaux suivants: Ca, Mg, Ba, Pb, Zn, Cd, Be, Ni et Co [121].

Hok-Bernstrom a réalisée l'extraction de UO_2^{2+} par les acides salicylique (H_2L) et méthoxybenzoïque (HL) dans le 4-méthyl-2-pentanone. il a proposé les espèces extraites, $\text{UO}_2(\text{HL})_2$ et $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}$ pour l'acide salicylique et UO_2L_2 pour l'acide méthoxybenzoïque [73]. Dans une étude ultérieure [74] sur l'extraction de thorium (IV) avec les acides Salicylique, méthoxybenzoïque, et cinnamique en 4-méthyl-2-pentanone, le thorium a été extrait comme $\text{Th}(\text{HL})_4\text{H}_2\text{L}$ par l'acide salicylique et en ThL_4 par méthoxybenzoïque. Koehly et al. [122] ont constaté que, dans le système acide décanoïque-benzène, l'américium (III), thorium (IV) et l'uranium (VI) ont été extraits comme $\text{AmL}_3(\text{HL})_5$, $\text{ThL}_4(\text{HL})_4$ et $\text{UO}_2\text{L}_2(\text{HL})_2$, respectivement. Selon une étude sur l'extraction de l'uranium (VI) avec de l'acide décanoïque dans le benzène, l'uranium a été extrait comme $\text{UO}_2\text{L}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et $\text{UO}_2\text{L}_2(\text{HL})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ [123]. Plus tard, Sukhan et ses collègues [124] ont montré que

$UO_2L_2 (HL)_2$ était responsable de l'extraction de l'uranium (VI) avec de l'acide hexanoïque dans le chloroforme.

Le comportement d'extraction de bismuth (III) par l'acide carboxylique (HL), a été étudiées par yoshio moriya et al [125] en utilisant l'acide 2 - bromo-alcanoïque dans le benzène et l'hexane, dans des conditions de forte acidité à $\mu = 1 M (H, Li) NO_3$. Les espèces extraites et les valeurs logarithmiques des constantes d'extraction ($\log K_{ex}$) sont avérés une seule espèce de $BiL_3(HL)_3$ pour les systèmes de l'acide 2-bromo-octanoïque / benzène ($\log K_{ex} = -1,66$) et d'acide 2-bromo-hexadécanoïque / benzène (-1,58), et l'espèce $BiL_3(HL)_4$ (-1,01) et Bi_3L_9HL (-1,62) pour le système de l'acide 2-bromo octanoic / hexane.

Kyrš a essayé de séparer le Zr à partir de Nb par l'extraction avec des acides carboxyliques aliphatiques (de C_7 à C_9) dans le benzène [126] et proposé $Zr(OH)_3L$ [127], qui ne semble pas être extractibles.

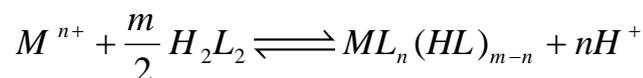
Nakasuka et al. [128] ont trouvé l'espèce dimères $(VO)_2L_4$ dans l'extraction du vanadium (IV) par l'acide décanoïque dans le benzène.

Dans l'extraction de Mn(II) à partir d'une solution de chlorure d'ammonium avec l'acide décanoïque dans le benzène, Bartecki et al. [129] a indiqué que les espèces prédominantes dans la phase organique est un complexe dimère, $Mn_2L_4(HL)_4$, en plus d'une petite quantité de tri-et tétramères. Le monomère extrait $MnL_2(HL)_2$ trouvé dans le décane [130], semble peu probable.

Trimère de décanoate de fer (III) Fe_3L_9 a été trouvée dans l'extraction du fer par l'acide décanoïque dans le benzène [131]. les composition $Fe_3(OH)_hL_{9-h}$ ou Fe_3L_9O ne peut être exclue. Dans l'extraction de fer (III) par l'acide octanoïque dans le décane, Khol'kin et al. [132] décrit un trimère hydratée, $Fe_3L_9(H_2O)_3$, comme espèce extraite.

Preston [133] à étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides carboxylique, tels que les acides versatique 10, 2-bromo-décanoïque, naphténique et di-isopropylsalicylique dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromo-décanoïque a 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 à jour par l'auteur reflète, comme nous l'avons dit précédemment, la possibilité pour ce type d'acide

d'extraire a la fois par échange cationique et par solvatation :

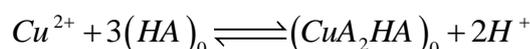
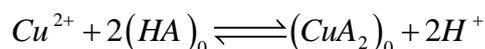


En milieu sulfate, Jaaskelainen et coll. [134, 135] confirment ce mécanisme d'extraction pour le nickel(II), a ceci près que des molécules d'eau sont introduites dans le complexe extrait.

La caractéristique la plus remarquable des systèmes d'extraction du carboxylate de métaux est que de nombreux métaux sont extraits par les acides carboxyliques comme une espèce oligomériques construits par un pont carboxyle entre les deux atomes de métal et / ou par un pont hydroxo / oxo entre les métaux [136, 137]. L'espèce dimère de cuivre(II) bien connu dans les solvants non polaire [138- 148] est une oligomère de type $Cu_2L_4(HL)_2$, où les quatre groupes carboxyle font un pont entre deux cations métalliques de cuivre (II) à une structure semblable à lanterne. Dans les systèmes carboxylate de cuivre (II), cependant, une espèce monomère devrait essentiellement être extraite avec un dimère. Par exemple, dans le système décanoate de cuivre (II) un monomère $CuL_2(HL)_2$ a été analysé avec le dimère $Cu_2L_4(HL)_2$ sous une concentration de cuivre dans la phase organique $< 10^{-5}M$ [149]. En outre, une seule espèce monomère, sans un dimère, a également été rapporté pour le système d'extraction du cuivre (II) par l'acide 2-bromododecanoic dans l'hexane, alors qu'une espèce dimères simples a été analysé pour un système d'acide 2-bromopentanoïque/ benzène. Toutefois, avec certaines acides carboxyliques stériquement encombré tel que l'acide triméthylacétique [143], acide α -bromo-stéarique [150], l'acide cyclohexanecarboxylique [151], et cyclopentyl-acétique [152], une espèce monomère est trouvé avec le dimère.

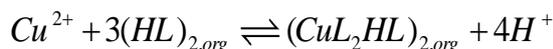
À cause de la grande solvatation par les alcools et les cétones, les espèces monomères et dimères sont en équilibre dans ces solvants [153, 154].

Dans l'extraction de cuivre (II) avec de l'acide décanoïque dans le 1-octanol, Yamada et al. [155] ont noté que les monomères et dimères de Cu (II) décanoates étaient responsables de l'extraction:





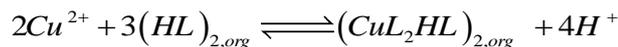
Dans l'extraction du cuivre(II) par différent acide carboxylique aliphatique tel que n-butyrique, n-valérique, n-caproïque, n-heptanoïque, n-caprylique, n-pelargonique et n-caprique, utilisant le benzène comme solvant, Isao Kojima et al [156] montrent que l'espèce extraite est $(CuL_2HL)_2$. L'équilibre d'extraction s'écrit:



Ils ont constaté que malgré l'augmentation du coefficient de distribution de l'acide carboxylique avec le nombre d'atomes de carbone dans l'acide carboxylique, la constante d'extraction, K_{ex} , est indépendante du nombre d'atomes de carbone dans l'acide carboxylique, elle reste constante. Ceci est quantitativement expliqué à l'aide de la théorie de solution régulière: le coefficient de distribution de carboxylates des métaux augmente avec le nombre d'atomes de carbone intervenant dans les carboxylates de la même façon que dans le cas des acides carboxyliques.

Ghanadzadeh et Abbasnejad [157] ont étudié l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate ($[Na_2SO_4] = 0.1M$) par l'acide laurique dans le benzène. Ils ont constaté que Le coefficient de distribution (D) et le pourcentage d'extraction (% E) augmente avec l'augmentation de pH. Ils ont aussi observé que le pH, le pourcentage extraction (E%) et la constante distribution (D) diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de Cu (II) (5.10^{-4} à $2,5.10^{-2}$ M) et diminuent avec l'augmentation de la concentration d'acide laurique (0,2 à 0,5M) .

L'extraction du cuivre(II) par l'acide laurique s'effectue selon la réaction suivante :



Une étude rapporté dans la référence [158] concernant l'extraction de cobalt (II), du nickel (II) et de cuivre (II) avec acides 1 - et 2-naphtoïque, qui ont deux cycles aromatiques. L'étude est saite dans un milieu perchlorate ($[NaClO_4]=0.1M$), en utilisant le benzène et le 1-octanol comme solvant à 25°C. Cette étude a été réalisé afin d'examiner les effets des cycles

aromatiques sur l'extractibilité des carboxylates métalliques. Les auteurs ont trouvé que l'acide 2-naphtoïque est nettement inférieur à l'acide 1-naphtoïque, non seulement dans l'extractibilité des ions de cobalt (II), nickel (II) et de cuivre (II), mais aussi à la solubilité dans les deux solvant, le benzène et le 1-octanol, et est similaire à l'acide benzoïque p-substitué dans l'extraction d'ions de cuivre (II) à l'aide du benzène et le 1-octanol en tant que solvant. Ils ont constaté aussi que l'extraction n'a pas pu être effectuée dans le cas de l'acide 2-naphtoïque en raison de leur faible solubilité dans le benzène.

Dans le tableau suivant (tableau 7) nous regroupons les constantes d'extraction de différentes espèces extraites de carboxylate de cuivre.

Tableau 7: Constantes d'extraction des carboxylates de cuivre

Acide	Solvant	CuL ₂	CuL ₂ HL	CuL ₂ (HL) ₂	Cu ₂ L ₄	Cu ₂ L ₄ (HL)	Cu ₂ L ₄ (HL) ₂
		logk _{ex(10)}	logk _{ex(11)}	log K _{ex(12)}	logk _{ex(20)}	logk _{ex(21)}	logk _{ex(22)}
1-naphtoïque	1-octanol	-7.42	—	—	-12.74	-11.83	—
	benzene	—	—	-6.90	—	—	-10.77
2-naphtoïque	1-octanol	-7.56	—	—	—	—	—
	benzene	—	—	—	—	—	—
Benzoïque[159]	1-octanol	-7.81	—	—	-13.34	—	—
	benzene	—	-7.63	—	—	—	-11.38
Phényacétique	1-octanol	-7.46	—	—	-12.68	-12.77	—
	benzene	—	-8.07	-7.30	—	—	-10.41
decanoïque	1-octanol[160]	-8.41	-8.65	—	-13.36	—	-13.77
	benzene [149]	—	—	-8.91	—	—	-11.45

Cependant, dans l'extraction de cobalt (II) et de nickel (II) avec l'acide 1-naphtoïque utilisant le benzène, et du fait de l'émulsion qui apparaît encore à faible pourcentage d'extraction de cobalt (II) et de nickel (II), l'équilibre d'extraction de ces systèmes ne pouvait être révélé. En outre, ils ont trouvé, lors de l'extraction de cobalt (II) avec le 2-naphtoïque utilisant le 1-octanol, un monomère du 2-naphtoate de cobalt (II), CoL₂, qui est extrait.

L'extraction du cobalt(II) par les acides carboxyliques semble se produire par différentes espèces, selon la charge de la phase organique [146]. Ainsi, dans une étude de l'extraction de Co(II) par l'acide caprique dans le benzène, Tanaka et Ninomi [148] ont signalé

la formation d'un complexe dimère à des charges élevées et un monomère à des faibles concentrations. Dans une étude ultérieure par Jaycock et coll [160], les auteurs ont décrit les données obtenues pour le système décanoïque-benzène-cobalt (II) en termes de formation d'un monomère, $(\text{CoR}_2)(\text{HR})_4$ à une basse charge de la phase organique, et un dimère $(\text{CoR}_2)_2(\text{HR})_4$ à des charges élevées. Jaycock et ses collaborateurs [146] ont étudié l'extraction de Co(II) par l'acide octanoïque dans l'heptane et ont indiqué que le complexe $(\text{CoR}_2)_2(\text{HR})_4$ prédominante à des concentrations élevées d'acides carboxyliques. Pour des concentrations d'acide octanoïque (0,07 à 0,3 M), le Complexe $(\text{CoR}_2)_2(\text{HR})_2$ semble prédominer. Par utilisation du traitement non graphique, Van der Zeeuw [161] signalé que les complexes les plus probables de Co(II) (0.05M) qui sont formés en présence d'un très grand excès d'acide octanoïque(1M) en milieu sulfate($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5\text{M}$) dans le kérosène sont: CoL_2 , CoL_2HL , $\text{CoL}_2(\text{HL})_2$, $(\text{CoL}_2)_2$ et $(\text{CoL}_2.2\text{HL})_2$. À des charges très élevées (0.02M de cobalt et 0.5M en acide versatique) les complexes les plus probables semblent être: $(\text{CoL}_2)_2$, CoL_2 , $\text{CoL}_2.2\text{HL}$ et $(\text{CoL}_2.2\text{HL})_2$.

Un certain nombre d'études sur l'effet synergique d'un second solvant d'extraction, comme les amines et les oximes, sur l'extraction de carboxylates de métaux ont été effectués. Les agents synergiques utilisés incluent la 8-hydroxyquinoléine-2-aldoxime pour Zr (IV) et Hf (IV) [162, 163], diverses amines [164], Lix 63 [165] et le nonylphénol [166] pour le Cu (II), dialkylphosphorique acides pour Hf (IV) [167], la rhodamine B pour Be (II) [168], oxyde trioctylphosphine pour l'uranium (VI) [169, 170], p-alkylphénol pour Cs (I) [171], collidine pour Zr (IV) et Sc (III) [172] et nonchelating oximes pour Ni (II) et Co (II) [173].

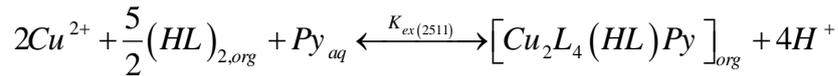
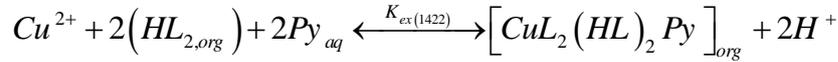
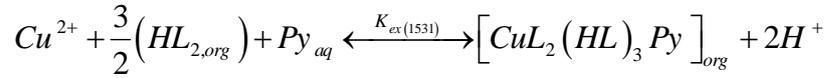
Mareva et al [170] ont utilisé avec succès un mélange d'oxyde de trioctylphosphine - acide salicylique pour la séparation de l'uranium à partir de terres rares, de thorium, de zirconium et de fer.

Pyatnitskii et ses collaborateurs ont largement étudié l'extraction synergique des ions métalliques avec divers acides carboxyliques (HA) en présence des amines (B) dans le chloroforme. Selon leurs résultats, le fer (II) est extrait sous forme de FeL_2B_2 [174], le fer (III) comme FeL_3B_b , ($b = 1, 2, 3$) [175-177]; le cobalt (II) et le nickel (II) comme MA_2B_b ($b = 2, 3$) [177, 178-182]; le cuivre (II) comme CuA_2B_b , ($b = 1, 2$) [179, 181, 183 - 185].

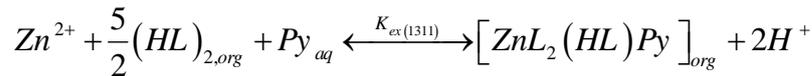
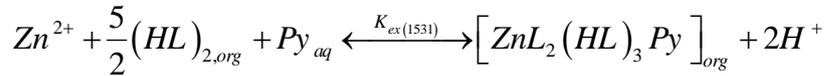
Hirose et collaborateurs ont extrait le cuivre (II) [186] et le zinc (II) [187] avec de l'acide décanoïque dans le benzène en présence de pyridine (Py). Ils ont trouvé les équilibres

suivants.

Pour le cuivre:



Avec des constantes d'extraction, $\log K_{ex(1531)} = -4.31$, $\log K_{ex(1422)} = -0.61$ et $\log K_{ex(2511)} = -7.88$
et Pour le zinc:



Avec des constantes d'extraction $\log K_{ex(1531)} = -6.09$ et $\log K_{ex(1311)} = -7.02$

Hirromichi Yamada et al [188] ont étudié l'extraction de cuivre par l'acide benzoïque dans le mélange de deux solvants benzène- 1-octanol et benzène - 2-octanone avec une grande variété de proportions de mélange. L'extraction du cuivre (II) avec l'acide benzoïque a été effectué à 25°C en milieu aqueuse (NaClO₄) de force ionique de 0,1 M. Chaque équilibre d'extraction pour ces systèmes a été déterminé par la méthode d'analyse de pente. Les espèces monomère et dimère de benzoate de cuivre (II) ont été trouvés responsables de tous les systèmes d'extraction.

Les résultats expérimentaux relatifs à ces études sont regroupés dans les tableaux 8 et 9.

Tableau 8 : Constantes d'extraction de benzoate de cuivre dans un système à deux solvants
1-octanol/benzène [188]

No	C _{ROH}	log K _{ex(10)}	log K _{ex(11)}	log K _{ex(20)}	log K _{ex(21)}	log K _{ex(23)}
0	0	-6.65	-4.40	–	–	-6.89
1	0	–	–	–	–	-4.12
2	0.1	-7.2	-6.11	-10.27	–	-7.99
3	0.25	-7.28	–	-11.20	-9.83	–
4	0.3	-7.51	–	-11.13	-10.75	–
5	0.4	-7.68	–	-11.81	-11.39	–
6	0.5	-7.68	–	-11.58	–	–
7	1.0	-7.99	–	-12.16	–	–
8	2.0	-8.03	–	-12.64	–	–
9	3.0	-8.27	–	-13.39	–	–
10	4.0	-8.15	–	-13.46	–	–
11	5.0	-8.09	–	-13.54	–	–
12	6.0	-7.82	–	-13.36	–	–
13	6.34	-7.81	–	-13.34	–	–

C_{ROH} désigne la concentration molaire du 1-octanol dans le mélange des solvants. Les numéros 0, 1 et 13 désignent le chloroforme, benzène et 1-octanol.

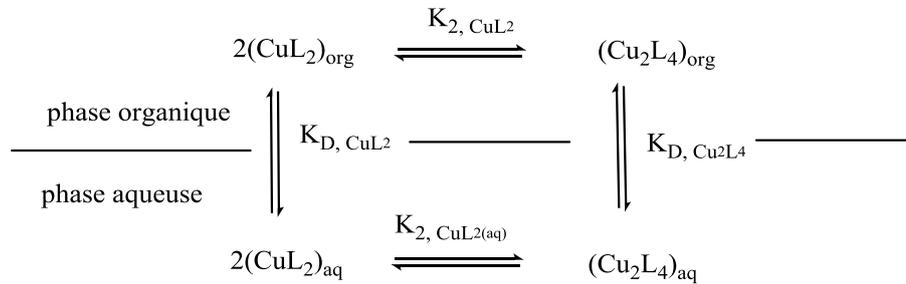
Tableau 9 : Constantes d'extraction des espèces extrait benzoate de cuivre dans un système à deux solvants 2-octanone/benzène [188]

No	C _{RCO}	log K _{ex(10)}	log K _{ex(11)}	log K _{ex(20)}	log K _{ex(21)}	log K _{ex(23)}
14	0.1	–	-5.37	-9.47	–	-6.25
15	0.2	–	-5.22	-9.68	–	-6.66
16	0.3	-7.25	-5.99	-9.70	–	-7.10
17	0.4	-7.16	–	-10.10	–	-7.34
18	0.5	-7.27	–	-10.25	–	-7.99
19	1.0	-8.07	–	-11.74	-10.22	–
20	2.0	-8.36	–	-11.67	-11.11	–
21	3.0	-8.46	–	-12.00	–	–

22	4.0	-8.48	—	-12.51	—	—
23	5.0	-8.48	—	-12.94	—	—
24	6.0	-8.52	—	13.02	—	—
25	6.40	-8.53	—	-13.28	—	—

C_{RCO} désigne la concentration molaire du 2-octanone dans le mélange des solvants. Le numéro 25 désigne le 2-octanone.

Les mêmes auteurs ont étudié la relation entre les constantes de dimérisation et de partition du benzoate de cuivre (CuL_2). La dimérisation de monomère benzoate de cuivre CuL_2 peut être représenté par le schéma suivant:



La relation suivante entre les quatre types de constantes d'équilibre décrit ci-dessous peut s'appliquer dans le schéma ci-dessus:

$$2 \log K_{D, CuL_2} + \log K_{2, CuL_2} = 2 \log K_{2, CuL_2(aq)} + \log K_{D, Cu_2L_4}$$

L'effet du non-chélateur oximes sur l'extraction par solvant du nickel et du cobalt par des solutions d'acides carboxyliques (H_2L_2) dans le xylène a été étudié par Preston. J. S [173]. Il a constaté que l'amélioration de l'extraction synergique a été trouvée avec aldoximes, et pas avec les cétoximes. Les effets synergiques sont plus grands pour le nickel que pour le cobalt, de sorte que la sélectivité des acides carboxyliques pour le nickel sur le cobalt est considérablement améliorée en présence d'aldoxime. L'influence de la structure moléculaire des oximes et d'acide carboxylique sur les effets de synergie est rationalisée en termes de vigueur les effets stéréochimiques et électroniques. Les complexes extraits sont avérés octahedral dans la structure, avec les compositions $NiL_2(oxime)_4$ et $CoL_2(oxime)_4$.

Les systèmes de réactifs mixtes peuvent être utiles pour l'extraction sélective du nickel en présence de cobalt.

L'extraction de zinc(II) par l'acide naphthoïque en présence de TOPO ou l'ion tetrabutylammonium (tba^+) a fait l'objet d'une étude approfondie de Tatsuya SEKINE [189]. Les courbes de partage de zinc(II) ont été établies en fonction de la concentration d'extractant, de l'ion naphthoate et de la concentration de TOPO et de l'ion tetrabutylammonium (tba^+), à force ionique et température constantes. L'analyse des variations logarithmiques de D a permis à l'auteur de conclure, qu'en absence de l'agent synergique, les espèces extraites ont été sous la forme de ZnL_2 et $ZnL_2(HL)_2$ lorsque la concentration en métal dans la phase organique est inférieure à 3×10^{-5} M. Cependant, l'espèce polymérisé, $Zn_nL_{2n}(HL)_m$, ont également été extraites lorsque la concentration de zinc (II) dans la phase organique était supérieure à cette valeur.

L'ajout de tba^+ ou de TOPO amélioré l'extraction du zinc (II) 1-naphthoate. Cela a été expliqué en termes d'extraction les espèces $tba^+ZnL_3^-$ ou ZnL_2TOPO .

L'association d'un composé organophosphoré à un acide carboxylique n'est pas très courante dans la littérature. Cependant, Preston et coll [190] ont étudié l'extraction de plusieurs métaux divalents dont le cadmium(II), le zinc(II) et le nickel(II), par un mélange de sulfure de tri-isobutylphosphine (TIBPS) et d'acide 3,5-di-isopropylsalicylique (DIPSA) dans le xylène.

Ils ont observé un fort effet de synergisme pour le cadmium à $pH=2,83$ ($[DIPSA]=[TIBPS]=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$) au lieu de 4,73 pour le DIPSA seul ($[DIPSA]=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$). Pour le zinc, l'effet de synergie est beaucoup moins important, $pH=4,31$ ($[DIPSA]=[TIBPS]=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$) alors que le pH est de 4,91 lorsque le DIPSA est seul ($[DIPSA]=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$).

En ce qui concerne le nickel, aucun synergisme n'a pu être mis en évidence lors de l'ajout de TIBPS.

Preston et coll, ont remarqué, en ce qui concerne le cadmium, qu'en présence d'ion sulfate, il y avait formation de paires d'ions ($Cd^{2+}.SO_4^{2-}$) en phase aqueuse, ce qui avait pour conséquence d'augmenter le pH d'extraction du cadmium par rapport à un milieu nitrate.

Preston J.S. et col. [191] ont étudié l'extraction synergique de nickel et de cobalt par les esters pyridinecarboxylate (Figure 6) en mélange avec les dérivés 3-bromo-ou 3-nitro- de l'acide 5-alkylsalicyliques (Figure 7), ainsi que l'influence de l'encombrement stérique induit par l'acide carboxylique et de la position du groupement carboxylique.

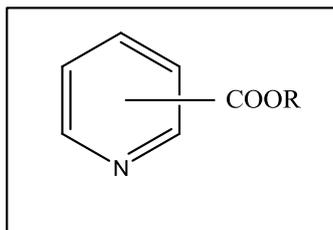


Figure 6: Formule générale d'un ester de pyridinecarboxylate

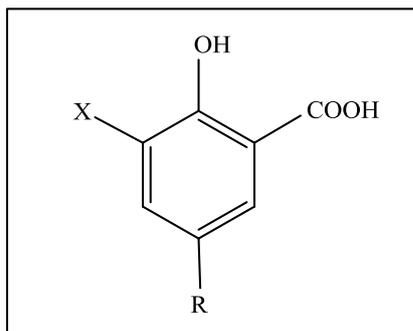


Figure 7: Structure d'acide 5-alkylsalicylique, x = bromo, nitro

Ils ont constaté que le nickel est extrait plus fortement que le cobalt dans tous les cas et, pour les systèmes donnée contenant un pyridinecarboxylate, les valeurs de $pH_{1/2}$ (valeurs de pH pour l'extraction de 50%) des deux métaux diminué dans l'ordre: acide alkylsalicylique > dérivé- bromo > dérivé- nitro. Pour les systèmes contenant un acide salicylique donnée, les valeurs de $\Delta pH_{1/2}$ pour le nickel et le cobalt augmenter dans l'ordre: pyridine 2-ester < 4-ester \approx 3-ester. L'extractibilité de métaux divalents à partir de solutions de sulfate de mélanges de isodécyle 3 - ou 4-pyridinecarboxylate et de l'acide 3-bromo-ou 3-nitro-5-nonyl salicylique ($\log K$) diminue dans l'ordre: Cu > Ni > Co Zn > Ca > Mg.

L'extraction synergique du cobalt(II) avec des solutions chloroformique contenant l'acide propionique, butyrique ou valérique en présence de β -picoline, pyridine ou quinoline a été étudiée par S. K. Gogia et al [192]. L'étude de l'effet de différent variable comme pH de la phase aqueuse et concentration de métal, acide et amine conduit les auteurs de suggéré la formation de l'espèce $CoL_2(HL)_2B_2$ pour tout les systèmes à l'exception du système acide butyrique/quinoline pour laquelle il est considéré comme étant $CoL_2(HL)B_2(H_2O)$ dans l'hypothèse que une molécule d'eau est nécessaire pour satisfaire à l'exigence du nombre de coordination.

Beaucoup de recherches ont été effectué pour séparer le nickel et le cobalt à partir d'autres métaux en utilisant des systèmes d'extraction synergiques par solvant [193-195].

Cheng et Houchin [196] utilisent le système synergique d'acide Versatic 10 / ester décyle-4-pyridinecarboxylate pour séparer le nickel et le cobalt à partir des principales impuretés, le manganèse, le magnésium et le calcium et mis au point de nouveaux procédés pour récupérer directement le nickel et le cobalt à partir de solution de lixiviation.

Une séparation presque complète de nickel, de cobalt, de cuivre, de zinc et de manganèse, de magnésium, de calcium et de chlorure a été atteinte. Toutefois, l'agent de synergie, ester décyle-4-pyridinecarboxylate, n'est pas disponible dans le commerce, ce qui rend difficile de commercialiser le nouveau procédé dans l'industrie du nickel.

Des efforts ont été faits pour utiliser les réactifs disponibles dans le commerce pour le développement de systèmes synergiques pour séparer Ni et Co à partir de Mn, Mg et Ca à l'aide du système synergique acide Versatic 10 / LIX ® 63, qui a abouti à la mise au point de nouveaux procédés d'extraction par solvant [197, 198]

La combinaison de LIX 63 avec l'acide Versatic10 entraîné d'importantes variations de synergie pour le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le manganèse et un effet antagonistes pour le calcium et du magnésium [199]. L'auteur a conclu, qu'avec le système de 0,5 M d'acide Versatic10 / 0,35 M LIX 63, les valeurs $\Delta\text{pH}_{1/2}$ de nickel, cobalt, cuivre, zinc et de manganèse par rapport à l'acide Versatic 10 seul sont respectivement 2,79, 3,50, 2,0, 1,99 et 1,17 unités de pH, respectivement. Les valeurs $\Delta\text{pH}_{1/2} (\text{Mn-Ni})$ et $\Delta\text{pH}_{1/2} (\text{Mn-Co})$ ont été trouvés à 1,96 et 2,53 unités de pH, ce qui indique une séparation facile de nickel et de cobalt à partir de manganèse, calcium et de magnésium. Il a constaté aussi que la cinétique d'extraction et de stripage de cobalt, cuivre, zinc et de manganèse ont été rapides et la cinétique de l'extraction et de stripage de nickel ont été lents avec le système synergique acide Versatic 10 / LIX 63. La cinétique de stripage de nickel a augmenté avec l'ajout de TBP. Moins de 2 minutes, l'efficacité de stripage de nickel a augmenté de 18%, sans TBP à 91% avec 0,5 M TBP plus. L'ajout de TBP au système 'acide Versatic10/LIX63 a également amélioré la cinétique d'extraction du nickel. Il est proposé que, dans le système synergique Versatic 10 acide / LIX 63, LIX 63 joue le rôle d'un extractant et de l'acide Versatic 10 un synergiste pour le nickel et LIX 63 joue le rôle d'un agent de synergie et de l'acide Versatic 10 d'un extractant pour le cobalt.

Un système d'extraction synergique constitué par l'acide sec-octylphénoxy acétique CA12, (H_2L_2) (fig I. 9) et une amine primaire N1923 (B) (fig I. 10) à été étulisé pour extraire les ions de gallium (III), indium (III), et de zinc (II) à partir de milieu chlorure de sodium

[200]. Les deux effets synergiques et antagonistes sont observés pour les trois métaux à basse et à un taux faible et élevé de concentration CA12 (X_{CA12}), respectivement.

Avec X_{CA12} est exprimées par $C_{CA12} / (C_{CA12} + C_{N1923})$

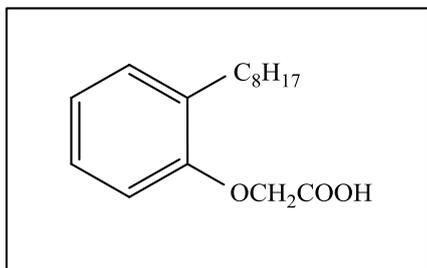


Figure 8: Structure de CA12

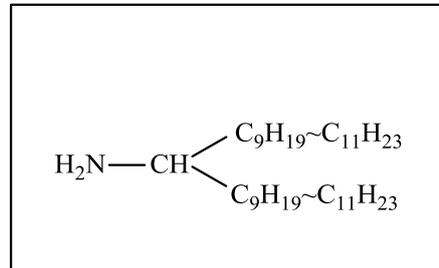
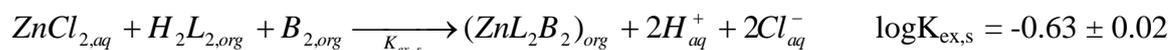


Figure 9: Structure de N1923

Sur la base des rapports de distribution, ils ont calculé les valeurs des facteurs de séparation et utilisé pour la discussion des sélectivités entre gallium (III) / indium (III) et le zinc (II). L'extraction synergique de zinc (II) avec le mélange a été étudiée avec la méthode d'analyse de pente. L'analyse des variations logarithmiques de D a permis aux auteurs de conclure la formation d'un complexe de type ZnL_2B_2 , dont l'équilibre d'extraction par le mélange (CA12 + N1923) est le suivant



L'acide 1-naphtoïque a été utilisé par Noro et Sekine [201] pour l'extraction de l'euporium (III) dans le chloroforme à la fois en l'absence et en présence de l'ion tétrabutylammonium (tba^+) et l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO). Dans leur étude, ils ont été révélé que $Eu_2L_6(HL)_2$ et EuL_3HL étaient responsables de l'extraction en absence de tba^+ et TOPO, et $EuL_4^- tba^+$ en présence de tba^+ et EuL_3TOPO et $EuL_3(TOPO)_2$ en présence de TOPO.

Un autre un mélange binaire de sec-octylphenoxyacetic acide (CA12, H_2L_2) et 8-hydroxyquinoléine (HQ) a été appliquée à l'extraction des terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) à partir du milieu nitrate (0.6M) [202]. Le mélange a eu des effets synergiques sur l'extraction de tous les lanthanides (à l'exception du polonium) et l'yttrium. Les stœchiométries des espèces extraites de trois lanthanides, Ce, Tb et Lu, ont été étudiés en détail.

Quand on extrait par le mélange CA12 + HQ, les espèces extraites ont tous été obtenus à être LnA_2Q pour les trois lanthanides (Ln). Sur la base des données de distribution, les constantes d'équilibre d'extraction ont été trouvées -6.56, -6.17 et -6.33 pour Ce^{3+} , Tb^{3+} et Lu^{3+} , respectivement. Dont l'équilibre d'extraction est le suivant :



Toutes les trois réactions d'extraction synergiques sont endothermiques.

CHAPITRE II

ETUDE DU COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE ET DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE CAPRIQUE

L'acidité d'un échangeur cationique est un des paramètres importants de son pouvoir extractant. Nous avons étudiés les propriétés acido-basique et de distribution de l'extractant seul grâce au dosage pH métrique dans un système homogène et dans un système biphasique, en reproduisant les conditions de l'extraction.

Dans un mélange synergique d'extraction, HL + S, les interactions entre ces derniers sont souvent responsables, à forte concentration, d'un effet dépressif sur le phénomène de synergie, voire même d'effets antagonistes dus à la chute de l'activité de HL et de S par formation de HL...S (HL et S représentent respectivement un extractant acide et un extractant solvant). Ceci nous a incités à nous intéresser aux interactions entre l'acide caprique et l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) d'une part et (MIBK) d'autre part, en utilisant la méthode analytique de titrage acido-basique.

II. 1. PARTIE EXPERIMENTALE

II. 1. 1. Produits

- L'acide caprique est commercialisé par Fluka, de pureté 98%, utilisé sans purification.
- L'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO) fournit par Fluka de pureté 98%, et aussi utilisé sans purification.
- La méthyl isobutyl cétone (MIBK) est aussi un produit de Fluka, de pureté 98%.
- Le diluant organique chloroforme est pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Le sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.

II. 1. 2. Techniques et appareillages utilisés

Tous les titrages pH-métriques ont été réalisés à l'aide d'un système constitué :

- d'un pH-mètre du type NO. 903 (Nahita) (précision de 0.1mV ou 0.01 unité de pH),
- d'une électrode de pH combinée en verre,
- d'une sonde de température,
- d'une cellule à double parois d'une capacité de 150mL thermostatée à l'aide d'un bain thermostatique.

L'agitation a été réalisée grâce à un agitateur magnétique.

II. 1. 3. Mode opératoire

Il est à noter que tous les titrages pH-métriques ont été effectués à température ambiante égale à $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

II. 1. 3. 1. Titrage pH-métrique de l'acide caprique dans un système homogène (eau-éthanol)

Dans une cellule de verre thermorégulée, 20ml d'une solution aqueuse d'eau distillée de force ionique unitaire ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33\text{M}$) sont mélangés à 20ml d'une solution éthanolique d'acide caprique de concentration $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Sous agitation magnétique, la solution d'acide caprique est ensuite titrée avec une solution aqueuse de soude de même force ionique et de concentration 10^{-2}M .

II. 1. 3. 2. Titrage pH-métrique de l'acide caprique dans un système à deux phases chloroforme-eau

Dans une cellule de verre thermorégulée, 40 ml d'une solution aqueuse d'eau distillée de force ionique unitaire ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$) sont mélangés à 40 ml d'une solution d'acide caprique 0.005M dans le chloroforme. Le mélange est ensuite titré à l'aide d'une solution aqueuse de soude 0.1M de même force ionique, sous agitation magnétique à la température 25°C .

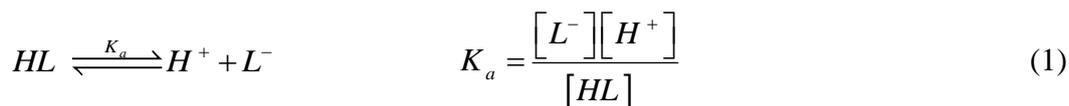
Le même mode opératoire est adopté lors du titrage en présence du TOPO et MIBK, ces dernier étant présent en phase organique à différentes concentrations ($0.0025\text{-} 0.02 \text{ M}$ pour le TOPO et $0.0025\text{-} 8\text{M}$ pour le MIBK).

Pour la détermination de constante de démixtion et de partition de l'acide caprique dans le chloroforme, différentes solutions d'acide caprique ont été préparées dans le chloroforme de concentration 0.005 à 0.02M . Les données expérimentales ont été obtenues en mélangeant des volumes connus (40ml) de la phase aqueuse contenant Na_2SO_4 et du solvant organique contenant l'acide caprique. Le mélange a été agité dans un thermostat pendant 1heure. Les concentrations d'acide dans la phase aqueuse ont été analysées par titrage acide-base utilisant le NaOH (10^{-4} M).

II. 2. DISCUSSION DES RESULTATS

II. 2. 1. Etude du comportement acido-basique de l'acide caprique par titrage pH-métrique en milieu homogène

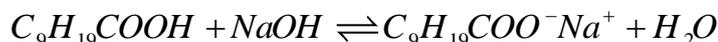
En admettant que seule la forme monomérique de l'acide caprique peut se trouver en phase aqueuse, l'équilibre de dissociation s'écrit :



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

Sur la figure 10, nous représentons la courbe de titrage de l'acide caprique par la soude dans un milieu homogène.

Nous constatons pour l'acide caprique l'obtention d'une seule vague d'acidité bien distincte, correspondant à la déprotonation, (autrement dit à la neutralisation) du groupement hydroxyle (OH) carboxylique, selon l'équilibre suivant :



D'autre part sur le plan quantitatif, la valeur de pK_a (pH de demi-neutralisation) de l'acide caprique est déterminée graphiquement et par simple lecture direct du pH sur la courbe de titrage. La valeur de pK_a est de 6.10.

La valeur obtenue de pK_a est de 6.10, est proche avec celle déjà déterminée par J. S. Preston [173] ($pK_a = 6.29$), pour le système éthanol-eau ($[NaNO_3] = 0.1M$) à 20°C.

Pour un autre système faisant intervenir le milieu aqueux perchlorate ($[NaClO_4] = 0.1M$) à 25°C, la valeur de pK_a est = 4.92 [203] est différente de la valeur établie dans notre travail.

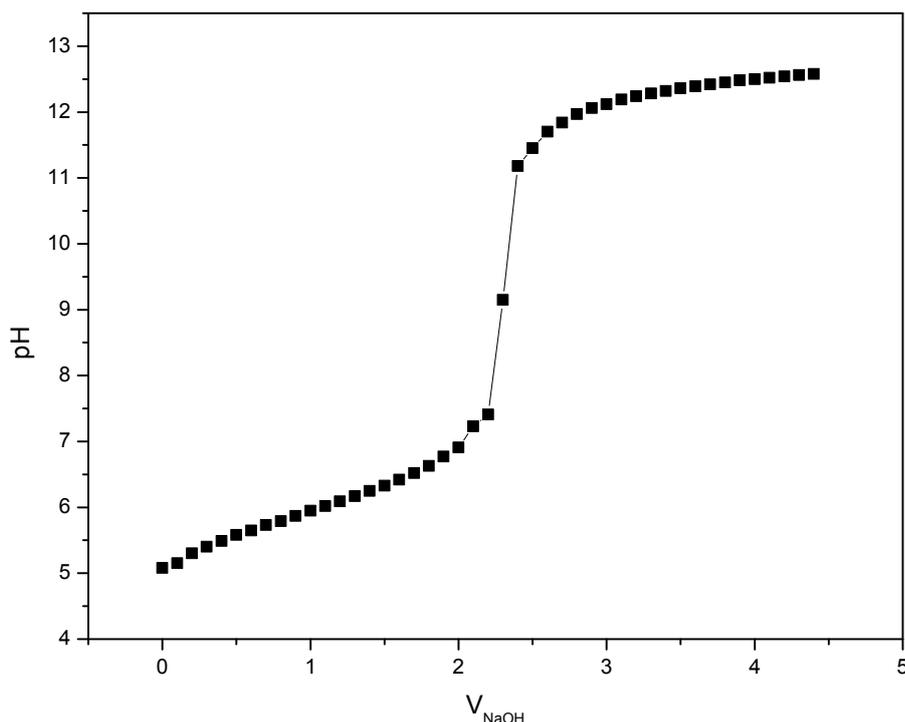


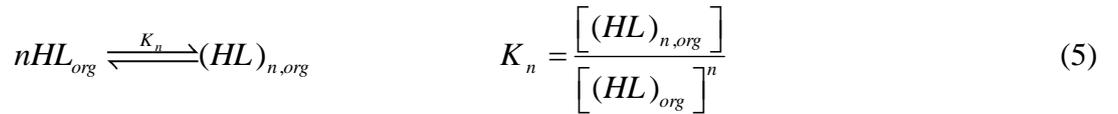
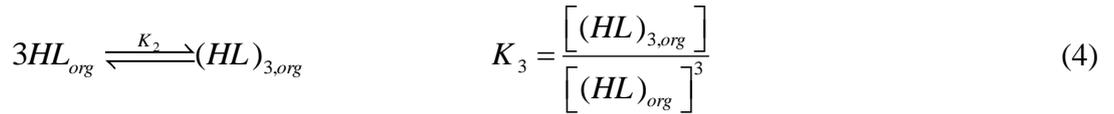
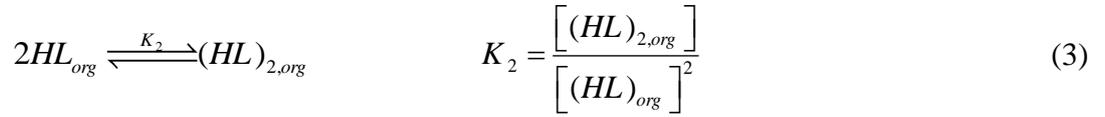
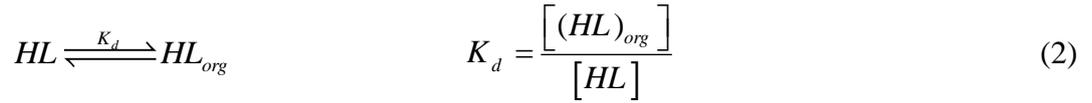
Figure 10: Titrage pH-métrique de l'acide caprique $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ dans le mélange (eau-éthanol) par NaOH 0.1M.

II. 2. 2. Détermination du degré d'association de l'acide caprique dans le chloroforme

Le degré d'association des acides carboxyliques dépend de la nature du solvant, de l'isomère, de la conjugaison, et de l'effet stérique. Le solvant a une grande influence sur nombreux équilibres, comme la dissociation des acides ou des bases, l'équilibre céto-énolique et d'autres.

Il est bien connu que les acides carboxyliques sont présents comme dimères dans les solvants non polaires et comme monomères dans les polaires. Le changement de la nature du solvant du non polaire à polaire, empêche le processus d'association par formation des monomères. Par conséquent, il est très important de savoir l'état d'agrégation de tels extractants dans les diluants organiques pour clarifier le mécanisme d'extraction.

Les équilibres de distribution, de dimérisation, de trimérisation et de n-mérisation sont décrits comme suit:



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

K_2 : La constante de dimérisation d'HL dans la phase organique.

K_3 : La constante de trimérisation d'HL dans la phase organique.

K_n : La constante de n-mérisation d'HL dans la phase organique.

La concentration analytique de l'acide caprique, $C_{HL, org}$ est exprimée comme suit.

$$C_{HL,org} = 2[(HL)_2]_{org} + [HL]_{org} \quad (6)$$

$$C_{HL,org} = 3[(HL)_3]_{org} + [HL]_{org} \quad (7)$$

$$C_{HL,org} = n[(HL)_n]_{org} + [HL]_{org} \quad (8)$$

Le rapport de distribution d'HL

$$d = \frac{C_{HL,org}}{C_{HL,aq}}$$

On a
$$C_{HL, aq} = [HL]_{aq}$$

$$d = \frac{C_{HL, org}}{C_{HL, aq}} = \frac{2[(HL)_2]_{org} + [HL]_{org}}{[HL]_{aq}} \quad (9)$$

$$d = \frac{C_{HL, org}}{C_{HL, aq}} = \frac{3[(HL)_3]_{org} + [HL]_{org}}{[HL]_{aq}} \quad (10)$$

$$d = \frac{C_{HL, org}}{C_{HL, aq}} = \frac{n[(HL)_n]_{org} + [HL]_{org}}{[HL]_{aq}} \quad (11)$$

A partir des équations (3), (4) et (5) on peut tirer :

$$[(HL)_{2, org}] = K_2 [(HL)_{org}]^2 \quad (12)$$

$$[(HL)_{3, org}] = K_3 [(HL)_{org}]^3 \quad (13)$$

$$[(HL)_{n, org}] = K_n [(HL)_{org}]^n \quad (14)$$

On en déduit, en substituant (12), (13) et (14) dans (9), (10) et (11) successivement,

$$d = \frac{C_{HL, org}}{C_{HL, aq}} = k_d + 2k_2 k_d^2 [HL] \quad (15)$$

$$d = \frac{C_{HL, org}}{C_{HL, aq}} = k_d + 3k_3 k_d^3 [HL]^2 \quad (16)$$

$$d = \frac{C_{HL, org}}{C_{HL, aq}} = k_d + nk_n k_d^n [HL]^{(n-1)} \quad (17)$$

Amené à conclure que

$$\log C_{HL, aq} = \frac{1}{n} \log C_{HL, org} + cst \quad (18)$$

Donc, selon l'équation (18), le $\log C_{HL, aq}$ varie linéairement en fonction de $\log C_{HL, org}$, la pente de la droite est $1/n$. Ainsi, les mesures expérimentales de cette pente, permettent de déduire le degré de polymérisation, n , de $(HL)_n$.

La courbe représentative de $\log C_{HL, aq} = f(\log C_{HL, org})$ (figure 11) est une droite de pente $1/n = 0.55$ c'est-à-dire $n = 1.82$, ce qui montre que l'acide caprique existe sous forme de dimère dans le chloroforme.

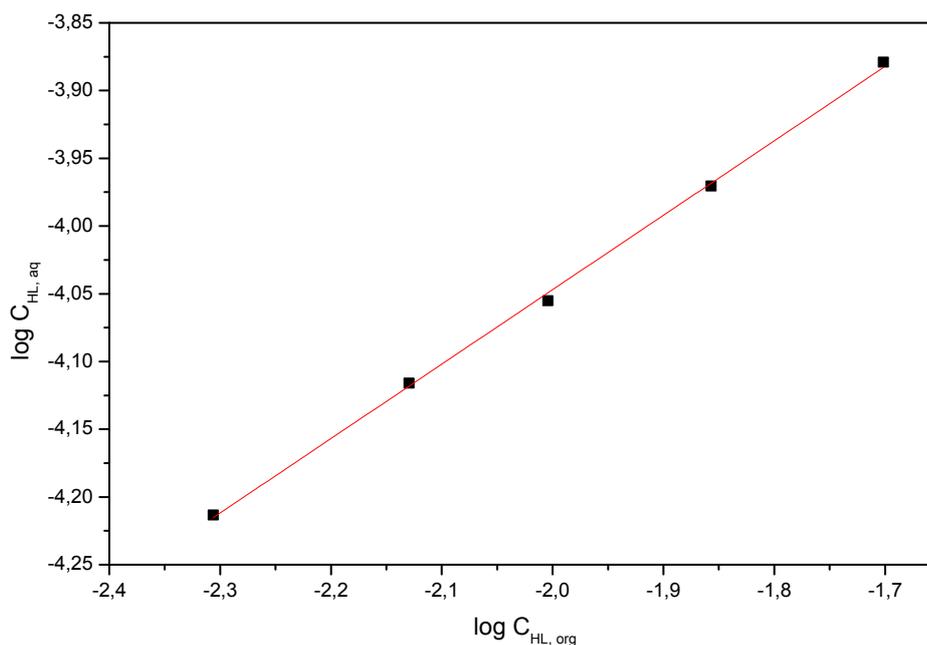


Figure 11 : Détermination de degré d'association de l'acide caprique dans le chloroforme.

II. 2. 3. Détermination des constantes de dimérisation et de distribution de l'acide caprique dans le chloroforme

Après la détermination du degré d'association de l'acide caprique, il est important de déterminer les constantes de dimérisation et de distribution de l'acide caprique dans le chloroforme.

Les résultats expérimentaux de distribution de l'acide caprique dans le système chloroforme - eau ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33\text{M}$) en fonction de leur concentration dans la phase aqueuse, déterminés à partir de l'équation 15 sont représentés sur la figure 12.

La courbe obtenue est une droite de pente $2K_d^2K_2 = 1.012 \cdot 10^6$ avec une intersection sur l'axe des ordonnées $K_d = 20.58$ c'est-à-dire $\log K_2 = 3.08$ et $\log K_d = 1.31$.

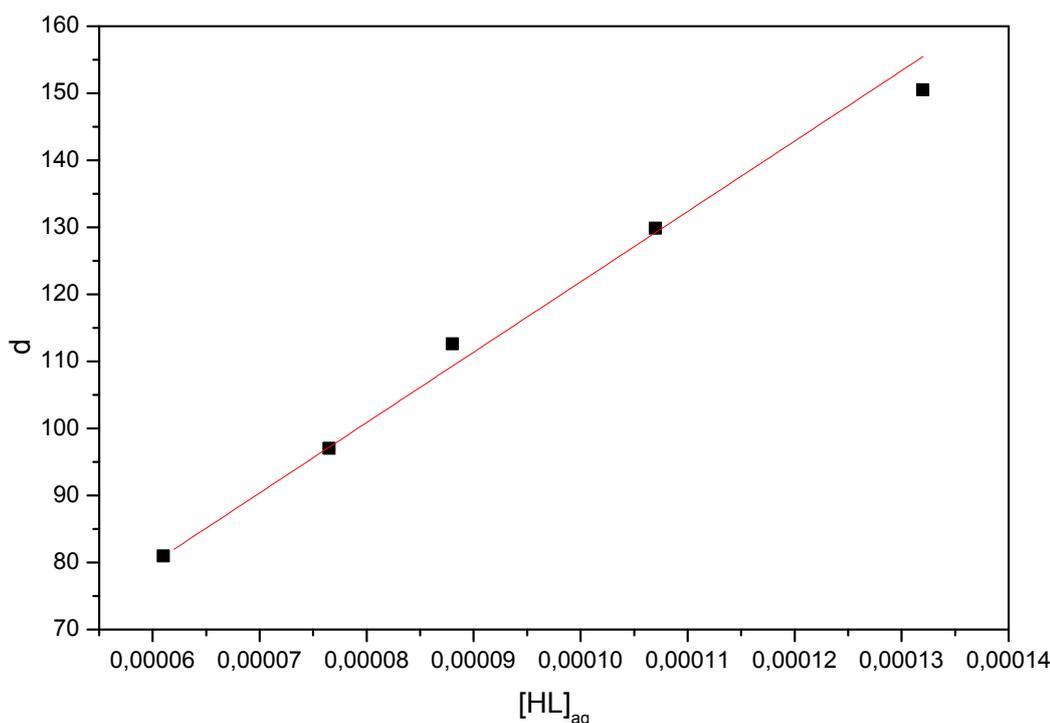


Figure 12: L'état d'agrégation de l'acide caprique par la méthode de distribution dans le système chloroforme-eau (Na_2SO_4).

II. 2. 4. Etude du comportement de l'acide caprique dans un système à deux phases

Le comportement de l'acide caprique dans un système à deux phases est représenté par l'équilibre suivant :



De constante d'acidité

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

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

Le traitement des résultats peut se faire:

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

Soit:

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

On peut écrire :

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

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

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

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

a. méthode directe

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

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

b. Méthode graphique

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

L'expression du coefficient de distribution devient:

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

$$\text{D'où: } \log d = \log \frac{K_d}{K_a} - pH$$

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

Les courbes de titrage $pH = f(V_{NaOH})$ (figures 13) pour les trois systèmes chloroforme – eau (Na_2SO_4), MIBK – eau (Na_2SO_4) et dichlorométhane- eau (Na_2SO_4), représentent une vague d'acidité bien distincte correspondant à la neutralisation de l'acide caprique par la soude.

L'utilisation de la méthode de calcul dite de distribution nous a permis par ailleurs de tracer les courbes de $\log d = f(pH)$ et donc de suivre l'évolution de leur distribution dans le milieu chloroforme- eau, dichlorométhane- eau et MIBK- eau (figure 14). Les courbes obtenues sont des droites de pente -1.

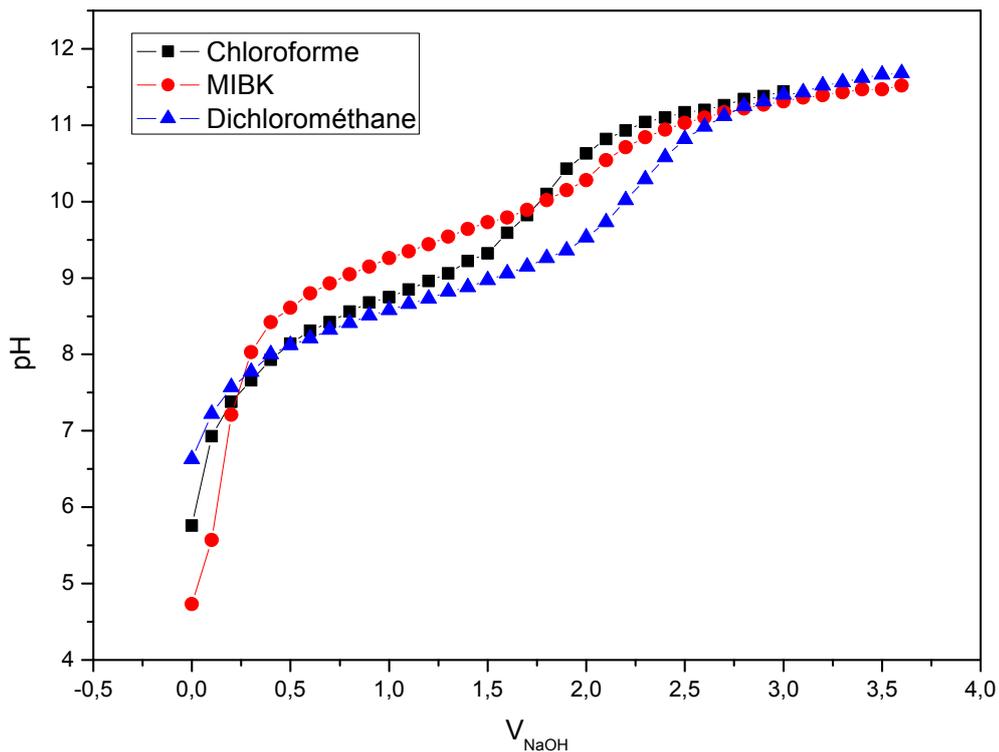


Figure 13: Titrage acido-basique de l'acide caprique 0.005M dans le système à deux phases.

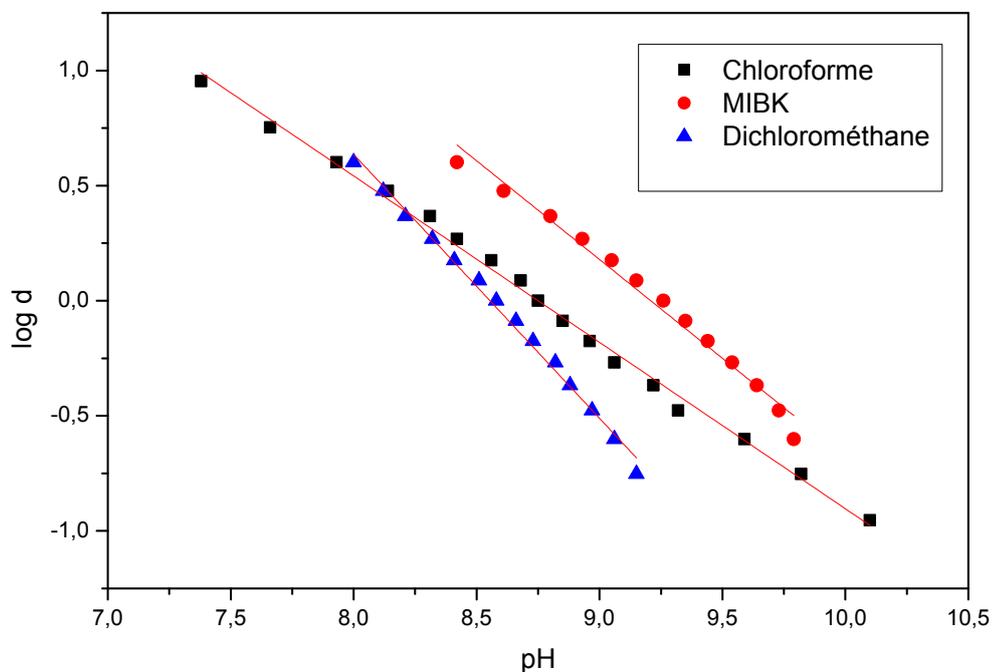


Figure 14: Distribution de l'acide caprique 0.005M en fonction du pH de la phase aqueuse.

Les valeurs de $\log (K_d/K_a)$ calculées par les deux méthodes sont résumées dans le tableau 10.

Les deux méthodes sont en parfait accord; elles déterminent approximativement la même valeur de $\log (K_d/K_a)$ aux erreurs expérimentales prêt.

Tableau 10: Valeurs de pK_A dans les systèmes: Chloroforme – eau $[Na_2SO_4]= 0.33$ M
MIBK – eau $[Na_2SO_4]= 0.33$ M et dichlorométhane- eau $[Na_2SO_4]= 0.33$ M

Acide caprique	$pK_A = \log (K_d/K_a)$	$\log (K_d/K_a)^*$
Dans le chloroforme	8.69	8.74
Dans la MIBK	9.31	9.22
Dans le dichlorométhane	8.66	8.56

$\log (K_d/K_a)$: pH de demi-neutralisation sur la courbe de titrage.

$\log (K_d/K_a)^*$: pH de demi-neutralisation sur la courbe de distribution.

Un écart entre les valeurs de pK_A (égal à 0.62) est observé lorsqu'on passe du chloroforme à MIBK, cet écart est probablement due à la différence de polarité des diluants (chloroforme $\epsilon = 4,8$) et (MIBK $\epsilon = 13,11$).

II. 3. 5. Etude du comportement du mélange acide caprique – MIBK dans un système à deux phases

Nous avons procédé à l'étude de l'effet de la concentration de MIBK sur la distribution de l'acide caprique dans le système chloroforme- MIBK –eau (Na_2SO_4) par les deux méthodes de titrage et de distribution.

Les courbes obtenues lors du titrage de l'acide caprique en présence de MIBK à différentes concentrations dans le système chloroforme- eau sont représentées sur la figure 15. Les courbes obtenues ont l'allure d'une courbe de titrage d'un acide faible par une base forte.

Les courbes de titrage correspondant aux faibles concentrations en MIBK (0,00125- 0,02 M) s'avèrent identiques à celle d'acide caprique seul (figure 15). Par contre, pour les concentrations en MIBK de 0,8 M et 8M, un écart sur les courbes de titrage est observé.

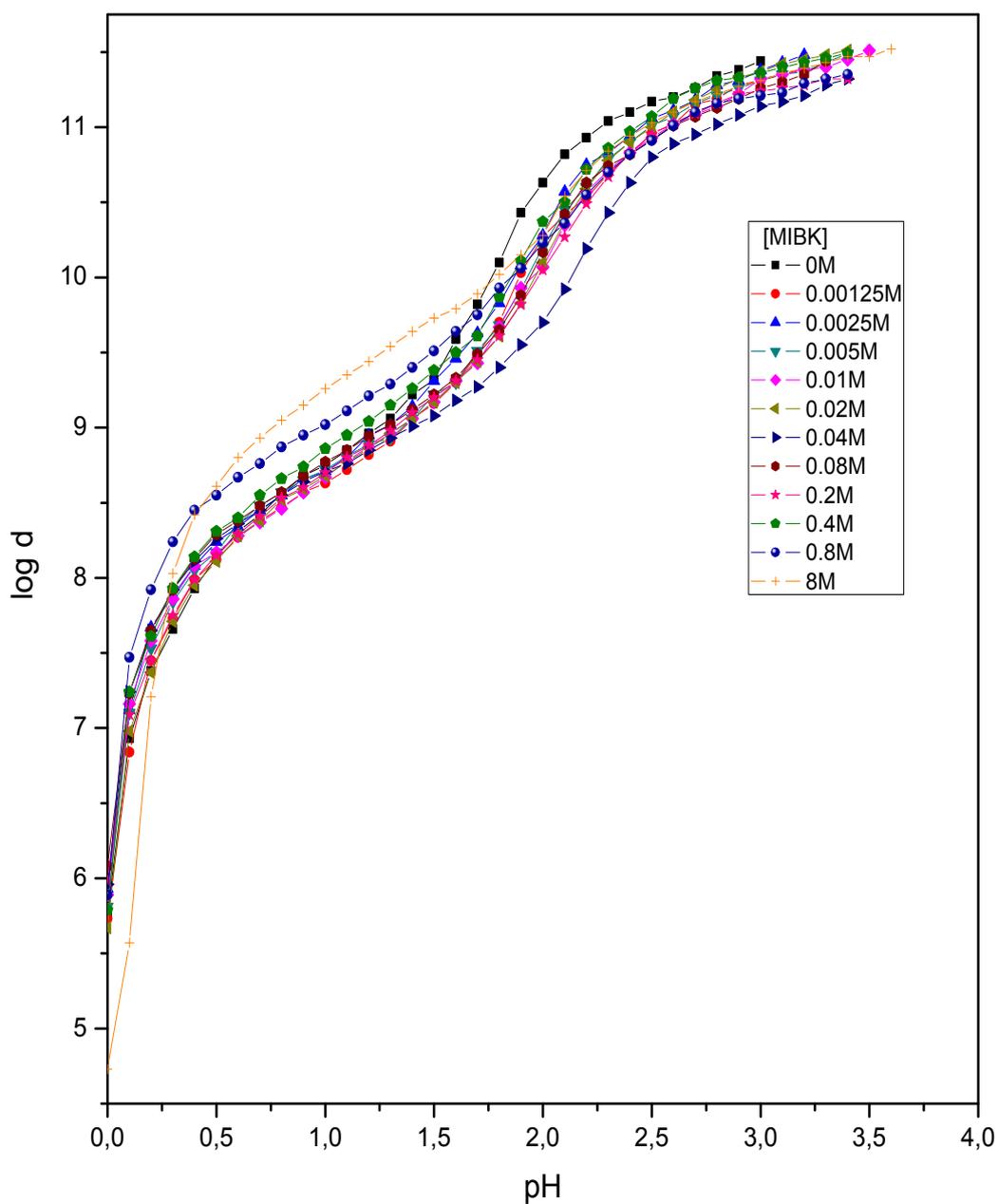


Figure 15 : Titrage acido-basique du mélange acide caprique (0.005M)-MIBK dans un système à deux phases : chloroforme - eau(Na_2SO_4).

Les valeurs de $pK_A = \log K_d/K_a$ calculées par la méthode titrage sont résumées dans le tableau 11.

Tableau 11: Les valeurs de pK_A calculés par la méthode de titrage dans le système Chloroforme – eau $[Na_2SO_4] = 0.33$ M (force ionique $\mu = 1$)

[MIBK]	$\log K_d/K_a$	$\log K_d$
0.00125	8.64	2.56
0.0025M	8.65	2.57
0.005M	8.63	2.55
0.01M	8.67	2.59
0.02M	8,69	2.61
0.04M	8.76	2.71
0.08M	8.75	2.71
0.20M	8.77	2.69
0.40M	8.87	2.79
0.80M	9.08	2.00
7.86M	9.31	3.23

Les valeurs de pK_A pour les concentrations très faibles en MIBK (0.00125 – 0.02 M) comparées à celui d'acide caprique seule s'avèrent identiques.

Pour des concentrations en MIBK plus élevées à partir de 0.04 M, les écarts entre les valeurs de pK_A deviennent plus importantes ($\Delta pK_A \geq 0.10$).

Cet écart s'explique par la présence d'une interaction entre l'acide caprique et la MIBK qui augmentent les valeurs de pK_A pour les concentrations élevées de ce dernier. Ceci est en faveur d'une déprotonation faible d'acide caprique en présence de MIBK dans le chloroforme. La nature de l'interaction entre l'extractant et l'agent synergique est donc du type soluté-solvant au lieu de soluté-soluté, c'est-à-dire une interaction entre l'acide caprique sous forme monomérique et MIBK (figure 16).

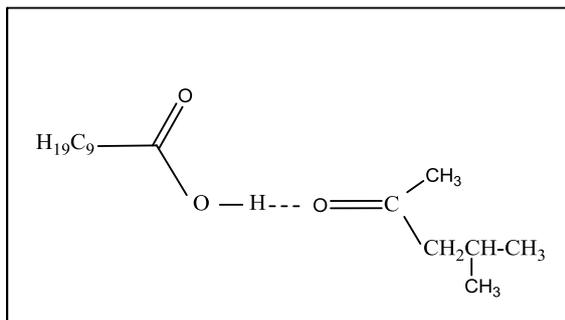


Figure 16 : Structure des complexes Acide caprique-MIBK.

Les courbes de distribution $\log d = f(\text{pH})$ de la figure 17 sont des droites de pente -1.

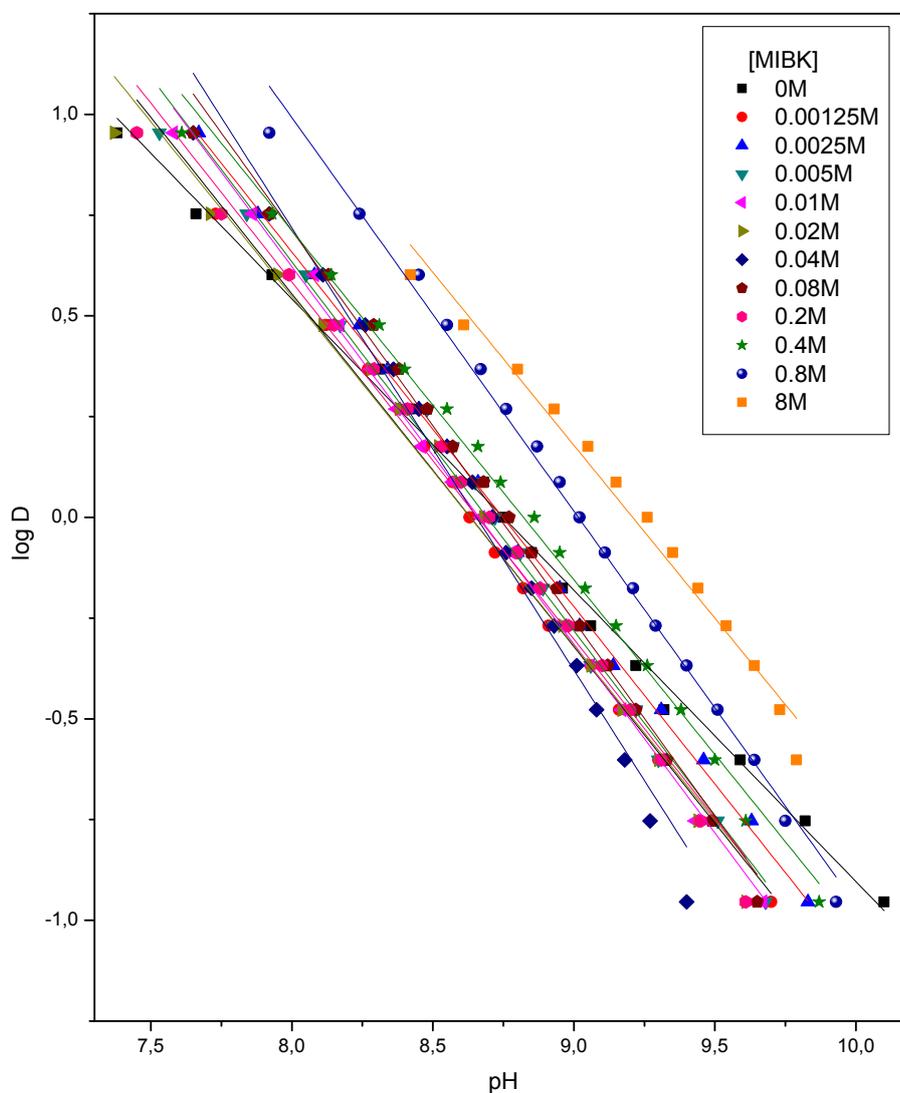


Figure 17 : Distribution de l'acide caprique en fonction de pH dans la phase aqueuse dans le système MIBK- chloroforme- eau.

L'établissement des valeurs des constantes $\log K_d/K_a$ pour chaque concentration du TOPO se fait par l'utilisation de l'équation suivante, qui a été développé précédemment :

$$\log d = \log \frac{K_d}{K_a} - pH$$

L'intersection du courbe $\log d = f(pH)$ avec l'axe de pH permet de trouver la valeur $\log K_d/K_a$.

Les valeurs de $\log (K_d/K_a)$ et ainsi $\log K_d$ calculés par la méthode de distribution sont résumés dans le tableau 12.

Tableau 12: Les valeurs de pK_A calculés par la méthode de distribution dans le système Chloroforme – eau $[Na_2SO_4] = 0.33 \text{ M}$ (force ionique $\mu = 1$)

[MIBK]	$pK = \log (K_d/K_a)$	$\log K_d$
0.00125	8.63	2.55
0.0025M	8.74	2.66
0.005M	8.68	2.60
0.01M	8.69	2.61
0.02M	8.64	2.56
0.04M	8.70	2.59
0.08M	8.73	2.65
0.20M	8.65	2.57
0.40M	8.82	2.74
0.80M	9.02	2.94
7.86M	9.31	3.23

Les deux méthodes sont en parfait accord; elles déterminent exactement la même valeur de $\log(K_d/K_a)$ aux erreurs expérimentales près.

A la lumière des valeurs de $\log K_d$ pour l'acide caprique représentés dans le tableau 12, nous pouvons conclure que si la concentration en MIBK est forte, l'acide caprique a tendance à mieux se distribuer dans notre système à deux phases chloroforme- eau. Ceci pourrait être expliqué par la présence d'interaction entre les molécules de MIBK et les

molécules d'acide caprique par le biais des liaisons hydrogènes dans la phase organique. Ce qui est en faveur de la distribution de l'acide caprique sous forme monomérique.

II. 2. 5. Etude du comportement du mélange acide caprique – TOPO dans un système à deux phases

De la même manière que pour le système acide caprique- MIBK, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement du mélange acide caprique-TOPO dans le chloroforme en utilisant la méthode analytique de titrage acido-basique et de distribution, selon le même mode opératoire présenté auparavant.

Les courbes de titrage $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ obtenues pour diverses concentrations en TOPO sont représentées sur la figure 18.

Egalement, on constate, comme pour la MIBK que :

Les courbes obtenues ont l'allure d'une courbe de titrage d'un acide faible par une base forte.

Les courbes de titrage correspondant aux faibles concentrations en TOPO (0.00125-0.005 M) s'avèrent identiques à celle d'acide caprique seul (figure 18). Par contre, pour les concentrations en TOPO de 0.01 M et 0.02M, un écart sur les courbes de titrage est observé.

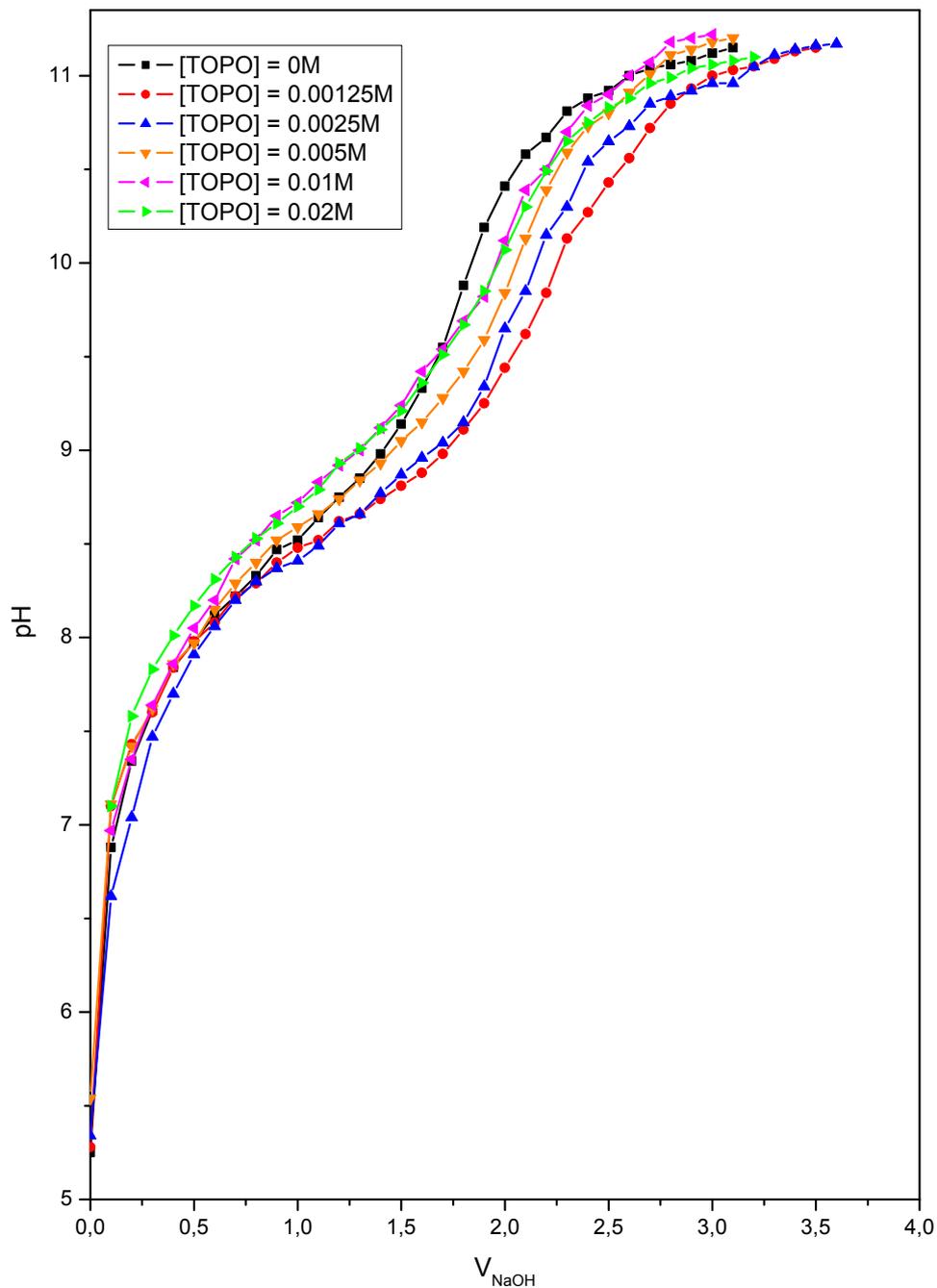


Figure 18: Titrage pH-métrique de mélange acide caprique ($5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) – TOPO par NaOH (10^{-1} M) dans le système chloroforme- eau.

Les valeurs de pK_A qui caractérisent le mélange acide caprique -TOPO sont résumées dans le tableau 13.

Tableau 13 : Valeurs de pK_A calculé par la méthode de titrage de mélange acide caprique-TOPO dans le système chloroforme – eau.

[TOPO]	$\log (K_d/K_a)$	$\log K_d$
0M	8.69	2.59
0.00125M	8.62	2.52
0.0025M	8.57	2.47
0.005M	8.65	2.55
0.01M	8.76	2.66
0.02M	8.77	2.67

L'analyse des valeurs de $\log (K_d/K_a)$ pour l'acide caprique représentées dans le tableau 13, nous indique que pour des concentrations en TOPO égale à 0.01 et 0.02M, l'acide caprique a tendance à mieux se distribuer dans notre système à deux phases chloroforme-eau. Ceci pourrait être dû à la présence d'une interaction entre l'acide caprique et le TOPO.

D'autre part l'application de la méthode de calcul dite de distribution nous a permis en outre de tracer pour chaque concentration en TOPO la courbe $\log d = f(\text{pH})$ et donc de suivre l'évolution de leur distribution dans le milieu chloroforme- eau (figure 19). Toutes les courbes sont des droites de pente -1.

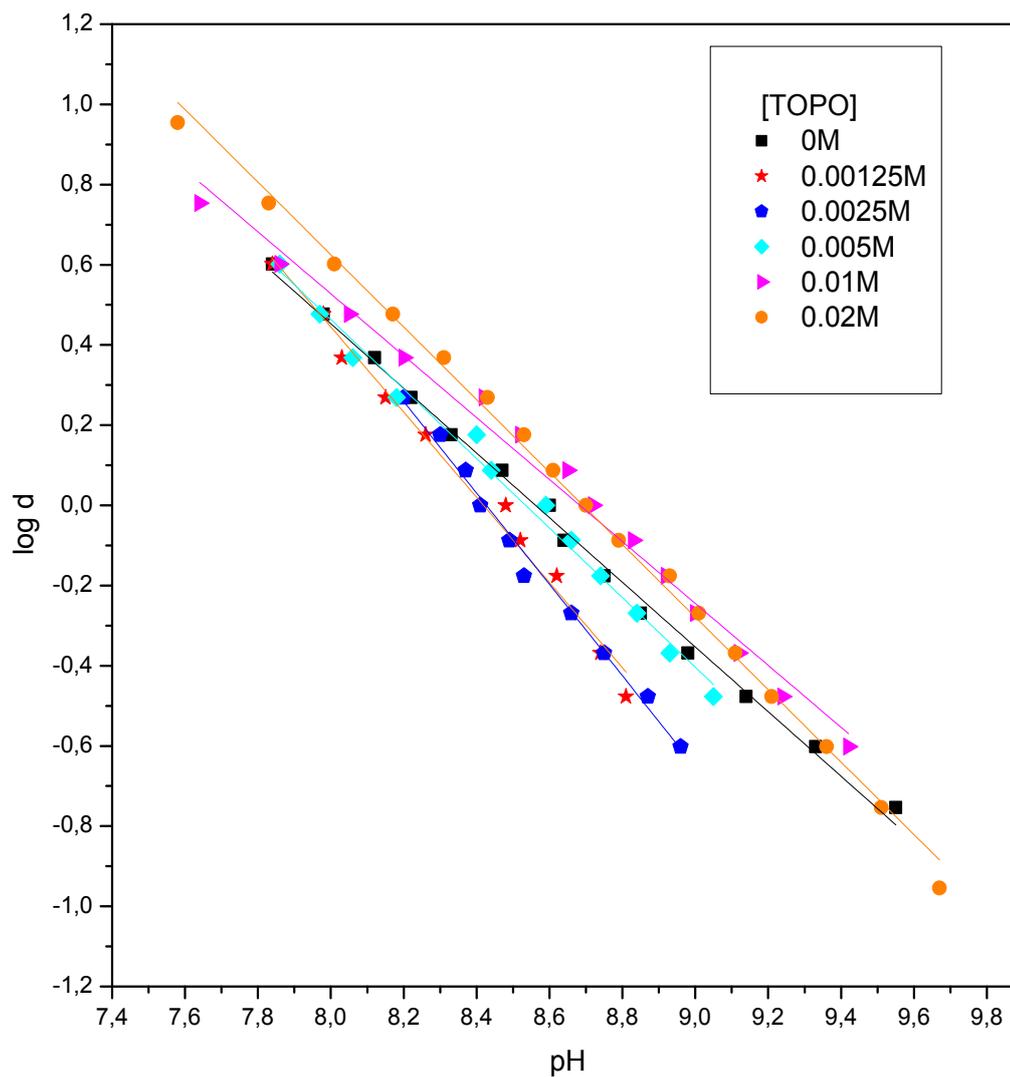


Figure 19 : Distribution de l'acide caprique en fonction de pH dans la phase aqueuse dans le système TOPO- chloroforme- eau.

Les valeurs de $\log (K_d/K_a)$ et les valeurs de $\log K_d$ calculés par la méthode de distribution sont résumées dans le tableau 14.

Tableau 14 : Valeurs de pK_A calculé par la méthode de distribution de mélange acide caprique-TOPO dans le système chloroforme – eau.

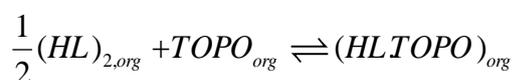
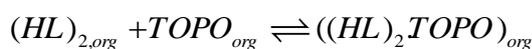
[TOPO]	$\log (K_d/K_a)$	$\log K_d$
0M	8.57	2,47
0.00125M	8.43	2,33
0.0025M	8.47	2.37
0.005M	8.54	2.44
0.01M	8.68	2.58
0.02M	8.69	2.59

Les valeurs obtenues de $\log (K_d/K_a)$ et les valeurs de $\log K_d$ rassemblées dans le tableau 14 sont relativement cohérentes avec ceux déterminées par la méthode de titrage.

Les valeurs de pK_A pour les concentrations très faibles en TOPO (0.00125 – 0.005 M) sont inférieure à celui de l'acide caprique seule.

Pour des concentrations en TOPO égale à 0.01M et 0.02M, les valeurs de pK_A sont supérieures à celui d'acide caprique. Ce phénomène s'explique par la présence d'une interaction entre l'acide caprique et le TOPO qui augmentent les valeurs de pK_A pour les concentrations élevées de ce dernier. Ceci est en faveur d'une déprotonation faible d'acide caprique en présence du TOPO dans le chloroforme. La nature de l'interaction entre l'acide caprique et le TOPO est donc du type soluté-soluté, c'est à dire acide caprique-TOPO.

Cette interaction peut se produire par la formation d'une liaison hydrogène entre OH de l'acide caprique en forme monomérique ou dimérique et l'oxygène de phosphoryle (P=O) du TOPO (figure 20), c'est-à-dire la formation du complexe HL.TOPO ou (HL)₂.TOPO, selon les équilibres suivants :



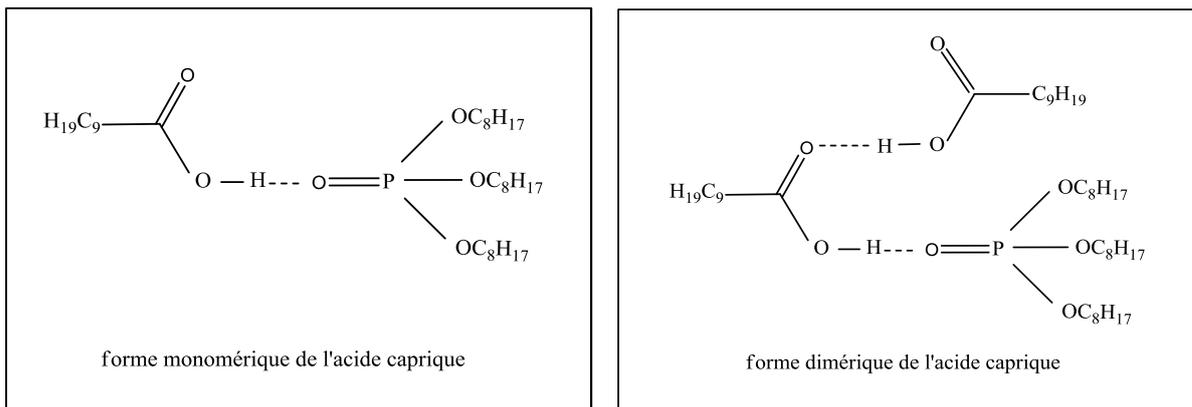
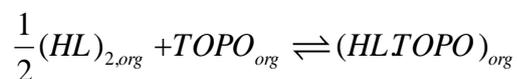


Figure 20: Structure des complexes Acide caprique-TOPO.

Si on considère les valeurs de $\log K_d$ dans le tableau 14, pour des concentrations de 0,01 et 0,02 M en TOPO, on remarque que la distribution de l'acide caprique est meilleure. Ceci est probablement dû au déplacement vers la droite de l'équilibre dimère \rightleftharpoons monomère de l'acide caprique.

Le type de l'interaction entre l'acide caprique sous forme monomérique et le TOPO est représenté par l'équilibre suivant :



CHAPITRE III

***EXTRACTION SYNERGIQUE DU CUIVRE(II) PAR
L'ACIDE CAPRIQUE EN PRESENCE DE MIBK ET
DU TOPO***

Dans cette partie du travail, nous avons étudié l'extraction liquide- liquide du cuivre(II), à partir d'un milieu sulfate de force ionique constante ($\mu=1$), par l'acide caprique dans le chloroforme.

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

- Le pH de la phase aqueuse;
- La concentration de l'extractant dans la phase organique ;
- La présence d'un agent synergique (TOPO ou MIBK) dans la phase organique;

III.1. PARTIE EXPERIMENTALE

III. 1. 1. Les produits chimiques

Les produits chimiques que ceux cités dans le chapitre II ont été utilisé pour cette étude.

La source des ions de cuivre est du sulfate hydraté de cuivre ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$), produit par Biochem.

III. 1. 2. Technique et appareillages

- La quantification du cuivre (II) présent dans la phase aqueuse a été faite par spectrophotométrie visible; spectrophotomètre PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).
- Les spectres UV-Visible ont été enregistré sur un spectrophotomètre PHOTO LAB 6100-VIS.
- Un pH-mètre du type NO. 903 (Nahita) avec l'électrode de verre combinée, a été utilisé pour mesurer à l'équilibre le pH de la phase aqueuse après extraction.

III. 1. 3. Mode opératoire

Les expériences d'extraction de cuivre(II) à partir du milieu sulfate par l'acide caprique ont été réalisées dans notre laboratoire.

La procédure consiste à mettre en contact 40 ml d'une solution de phase organique chargé en extractant dissous dans le chloroforme, avec 40ml de la phase aqueuse, contenant l'espèce métallique à extraire, dans une cellule thermorégulée à 25°C.

L'agitation est assurée par un barreau aimanté pendant 30 minutes, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

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

Après extraction, les phases sont séparées par décantation. Un échantillon de la phase aqueuse est ensuite prélevé puis analysé. Les concentrations dans la phase organique sont déterminées par calculs. Les quantités de cuivre(II), extrait sont déterminées en analysant les phases aqueuses par la spectrométrie visible ($\lambda=810$ nm).

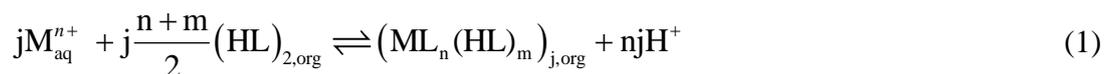
III. 2. DISCUSSION DES RESULTATS

III. 2. 1. Traitement général d'équilibre d'extraction de métaux divalents par l'acide caprique

Nous avons montré dans le chapitre II que l'acide caprique existe sous forme de dimère dans le chloroforme.

Tout comme les acides carboxyliques, l'acide caprique existe sous forme de dimère dans les solvants peu polaires et aprotiques, tels que le toluène, le benzène, le chlorobenzène, le dichloroéthane, le tétrachlorure de carbone et les alcanes [161].

L'extraction du métal, par l'acide caprique, $(HL)_2$, dans le chloroforme peut être représentée par l'équation générale :



Où : les indices aq et org correspondent aux phases aqueuses et organiques, respectivement.

j : degré de polymérisation du complexe.

$(HL)_2$: extractant en forme dimère.

n : charge cationique.

m : nombre d'acide monomérique contenu dans le complexe.

La constante d'extraction est:

$$K_{ex} = \frac{[(ML_n(HL)_m)_j]_{org} [H^+]^{nj}}{[M^{n+}]_{aq} [(HL)_2]_{org}^{j(n+m)/2}} \quad (2)$$

Le coefficient de distribution D du métal entre les phases organiques et aqueuses peut être exprimé comme suit :

$$\begin{aligned} D &= \frac{C_{M_{org}}}{C_{M_{aq}}} = \sum_j \sum_m j [ML_n(HL)_m]_{org} / [Cu^{2+}] \alpha_M \\ &= \sum_j \sum_m \left(j K_{ex} [M^{n+}]_{aq}^{(j-1)} \alpha_M^{-1} [(HL)_2]_{org}^{j(n+m)/2} [H^+]^{-nj} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

Où $C_{M_{org}}$, $C_{M_{aq}}$ sont les concentrations totales du métal dans les phases organiques et aqueuses respectivement, α_M est le coefficient de complexation du métal dans la phase aqueuse.

Si seulement $(ML_n(HL)_m)_j$ est responsable du système d'extraction, l'équation (4) est dérivée de l'équation (3) :

$$\log D = (j-1) \log [M^{n+}]_{aq} + j \frac{n+m}{2} \log [(HL)_2]_{org} + (nj) pH - \log \alpha_{Cu} + \log j + \log K_{ex} \quad (4)$$

Avec une concentration prédéterminée en acide caprique dans les deux phases organiques et aqueuses, la relation

$$\log D + \log [M^{n+}]_{aq} = f(\log [M^{n+}]_{aq} + n pH) \quad (5)$$

Devrait donner une ligne droite de pente j. D'autre part, la relation :

$$\log D - (j-1) \log [M^{n+}]_{aq} - (nj) pH = f(\log [(HL)_2]) \quad (6)$$

Devrait rapporter une ligne droite de pente $j \frac{n+m}{2}$ qui intersecté l'axe des ordonnées à $(\log K_{ex} + \log \alpha_M + \log j)$

l'équation (4) montre que la relation $\log D = f(pH)$ à $[(HL)_2]_{org}$ constante devrait rapporter une ligne droite avec une pente de n seulement quand j et α_M sont égaux à l'unité.

A partir de l'équation 4, la méthode de l'analyse des pentes permet de déterminer les coefficients j , n , m et ainsi la stœchiométrie du complexe extrait.

Pour cela, des extractions sont réalisées en faisant varier les variables pH et la concentration de l'extractant séparément. La mesure, par le spectre photomètre UV- Visible, de la concentration de cuivre dans la phase aqueuse avant et après extraction permet de calculer le coefficient de distribution D .

Afin de déterminer le nombre de protons échangés, nous avons tracé les variations du logarithme du coefficient de distribution en fonction du pH.

Le logarithme de D est ensuite représenté graphiquement en fonction du pH à l'équilibre et de $\log [(HL)_2]$. Pour chaque variable, l'obtention d'une droite permet de valider la pente de la droite correspondant à la valeur du coefficient stœchiométrique n , m ou j . L'ordonnée à l'origine permet de calculer K_{ex} .

III. 2. 2. Étude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide caprique seul

III. 2. 2. 1. Effet du pH

L'évolution du pourcentage d'extraction de cuivre(II) en fonction du pH imposé à l'équilibre est illustrée sur la figure 21. Pour chaque point, le pH à été maintenu constant grâce à l'ajout de très faibles quantités de soude. il est à noter que cet ajout n'impliquant aucune variation de volume des phases. Ces expériences ont été réalisées à des concentrations constantes d'extractant.

L'augmentation du pourcentage d'extraction avec le pH montre clairement l'existence d'un échange cationique. En effet, si aucun proton n'était échangé lors de l'extraction de cuivre, le pH ne devrait avoir aucune influence sur le pourcentage d'extraction.

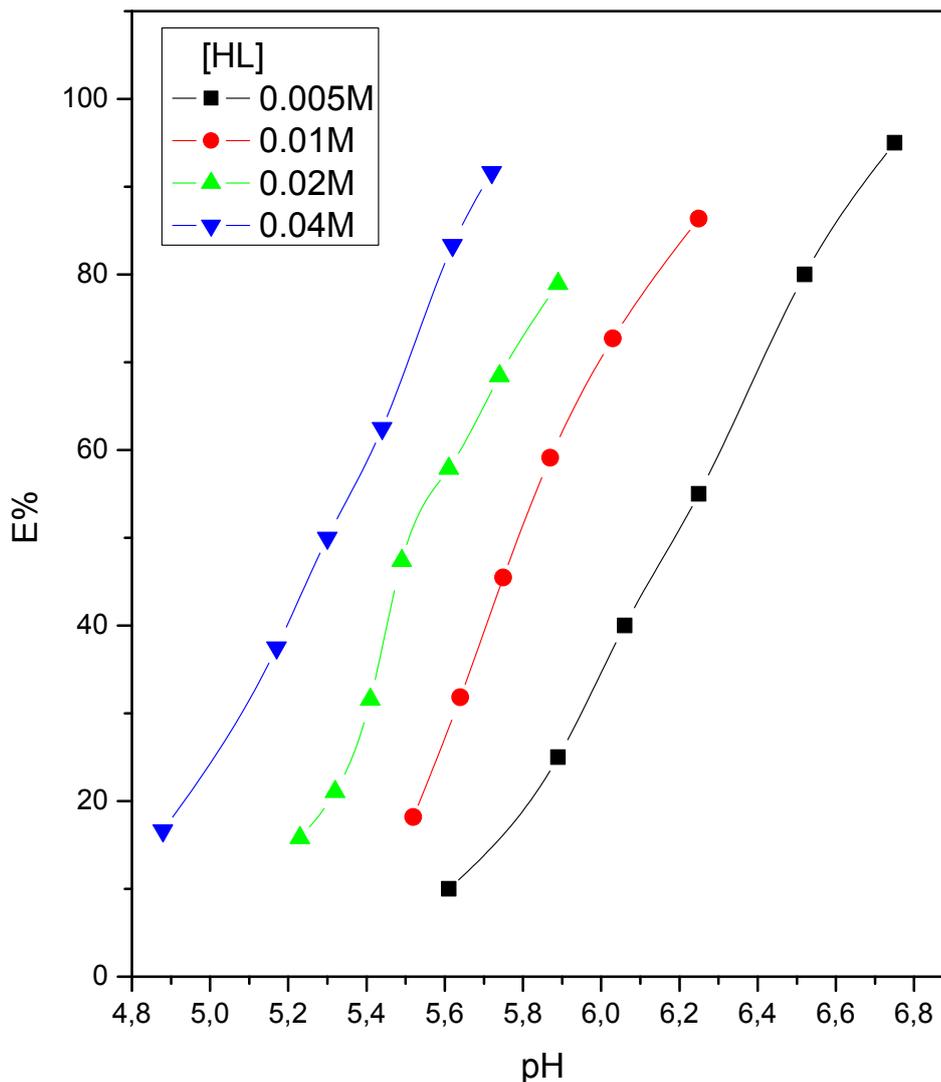


Figure 21: Effet de pH sur le pourcentage d'extraction de cuivre (II) à partir d'un milieu sulfate par l'acide caprique dans le chloroforme.

La figure 22 représente les résultats obtenus lors de l'extraction du cuivre (II) avec diverses concentrations d'acide caprique.

Le degré d'extraction de Cu(II) augmente avec l'augmentation du pH et de la concentration en acide caprique. Les courbes obtenues ($\log D = f(\text{pH})$) pour diverses concentrations d'acide caprique sont des lignes droites de pente voisine de deux ($n=2$), Ceci indique que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant

Les données sur la figure 22 n'indiquent également aucune dépendance entre la distribution de cuivre et la concentration de cuivre en phase aqueuse, confirmant de ce fait la nature monomérique du complexe extrait ($j=1, \alpha_{\text{Cu}}=1$), selon l'équilibre d'extraction suivant :

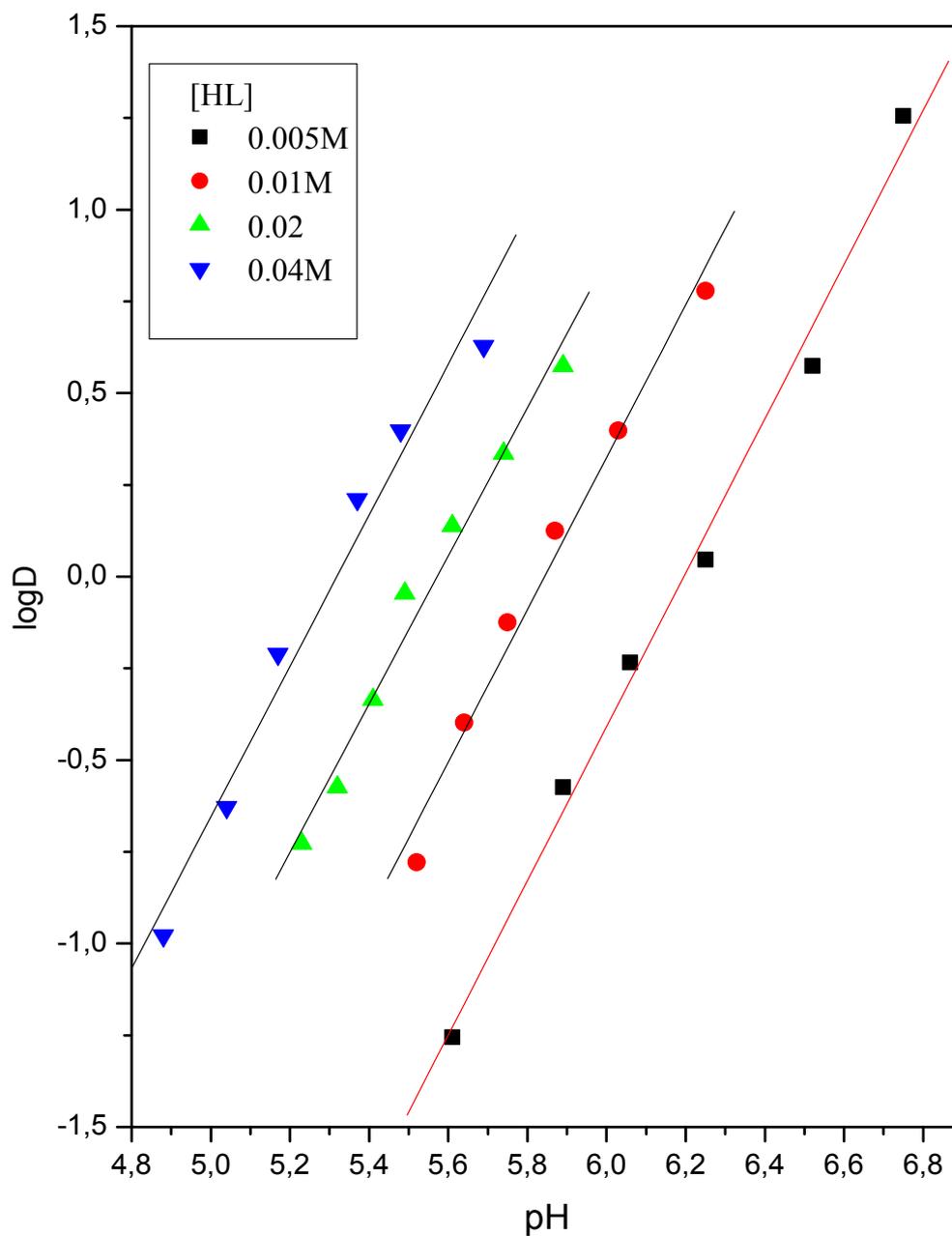
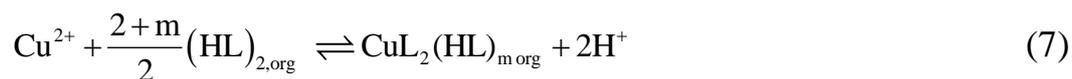


Figure 22 : Effet de pH sur l'extraction de cuivre par l'acide caprique seule à partir d'un milieu sulfate par l'acide caprique dans le chloroforme.

III. 2. 2. 2. Détermination du degré de polymérisation

Le degré de polymérisation du caprate de cuivre extrait est déterminé par la pente de la courbe selon l'équation (5). Comme le montre la figure 23, la pente de la courbe est proche de l'unité ce qui confirme la forme monomérique du complexe extrait. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés précédemment sur la figure 22.

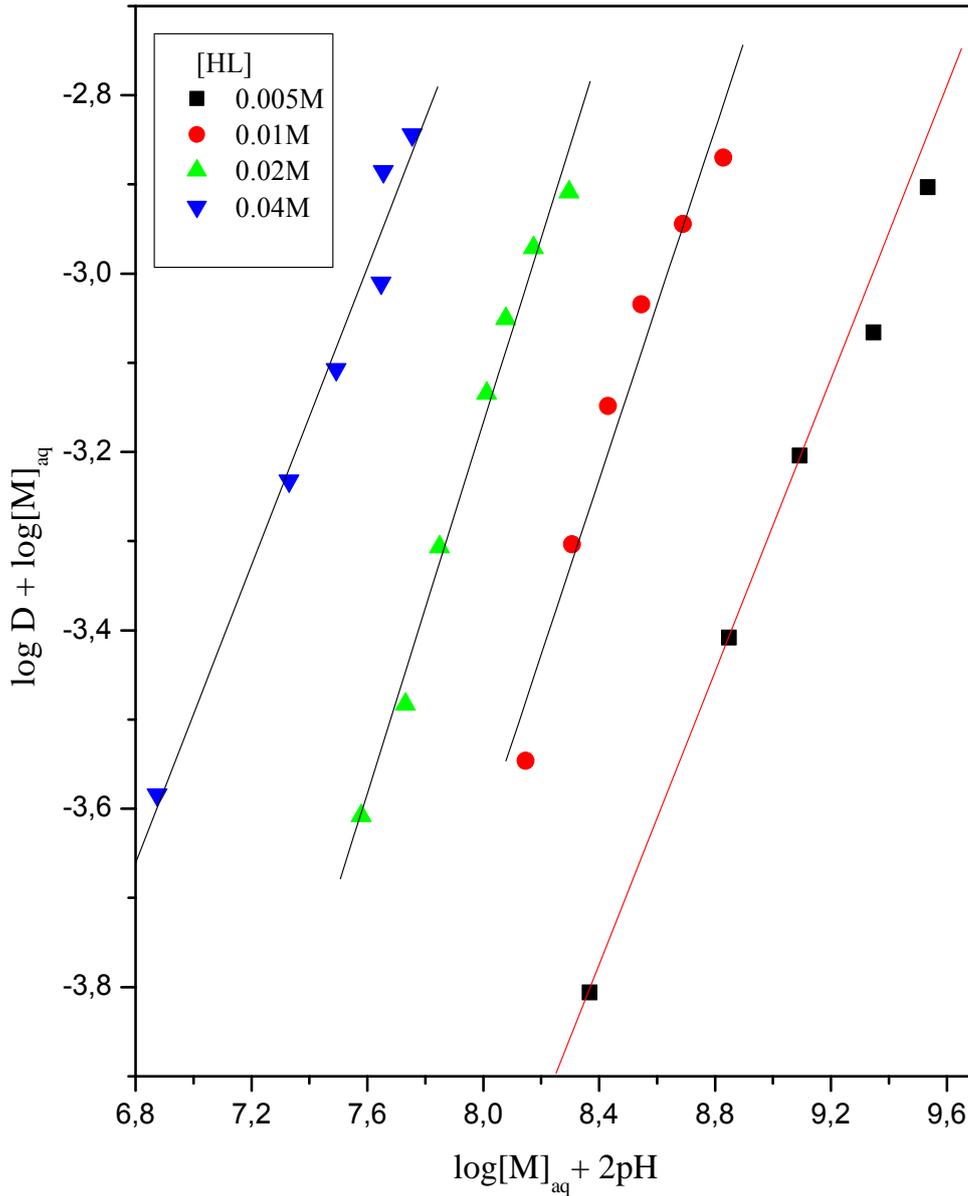


Figure 23 : Détermination du degré de polymérisation du caprate de cuivre

III. 2. 2. 3. Effet de la concentration de l'extractant

Sous les conditions expérimentales actuelles la concentration de métal dans la phase organique est négligeable par rapport à la concentration d'extractant. Donc la concentration du dimère a été calculée comme suit :

$$[(HL)_2] = [HL] / 2$$

Pour des pH égaux à 5.5 et 5.7, nous faisons varier la concentration initiale en acide caprique.

La figure 24 représente la variation de Log D en fonction de Log $[(HL)_2]$. Les deux courbes obtenues sont des droites de pente voisine de $2((n+m)/2 = 2)$, c. à. d, $m = 2$. Ce qui confirme la participation de deux molécules d'acide caprique dimère dans la formation de l'espèce extraite. Ceci signifie que seulement le complexe $CuL_2(HL)_2$ est extrait dans le chloroforme.

La valeur de la constante d'extraction de complexe $\log K_{ex}$ est égale à -7,17.

Le même type d'espèce extrait a été rapporté pour l'extraction du cuivre (II) avec l'acide cyclopentyl éthanoïque [152] et l'acide α -bromostearic [150] dans le benzène.

Cependant dans l'étude rapporté par R. María Díaz et coll. [204], l'extraction du cuivre(II) utilisant toujours l'acide caprique, dans un milieu perchlorate ou sulfate de sodium avec diluant le benzène, toluène et tétrachlorure de carbone a permis de mettre en évidence l'espèce extraite sous forme dimérique $(CuL_2,HL)_2$.

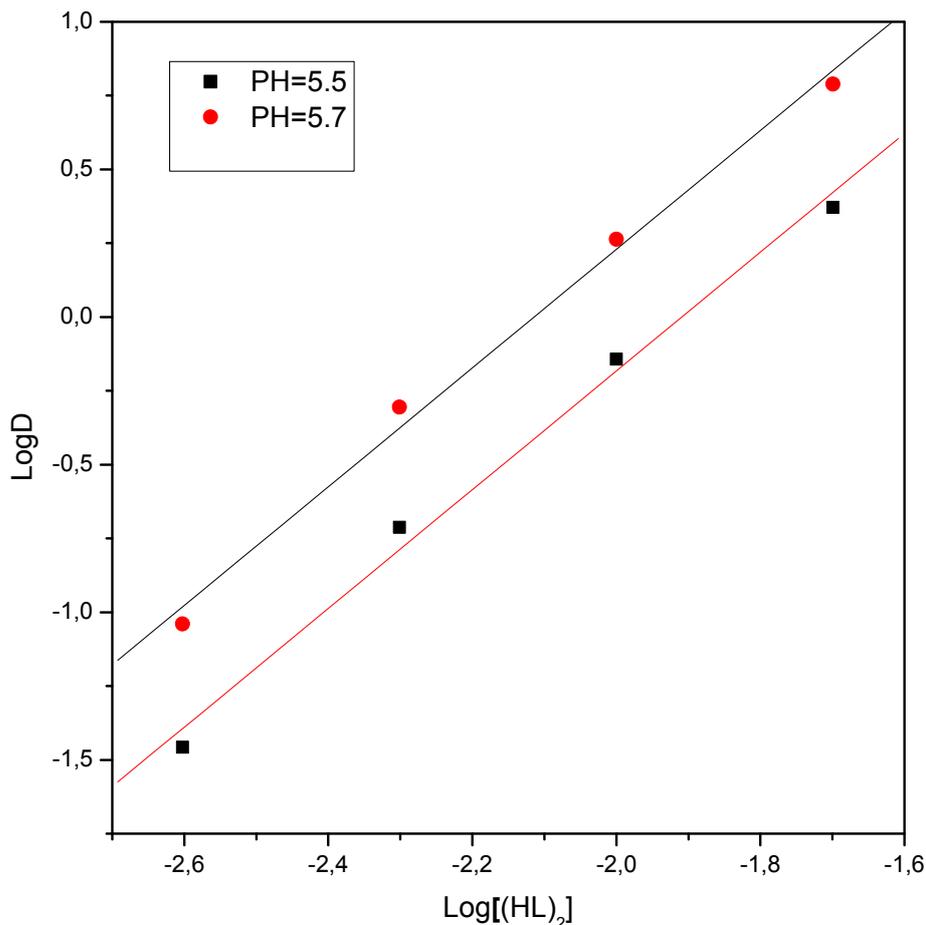


Figure 24 : Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction de cuivre
Par l'acide caprique en milieu sulfate 0.33M dans le chloroforme

Il est probable qu'un dimère d'acide carboxylique agisse comme bidentate dans les espèces monomériques extraites que dans l'extraction du cuivre avec l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique [205]. Le complexe formé a une structure d'un adduit, dans lequel les sites particuliers dans la sphère de coordination de l'ion de cuivre sont occupés au total par quatre molécules de l'extractant. En même temps, deux d'entre eux, sous forme d'anions acides, forment des liaisons de covalence polarisées, et les deux autres, comme des molécules non dissociées forment des liaisons de coordination via l'atome d'oxygène du carbonyle (figure 25).

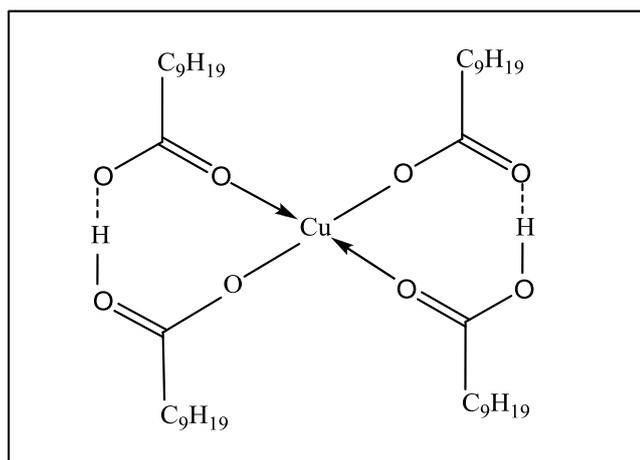


Figure 25 : Structure du complexe de l'ion cuivre avec de l'acide caprique

L'établissement de la stœchiométrie finale de cette espèce organométallique a enfin été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique (Figure 26) lors de l'opération d'extraction du cuivre par l'acide caprique. Le spectre obtenu donne une valeur de $\lambda_{\max} = 667\text{nm}$, ce qui indique qu'il s'agit d'un complexe de cuivre (II) de géométrie octaédrique [139].

Outre, les quatre sites de coordination précédemment évoqués, la cinquième et sixième espèce intervenant dans la sphère de coordination du cuivre (II) serait probablement deux molécules d'eau (figure 27).

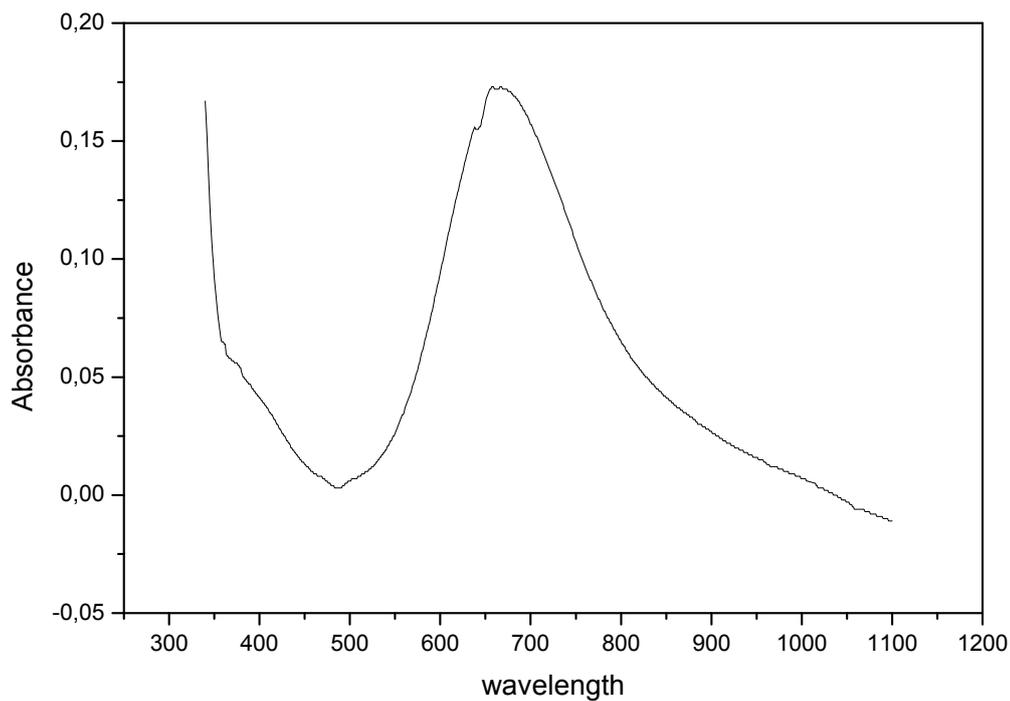


Figure 26 : Spectre électronique de la phase organique au cours de l'extraction du Cuivre(II) par l'acide caprique $5 \cdot 10^{-3} M$.

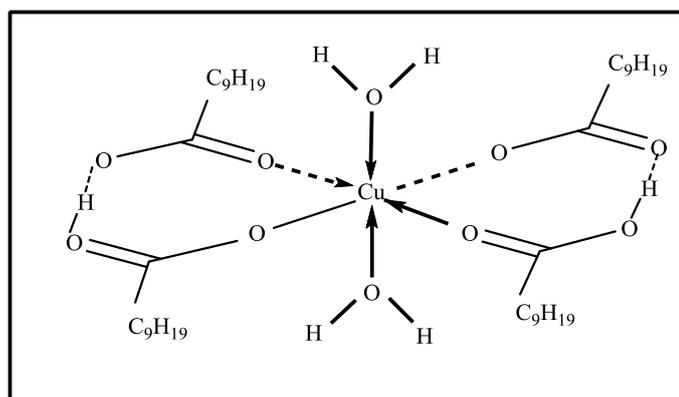


Figure 27 : Structure possible d'un complexe de cation métallique (Cu^{2+}) avec l'acide caprique $CuL_2(HL)_2 \cdot 2H_2O$

III. 2. 2. 4. Effet de diluant

Sur la figure 28, nous avons montré les courbes d'extraction du cuivre (II) effectuées par l'acide caprique dans les diluants : le chloroforme, le dichlorométhane et la MIBK.

L'effet de diluant sur l'extraction du cuivre(II) peut être résumé selon l'ordre suivant : dichlorométhane > chloroforme > MIBK.

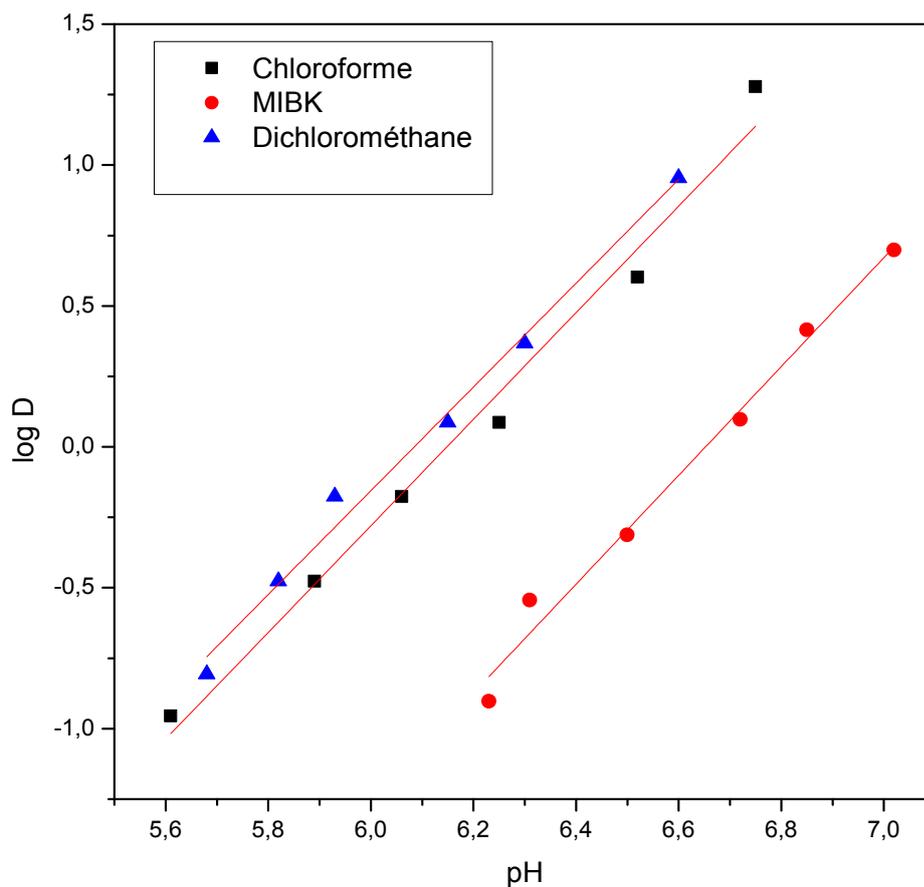


Figure 28 : Extraction de Cu²⁺ en milieu sulfate 0.33M par l'acide caprique 5.10⁻³M dans différent solvant

Les valeurs calculées des logarithmes des constantes d'extraction du cuivre (II) sont regroupées dans le tableau 15 suivant :

Tableau 15 : Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique, Log K_{ex} , dans différents diluants.

Diluant	Chloroforme	Dichlorométhane	MIBK
log K_{ex}	-7.17	-6.97	-8.70

A partir de ces valeurs, on remarque que le diluant méthyl isobutyl cétone serait le moins bon à l'extraction du cuivre(II). Cela est dû à une plus forte interaction entre la méthyl isobutyl cétone et l'acide caprique qui diminue son acidité. Ce phénomène s'explique aussi par la différence entre les valeurs du log K_d/K_a dans le chloroforme, dichlorométhane et MIBK.

log $K_d/K_a = 8.69$ dans le chloroforme

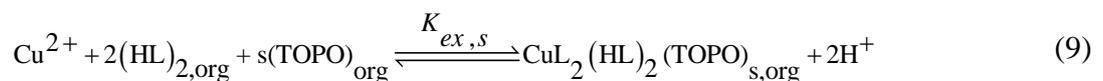
log $K_d/K_a = 8.66$ dans le dichlorométhane

log $K_d/K_a = 9.31$ dans la MIBK

Ce même résultat a été observé par L. Mohanty et coll [206] qui ont étudié l'effet de différent diluant sur le pourcentage d'extraction de l'uranium par l'acide naphthénique. Ils montrent que le chloroforme est plus sélectif que le MIBK dans l'extraction de l'uranium.

III. 2. 3. Extraction synergique de cuivre(II) par l'acide caprique en présence du TOPO

Dans l'extraction synergique de cuivre (II) avec un mélange d'acide caprique (HL) et l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO), l'équilibre d'extraction et la constante d'extraction synergique, $K_{ex,s}$, peuvent être exprimé comme suit :



$$K_{ex,s} = \frac{[CuL_2(HL)_2(TOPO)_{s,org}]}{[Cu^{2+}]_{aq} [(HL)_2]_2 [TOPO]_s} [H^+]^2 \quad (10)$$

$$\text{D'où} \quad \log D = \log K_{ex,s} + 2\log[(HL)_2] + s \log [TOPO] + 2pH \quad (11)$$

L'inspection de l'équation (11) montre que la courbe de log D en fonction de pH, à des concentrations constantes en acide caprique et en oxyde tri-n-octyle phosphine, devrait rapporter des lignes droites de pente 2. Les courbes typiques pour l'extraction du cuivre (II) d'une solution de sulfate de sodium de 0,33M par le mélange acide caprique et l'oxyde tri-n-octylphosphine dans le chloroforme sont présentées dans la figure 29. Les pentes obtenues (1,85 à 2,00) confirment la dépendance du second ordre de la de distribution de métal au pH.

On observe différentes situations pour l'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique en présence de TOPO. Comme illustré sur la figure 29, l'addition de l'oxyde tri-n-octylphosphine cause une augmentation de l'extraction de cuivre (II) pour des concentrations de TOPO inférieures ou égale à 0,005 M, ceci signifie que le TOPO donne un effet synergique de ces concentrations. Tandis que, l'augmentation de la concentration de TOPO à partir de 0,01M dans la phase organique provoque une diminution de l'extraction du cuivre (II), c'est-à-dire l'antagonisme.

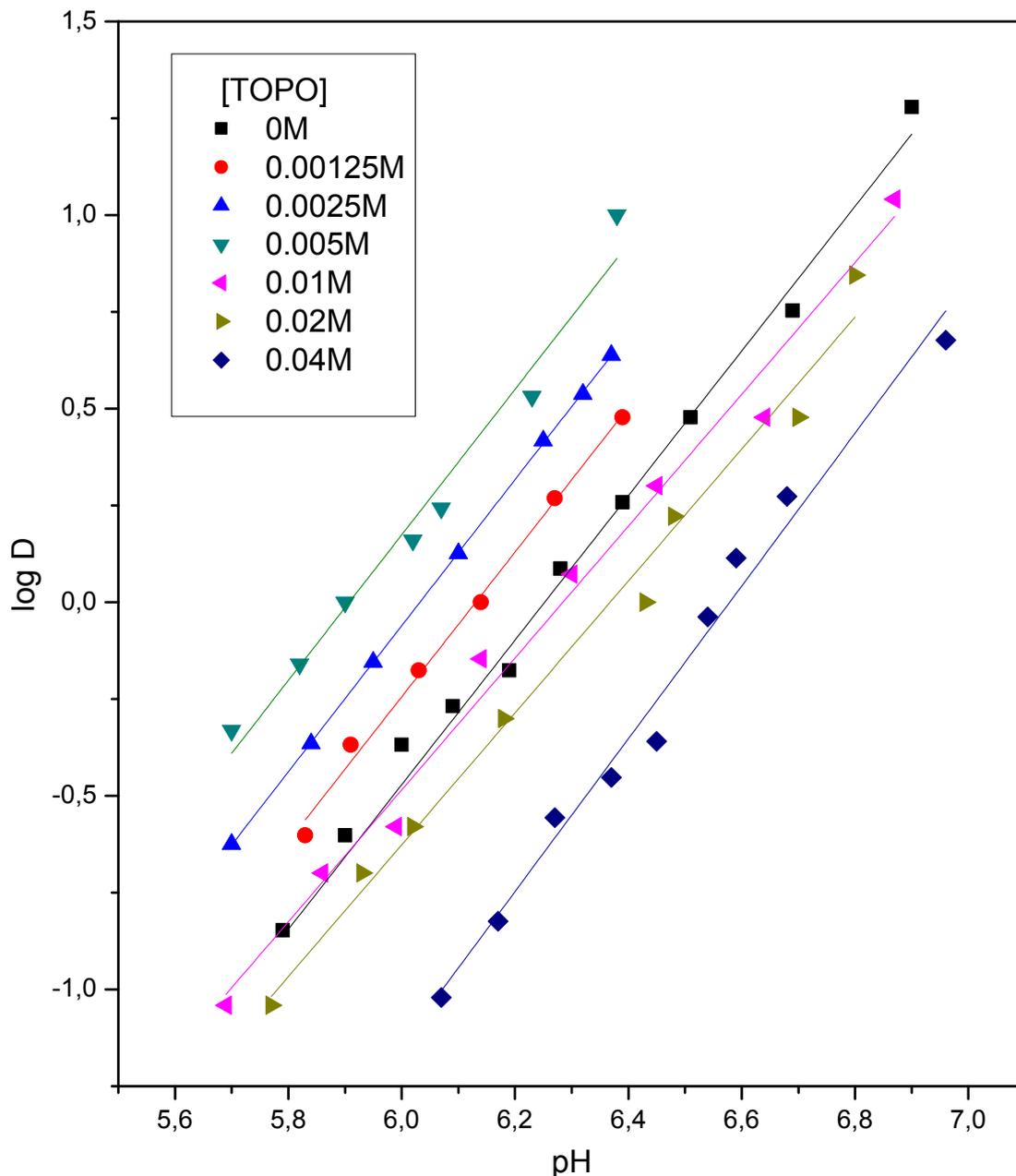


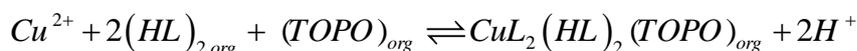
Figure 29 : Effet de pH sur l'extraction de cuivre par l'acide caprique $5.10^{-3}M$ en présence de TOPO en milieu sulfate $0.33M$.

L'effet antagonisme peut être expliqué en termes de diminution de la concentration efficace de l'acide caprique due à l'association entre le réactif TOPO et l'acide caprique dans la phase organique. La formation de telles molécules associées est possible, parce que l'atome d'oxygène de phosphoryle de la molécule TOPO, ayant deux paires d'électron libre, peut former des liaisons hydrogène avec la molécule d'acide caprique (figure 20, chapitre II).

Le nombre de molécules de TOPO impliquées dans les espèces extraites peut être déterminé à partir de la pente de variation de $\log D$ en fonction de $\log [TOPO]$, au pH et $[(HL)_2]$ constant. Comme le montre la figure 30, la courbe obtenue est une ligne droite avec une pente voisine de 1. Ainsi le nombre de tri-n-octylphosphine oxyde impliqué dans le complexe extrait est un. Il y'a, donc, une extraction d'un complexe dans la phase organique de type $CuL_2(HL)_2(TOPO)$.

La formation de $CuL_2(HL)_2(TOPO)$ est due au remplacement d'une molécule d'eau par une molécule de TOPO.

D'après ces résultats, l'équilibre synergique d'extraction du cuivre (II) est considéré comme suit :



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

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

$$\log K_{ex,s,TOPO} = -4,15$$

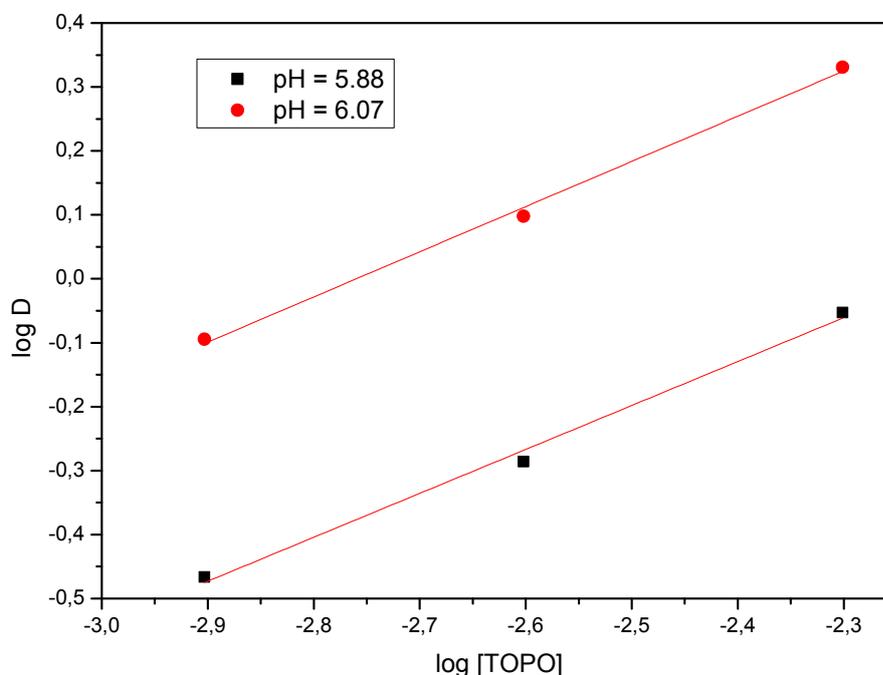


Figure 30 : Effet de la concentration de TOPO sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique 0.005M dans le chloroforme en milieu aqueux sulfate 0.33M

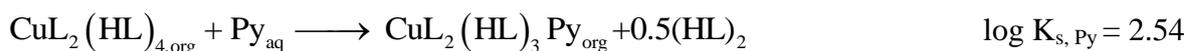
Nos résultats sont similaires à ceux obtenus par M.J. Zapatero et coll [207], qui ont étudié l'extraction de cuivre en présence du TOPO avec 1-phenyl-1,3-decanedione. Ils ont montré qu'une seule molécule du TOPO participe dans l'extraction de cuivre. Ce même type de complexe a été observé lors de l'extraction du cuivre(II) par la 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-5-pyrazolone et par les β dicétones [208, 209] en présence du TOPO.

Hirose et al [186] ont rapporté la participation d'une ou deux molécules de pyridine dans les espèces extraites de cuivre (II) dans le système acide caprique- pyridine. En outre, dans une étude sur l'extraction du cuivre (II) par l'acide butyrique et α -bromobutyrique en présence de pyridine ou la quinoléine, les espèces extraites contiennent deux molécules de l'amine par atome de cuivre [210].

L'effet de synergie observé pour l'équilibre



est supérieur à celui observé avec la pyridine (Py) dans le benzène [181]



La différence entre les valeurs de $\log K_{s,\text{TOPO}}$ et $\log K_{s,\text{Py}}$ est probablement dû au fort pouvoir complexant du TOPO

III. 2. 4. Extraction synergique de cuivre(II) par l'acide caprique en présence de MIBK

La figure 31 représente les variations de $\log D$ avec le pH lors de l'extraction à 25°C du cuivre(II) en milieu sulfate (force ionique = 1) par des mélanges d'acide caprique et de méthyl isobutyl cétone (MIBK) dans le chloroforme.

Les courbes obtenues sont des droites dont la valeur de la pente est proche de 2, deux protons sont donc échangés entre le cation métallique et l'extractant.

On observe à travers ces courbes qu'en présence de MIBK une exaltation de l'extraction du cuivre pour des faibles concentrations de MIBK. Par contre cette extraction est très réduite à des concentrations supérieures à 0.005M en MIBK.

La synergie négative observée à des concentrations élevées en MIBK déjà évoquées, pourrait être due à une interaction probable entre l'acide caprique et MIBK. Ceci empêcherait la substitution des molécules d'eau par la MIBK et limiterait son activité en tant qu'agent synergique.

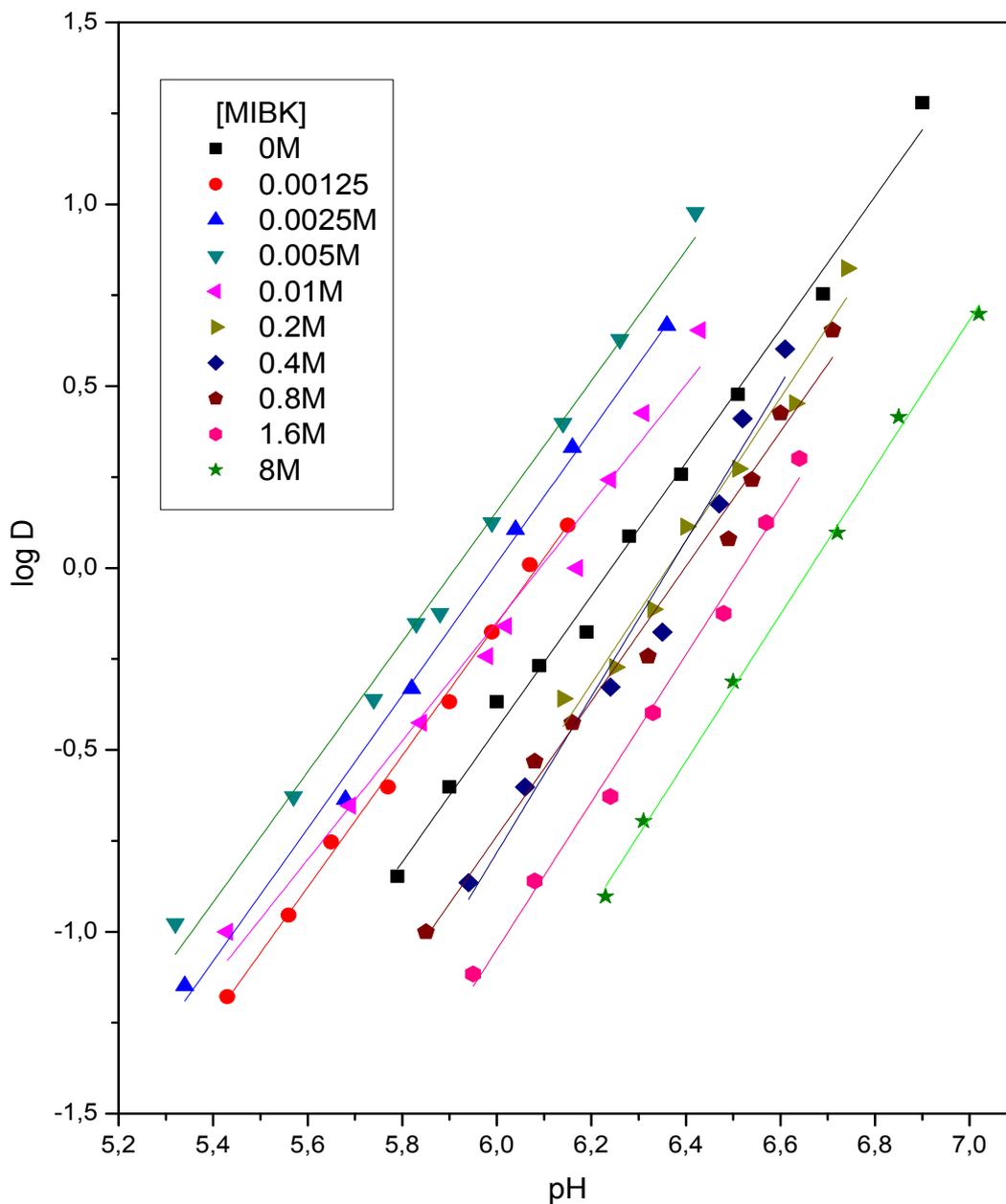


Figure 31 : Effet de pH sur l'extraction de cuivre (II) par le mélange acide caprique $5 \cdot 10^{-3}$ -MIBK en milieu sulfate 0.33M dans le chloroforme

La figure 32 représente l'évolution du logarithme du coefficient de distribution D en fonction du logarithme de la concentration de MIBK.

Les courbes représentatives des variations de log D en fonction de log [MIBK] sont des droites de pente voisine de 1, dans le domaine 0.00125 - 0.005M. L'extraction d'un cation s'accompagne donc de l'extraction d'une molécule de MIBK ; le complexe extrait a pour formule : $\text{CuL}_2(\text{HL})_2(\text{MIBK})$ avec $\log K_{\text{ex},s, \text{MIBK}} = -4.05$

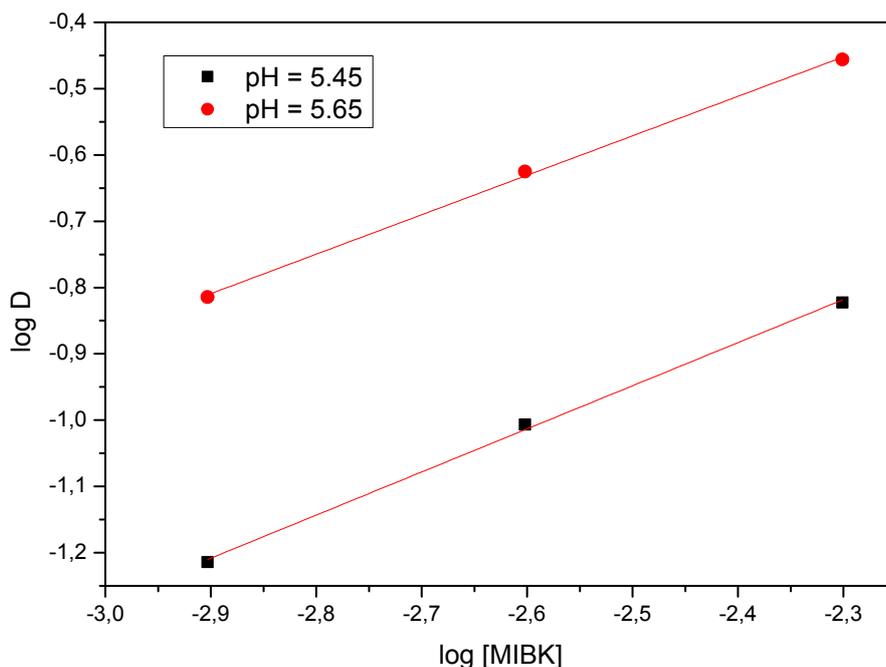


Figure 32: Influence de la concentration de MIBK sur l'extraction de cuivre(II) par l'acide caprique dans le chloroforme en milieu sulfate

Le spectre électronique du complexe extrait de cuivre(II) réalisé en présence de MIBK à des faibles concentrations est représenté sur la Figure 33.

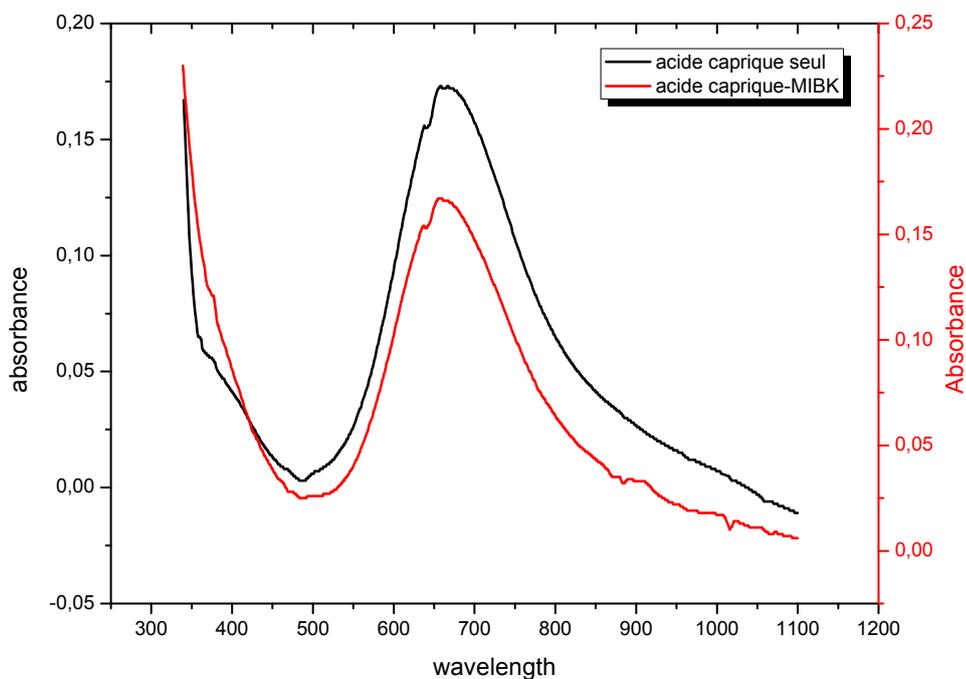


Figure 30 : Spectre électronique de la phase organique au cours de l'extraction du Cuivre(II) par l'acide caprique $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en présence de MIBK $1.25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

La similitude observée entre les spectres des deux complexes extraits en absence et en présence de MIBK indique une structure octaédrique dans les deux cas, dont le second ligand, neutre (MIBK), prend la place d'une molécule d'eau résiduelle dans la sphère de coordination du complexe formé avec le premier ligand (acide caprique) (figure 34)

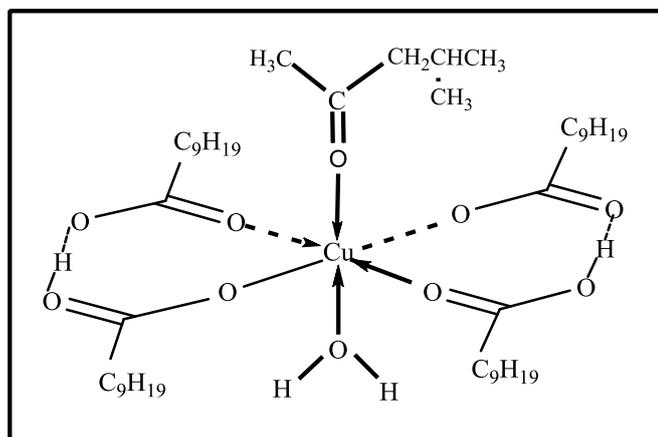


Figure 34 : Structure possible d'un complexe de cation métallique (Cu^{2+}) avec l'acide caprique en présence de MIBK

La valeur de la constante d'équilibre



est très proche à celle observé avec le TOPO



L'écart faible observé entre les valeurs des deux constantes de synergie $K_{s,\text{MIBK}}$ et $K_{s,\text{TOPO}}$ peut être expliqué par le fait que la MIBK et le TOPO ont le même pouvoir complexant du cuivre(II) dans notre cas.

CHAPITRE IV

***EXTRACTION SYNERGIQUE DU COBALT(II) PAR
L'ACIDE CAPRIQUE EN PRESENCE DE MIBK ET
DU TOPO***

Dans cette partie nous allons étudier l'influence de quelques paramètres sur l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique seul et en présence de l'oxyde tri-n-cotyle phosphine, et la méthyl isobutyl cétone.

IV. 1. PARTIE EXPERIMENTALE

IV. 1. 1. Les produits chimiques

Les produits chimiques que ceux cités dans le chapitre III ont été utilisés pour cette étude. Le sulfate de cuivre est remplacé par le sulfate de cobalt.

- La source des ions de cobalt est du sulfate hydraté de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), produit par Biochem.

IV. 1. 2. Techniques et appareillages

Nous avons utilisé les mêmes techniques et les mêmes appareils présentés dans le chapitre III.

IV. 1. 3. Mode opératoire

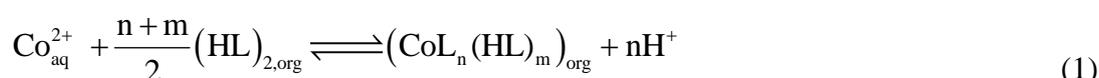
L'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique a été effectuée selon la même procédure analytique évoquée dans le chapitre III.

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

IV. 2. DISCUSSION DES RESULTATS

IV. 2. 1. Traitement d'équilibre d'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique

Nous supposons que l'acide caprique agit sur le cobalt (II) pour donner un seul complexe hydrophobe. Nous admettons de plus qu'aux concentrations en cobalt(II) auxquelles nous avons travaillé, le complexe est sous forme monomère en phase organique [131]. Dans ces conditions, ce complexe peut être représenté par la formule tout à fait générale $(\text{CoL}_n (\text{HL})_m)_{\text{org}}$ et l'équilibre d'extraction est alors :



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

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

Nous obtenons alors la relation :

$$\log D = \log K_{ex} + \frac{n+m}{2} \log [(HL)_2] + n \text{ pH} \quad (3)$$

Il s'agit donc de déterminer les valeurs de n, m et K_{ex} . Nous exposons ci-dessous la méthode utilisée. Si ces différentes étapes sont compatibles avec nos résultats expérimentaux, nous confirmons par là même nos hypothèses de travail.

- **La concentration en $(H_2L_2)_{org}$ reste constante**

Nous pouvons tracer d'après la relation (3) :

$$\log D = f(\text{pH})$$

et la courbe obtenue doit être une droite de pente n.

- **le pH constant**

Si nous faisons varier $[(H_2L_2)]_{org}$, la courbe correspondante $\log D = f([(H_2L_2)]_{org})$ doit être une droite de pente $n+m/2$ permettant la détermination de m et de K_{ex} .

IV. 2. 2. Extraction du cobalt par l'acide caprique seule

IV. 2. 2. 1. Effet de pH

L'extraction du cobalt avec diverses concentrations d'acide caprique dans le chloroforme a été étudiée dans la gamme de concentration de 0.02 – 0.08 M.

Les résultats obtenus expérimentalement concernant l'extraction liquide-liquide, pour le cas du système Co^{2+} - Na_2SO_4 - acide caprique, sont représentés sur la figure 35.

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

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

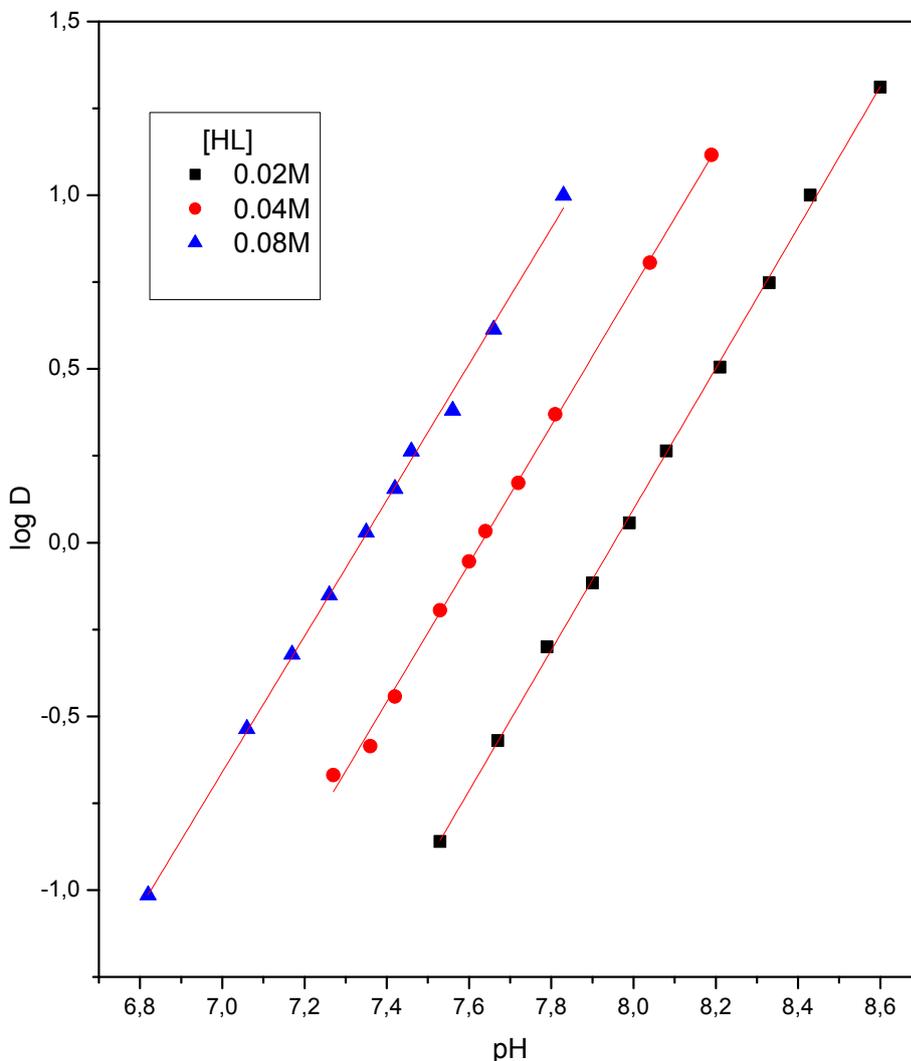


Figure 35 : Effet du pH sur la distribution du cobalt(II) par l'acide caprique en milieu sulfate 0.33M dans le chloroforme.

IV. 2. 2. 2. Effet de la concentration de l'extractant

Sur la figure 36, et pour des pH égaux à 7.55 et 7.75, nous faisons varier la concentration initiale en acide caprique entre les valeurs extrêmes de 0.02 et 0.08M.

Les variations logarithmiques des coefficients de distribution du cobalt en fonction de la concentration initiale d'acide caprique en phase organique donnent une pente proche de 2.

Quatre molécules d'acide caprique semble donc intervenir dans la complexation de cation métallique.

Le cobalt(II) est ainsi extrait en phase organique sous la forme $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL}$ et nous obtenons pour la constante d'équilibre d'extraction une valeur $\log K_{\text{ex}}$ égale à -11.87.

Cette stœchiométrie est la même que celle déterminée par Kopach et coll [211] avec les acides hexanoïque, octanoïque et decanoïque dans l'heptane. Cependant Tanaka et coll [148] ont montré qu'avec un excès du cobalt, les deux formes monomère et dimère sont en équilibre, ce qui suggère que suivant les conditions d'extraction il peut exister plusieurs types de complexes.

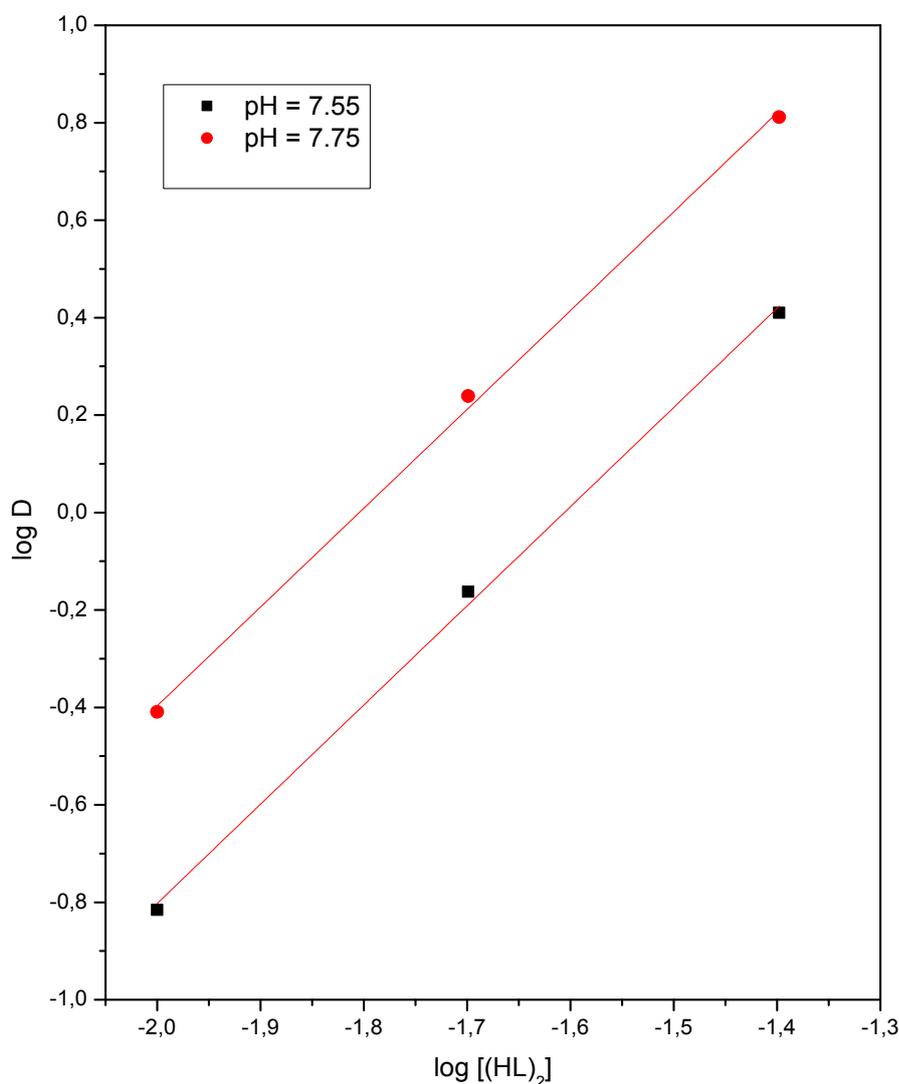


Figure 36 : Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction du cobalt(II) en milieu sulfate 0.33M dans le chloroforme.

Le spectre UV- visible (figure 37) du complexe rose du Co (II) présente un large épaulement unique dont le maximum à environ 500 nm, ceci est apparenté aux absorptions attendues dans une géométrie octaédrique du cobalt(II) [212]. La sphère de coordination du Co(II), est occupée par deux molécules de dimère d'acide caprique qui sont coordonnées au métal central par leur quatre sites de coordination, tandis que les deux sites restants (apicales de l'octaèdre) seraient occupés probablement par deux molécules d'eau (figure 38).

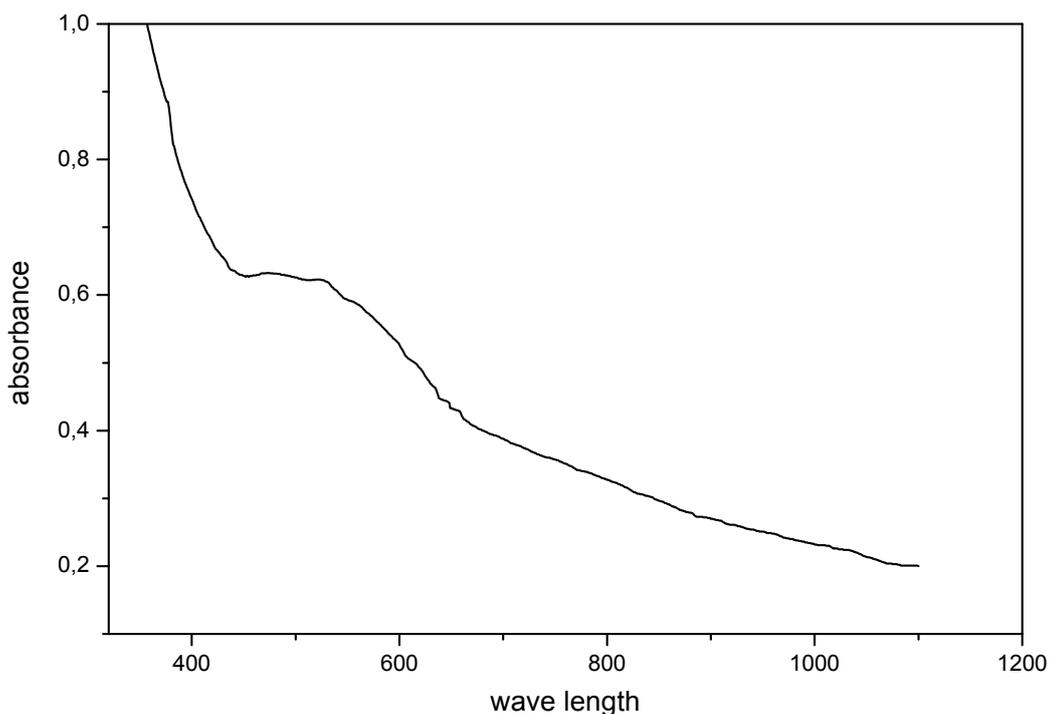


Figure 37 : Spectre visible de la phase organique aux cours de l'extraction de Co^{2+} par l'acide caprique $2 \cdot 10^{-2}$ M dans le chloroforme.

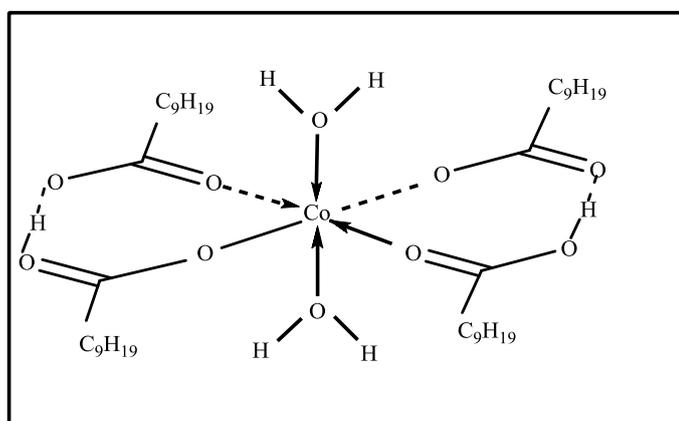


Figure 38 : Structure possible d'un complexe de cation métallique (Co^{2+}) avec l'acide caprique $\text{CoL}_2(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

IV. 2. 2. 3. Effet de diluant

Nous avons choisi dans ce travail l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique, en utilisant comme diluants le chloroforme, le dichlorométhane et la méthyl isobutyl cétone (figure 39).

Nous avons choisi le milieu chloroforme-eau (sulfate) contrairement au milieu chloroforme-eau (perchlorate) souvent évoqué dans la littérature afin de rester proches des conditions industrielles.

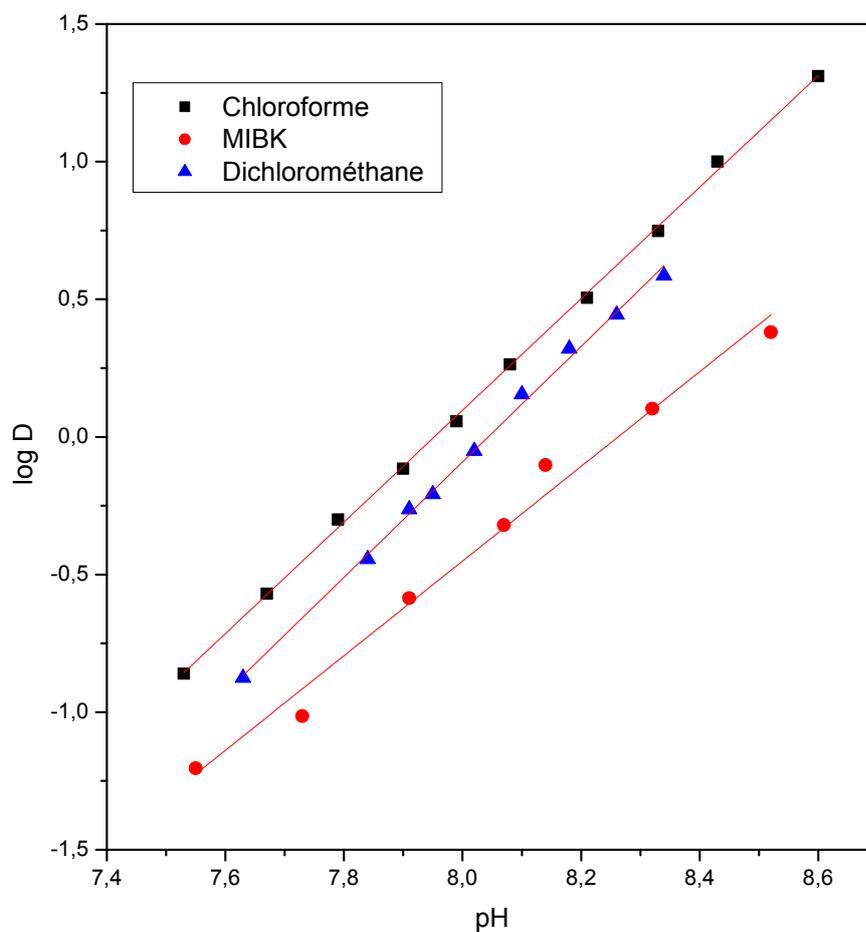


Figure 39 : Extraction de Cu²⁺ en milieu sulfate 0.33M par l'acide caprique 5.10⁻³M dans différent solvant

Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction obtenues dans les différents solvants sont résumées dans le tableau 16 suivant.

Tableau 16 : Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction du cobalt (II) par l'acide caprique, $\log K_{ex}$, dans différents diluants.

Diluant	Chloroforme	Dichlorométhane	MIBK
$\log K_{ex}$	-11.87	-12.08	-12.52

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

Chloroforme > Dichlorométhane > MIBK

La faible valeur de la constante d'extraction dans le système MIBK peut être attribuée à la forte interaction entre les molécules d'acide caprique et la MIBK par liaison hydrogène (figure 17, chapitre II).

IV. 2. 3. Extraction synergique du cobalt(II) par l'acide caprique en présence du TOPO

Nous avons vu dans le chapitre I que l'adjonction d'un extractant neutre, S, à un échangeur cationique, HL, peut donner lieu à un phénomène de synergisme dû à l'extraction d'un complexe mixte : $ML_n(HL)_mS_s$

Suivant la réaction :



Comme précédemment, la constante d'extraction :

$$K_{ex} = \frac{[(CoL_2(HL)_2S_s)_{org}] [H^+]^2}{[Co^{2+}]_{aq} [(HL)_2]^2 [S]^s} \quad (5)$$

Ce qui permet de calculer :

$$\log D = \log K_{ex} + 2pH + 2 \log [(HL)_2] + s \log [S] \quad (6)$$

L'effet obtenu par la combinaison du TOPO avec l'acide caprique est comparé à celui obtenu avec l'acide caprique seul. Pour d'autres métaux, autres que le cobalt, plusieurs études ont montré que l'ajout de TOPO à diverses familles d'extractants a produit un effet synergique [170, 189].

De la même manière que pour le cuivre(II), nous avons procédé pour le cobalt(II) l'étude de l'effet de l'agent synergique TOPO sur l'extraction du cobalt(II), en faisant varier $\log D$ en fonction du pH puis $\log D$ en fonction de $\log [\text{TOPO}]_{\text{org}}$.

Nous avons représenté sur la figure 40, les courbes d'extraction $\log D = f(\text{pH})$ à 25°C du cobalt(II) à partir du milieu sulfate (force ionique = 1) par l'acide caprique dans le chloroforme.

Les courbes représentatives des variations de $\log D$ en fonction du pH sont des droites de pente 2, il y a donc deux ions H^+ échangés par cation extrait.

La figure 40 montre la présence d'un effet de synergie dans l'extraction des ions du cobalt (II) lors de l'utilisation du mélange acide caprique-TOPO pour des concentrations du TOPO inférieures à 0.01M. Aussi on peut voir sur cette figure la destruction de l'effet de synergie lorsque la concentration de TOPO est supérieure à 0.01M. Un effet antagonisme est par ailleurs observé pour une concentration de 0.2M en TOPO.

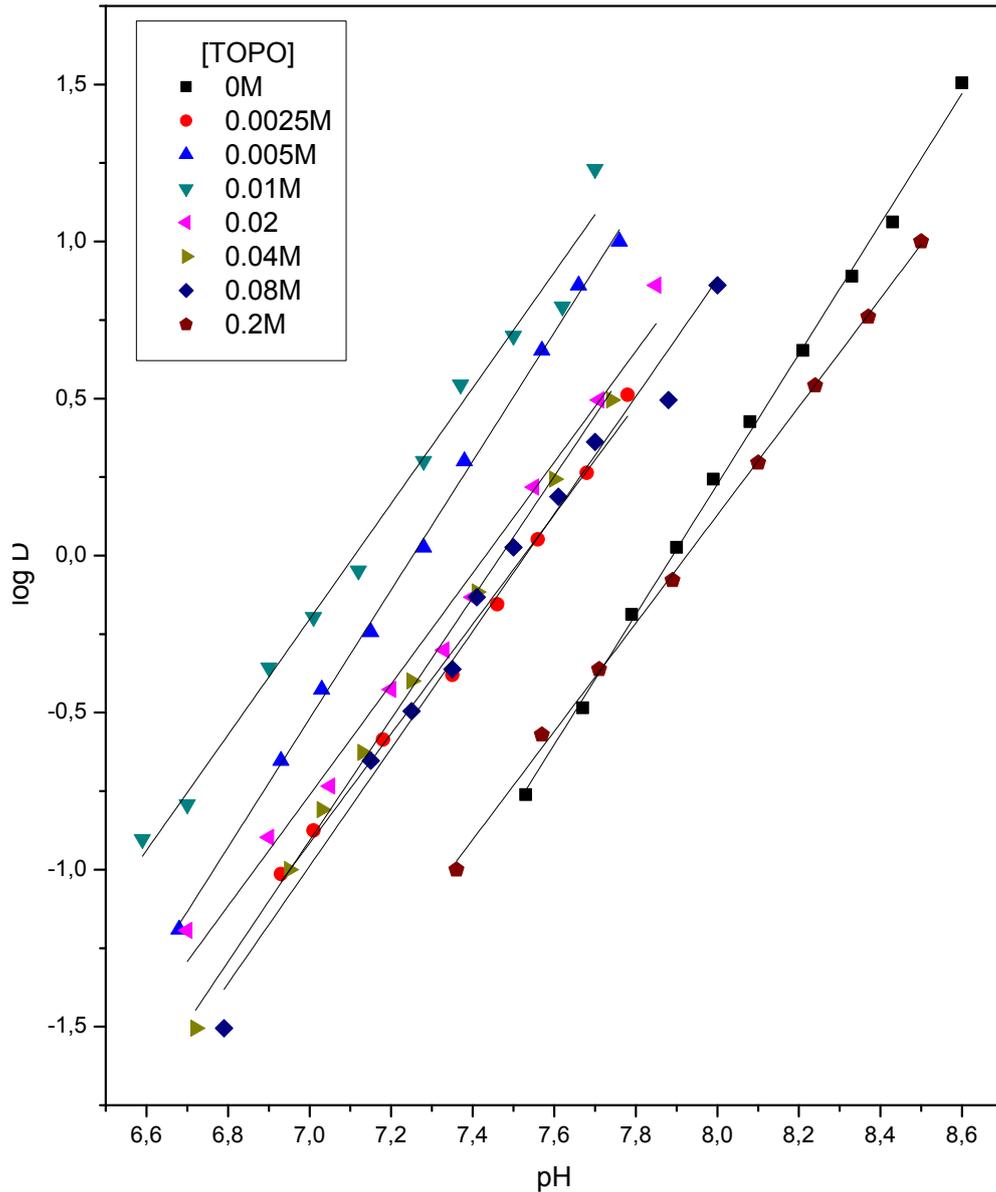


Figure 40: Effet de pH sur l'extraction du cobalt par le mélange acide caprique(0.02M) - TOPO dans un milieu sulfate de force ionique 1.

Afin de déterminer le nombre de molécules de TOPO mises en jeu dans le mécanisme d'extraction du cobalt par le mélange acide caprique-TOPO, nous avons étudié la variation de log D en fonction du logarithme de la concentration du TOPO (figure 41) pour une concentration de l'extractant constante et un pH égal à 6.93 et 7.34.

L'équation (6) permet d'écrire :

$$\log D = s \log [TOPO] + cte$$

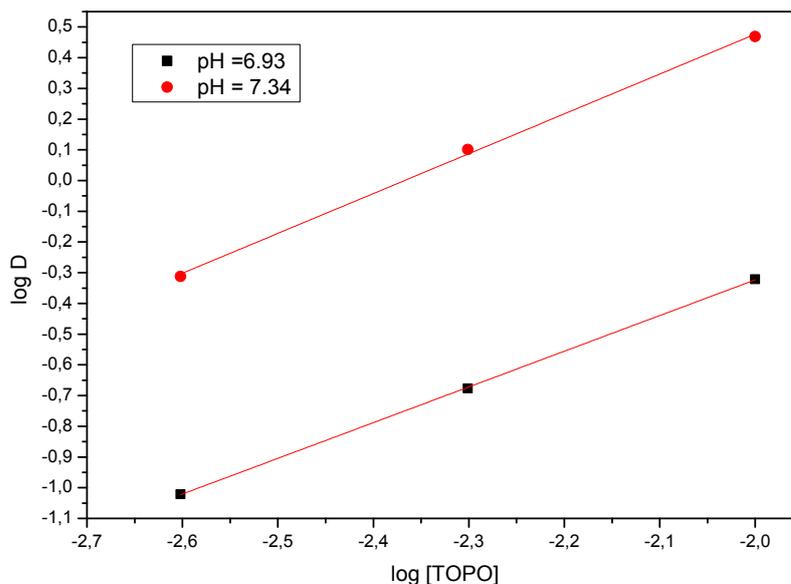


Figure 41: Effet de la concentration du TOPO sur l'extraction du cobalt par le mélange acide caprique ($2 \cdot 10^{-2}$ M)- TOPO en milieu sulfate (0.33M) dans le chloroforme.

Lorsqu'on porte log D en fonction de log [TOPO], on observe (Figure 41) que les points expérimentaux sont pratiquement alignés sur une droite de pente 1.3. Ainsi, le complexe extrait du cobalt(II) contient une ou deux molécules de TOPO (figure 42, 43).

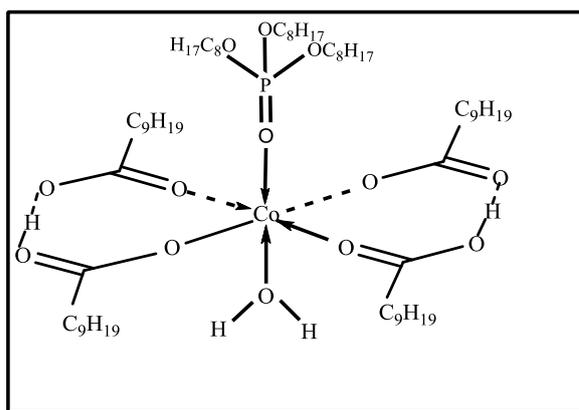


Figure 42 : Structure du complexe $\text{CoL}_2(\text{HL})_2\text{TOPO}$

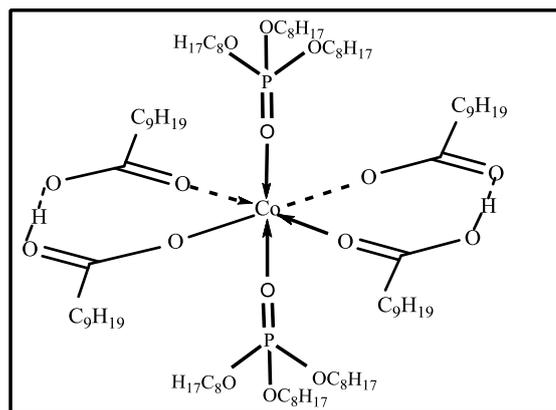
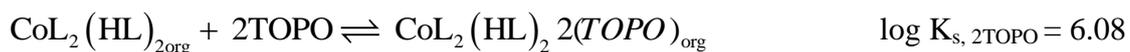
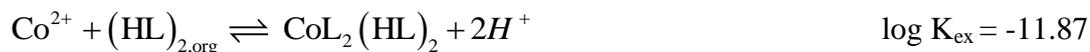


Figure 43 : Structure du complexe $\text{CoL}_2(\text{HL})_22\text{TOPO}$

Compte tenu de ces résultats nous suggérons pour le processus d'extraction synergique la succession d'étapes suivant :



IV. 2. 4. Extraction synergique du cobalt(II) par l'acide caprique en présence de MIBK

Les résultats concernant l'effet de pH sur l'extraction synergique du cobalt(II) en présence de MIBK sont montrés dans la figure 44. Il faut noter, similairement au cas du cuivre, que l'augmentation du pH influe positivement sur le rendement du processus d'extraction.

On observe que les points expérimentaux sont pratiquement alignés sur une droite de pente 2. Deux protons sont donc échangés lors de l'extraction du cobalt(II) par le mélange acide caprique- MIBK. On observe à travers ces courbes une exaltation de l'extraction pour des concentrations faibles en MIBK (comprise entre 0.04 et 0.2M).

Lorsque la concentration du MIBK augmente ($[\text{MIBK}] > 0.2\text{M}$) les courbes d'extraction se déplacent vers les pH supérieurs, ce qui explique que l'antagonisme augmente avec la concentration de MIBK dans la phase organique. Pour une concentration de 0.01 M de MIBK, l'antagonisme devient plus important. Ce phénomène est probablement dû au déplacement de l'équilibre de l'interaction entre l'extractant acide caprique et l'agent synergique MIBK en faveur de la formation du complexe acide caprique -MIBK. La nature de l'interaction et la structure du complexe formé dépendent de la forme monomérique ou dimérique de l'extractant, ceci est déjà évoqué dans le chapitre précédent, que la forme monomérique est seule responsable à l'interaction avec MIBK (figure 17, chapitre II). Ainsi, dans tous les systèmes synergiques examinés à ce jour, un excès du réactif synergique produit un effet antagoniste.

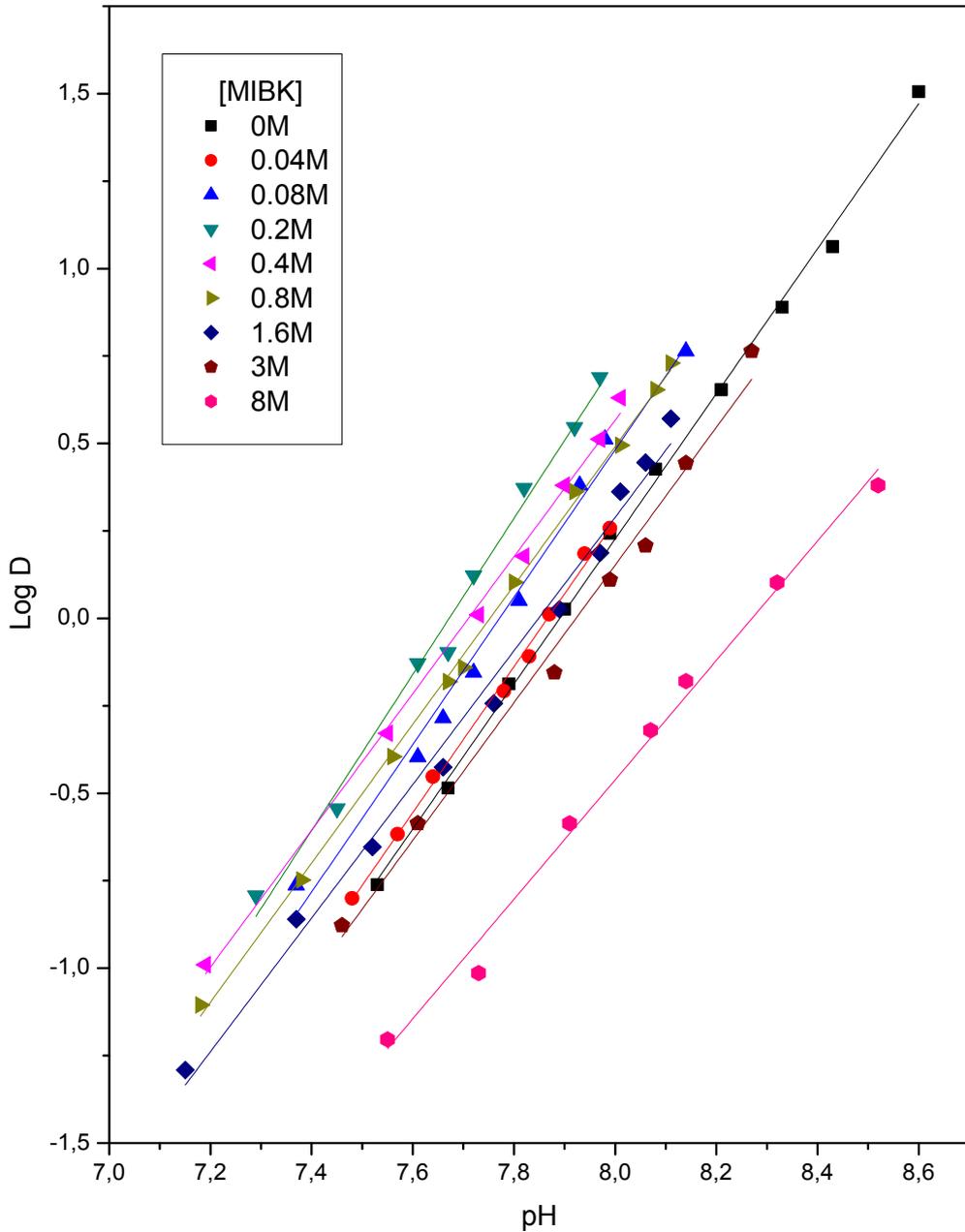


Figure 44 : Effet de pH sur l'extraction du cobalt(II) par le mélange acide caprique (0.02M) et MIBK en milieu sulfate (0.33M) dans le chloroforme

Tout comme précédemment, l'étude de l'influence de la concentration de l'agent synergique MIBK doit être menée en tenant compte des deux échelles de pH.

Nous avons fixé tous les paramètres de l'extraction et fait varier la concentration de MIBK.

De l'équation (6) on déduit alors :

$$\log D = s \log [\text{MIBK}] + \text{Cte}$$

Les courbes représentatives des variations de log D en fonction du logarithme de la concentration en MIBK, tous les autres paramètres étant gardés fixes, (figure 45) permettent de conclure que un seul complexe, de formule $ML_2(HL)_2(MIBK)$ est responsable de l'extraction avec une constante d'extraction ($\log K_{ex, MIBK}$) égale à -10.33

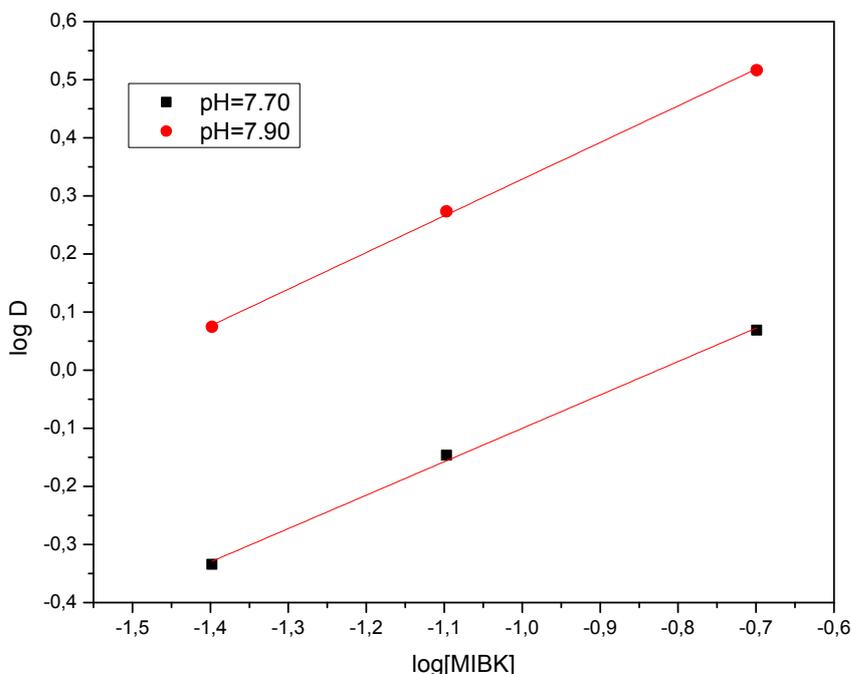


Figure 45 : Effet de la concentration de MIBK sur l'extraction du cobalt(II) par le mélange acide caprique (0.02M) et MIBK en milieu sulfate (0.33M) dans le chloroforme.

Tout comme dans le cas du cuivre(II), l'effet de synergie observé pour l'équilibre



Est nettement inférieur à celui observé avec le TOPO



La synergie meilleure dans le cas du TOPO est probablement due à la forte basicité de ce dernier et donc à son fort pouvoir de coordination.

Le spectre électronique du complexe extrait de cobalt(II) réalisé en présence de MIBK à une concentration 0.02M est représenté sur la Figure 46.

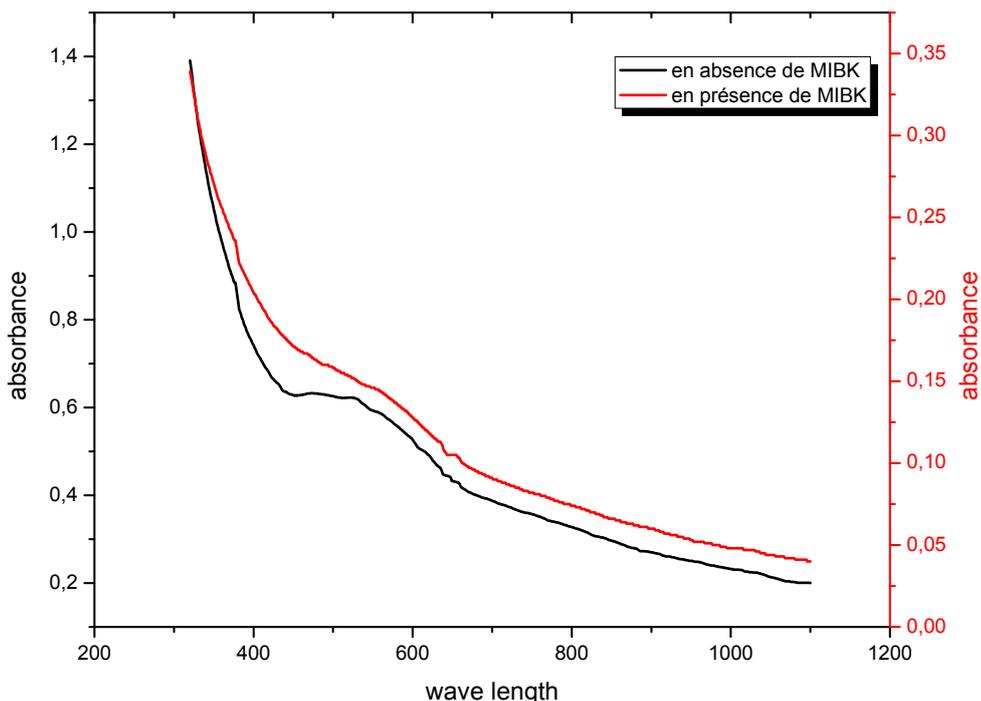


Figure 46 : Spectre électronique de la phase organique au cours de l'extraction du Cobalt(II) par le mélange acide caprique $2.10^{-2}M$ - MIBK $2 10^{-2} M$.

Nous remarquons une certaine similitude entre les spectres des complexes du cobalt(II) lorsqu'il est extrait en absence ou en présence de MIBK.

Le complexe du cobalt (II) obtenu en présence de MIBK présente quand a lui une bande large à 500nm dans le chloroforme, analogue à celle déjà évoquée dans le complexe extrait en absence de MIBK et à entourage octaédrique.

Les deux ligands sont en position équatoriale, pour les autres positions axiales sont occupés par une molécule d'eau et une molécule de MIBK (figure 47).

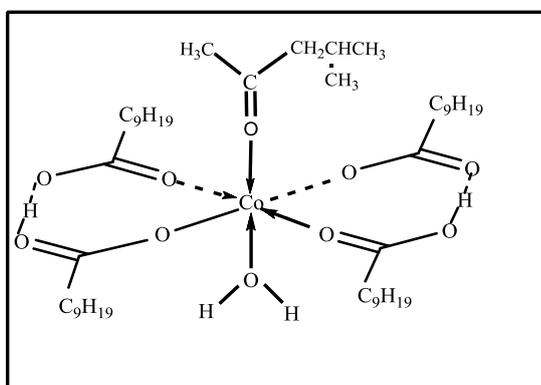


Figure 47 : Structure du complexe $CoL_2(HL)_2MIBK$.

CHAPITRE V

***EXTRACTION SYNERGIQUE DU NICKEL(II) PAR
L'ACIDE CAPRIQUE EN PRESENCE DE MIBK ET
DU TOPO***

V. 1. PARTIE EXPERIMENTALE

V. 1. 1. Les produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans l'étude expérimentale de l'extraction des ions de nickel sont ceux utilisés dans le chapitre II.

- La solution de nickel a été préparée à partir de sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et le sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.

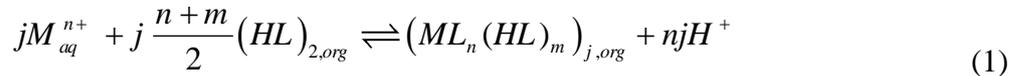
V. 1. 2. Technique et appareillages

Le nickel (II) présente deux bandes d'absorption à 720 nm et 412 nm. Les concentrations en nickel ont été déterminées à 720 nm.

V. 2. DISCUSSION DES RESULTATS

V. 2. 1. Traitement de l'extraction de nickel par l'acide caprique

L'étude de l'extraction du nickel à partir d'un milieu sulfate par l'acide caprique dans les solvants moins polaire (toluène, benzène, chloroforme et les alcanes) est décrite par l'équilibre suivant:



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

$$K_{j \ n \ m} = \frac{[(\text{NiL}_n (\text{HL})_m)_{j,org}] [\text{H}^+]^{nj}}{[\text{Ni}^{2+}]_{aq}^j [(\text{HL})_2]_{org}^{j(n+m)/2}} \quad (2)$$

Le rapport de distribution du nickel est défini comme

$$D = \frac{[\text{Ni} (II)]_{org}}{[\text{Ni} (II)]_{aq}} \quad (3)$$

$$\frac{[\text{Ni} (II)]_{org}}{[\text{Ni} (II)]_{aq}} = K_{j \ n \ m} [\text{Ni}^{2+}]_{aq}^{(j-1)} [(\text{HL})_2]_{org}^{j(n+m)/2} [\text{H}^+]^{-nj} \quad (4)$$

V. 2. 2. Extraction du nickel(II) par l'acide caprique seul

V. 2. 2. 1. Effet du pH

Une évaluation du nombre de protons libérés pour chaque extrait de nickel peut être faite en traçant les valeurs expérimentales du coefficient de distribution, D, en fonction du pH à une valeur constante de la concentration d'acide caprique (figure 48).

Les coefficients de distribution du cation augmentent avec la diminution de l'acidité de la phase aqueuse. L'acide carboxylique joue donc bien le rôle d'échangeur cationique dans le système étudié.

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration initiale en acide caprique entraîne celle de la capacité d'extraction.

Les courbes représentatives des variations de log D en fonction du pH sont des droites de pente voisine de 2, c.-à-d $n_j = 2$. Ainsi, l'équation (4) peut être simplifiée par

$$[Ni^{2+}]_{org} [H^+]^2 = K_{jnm} [Ni^{2+}]_{aq}^j [(HL)_2]_{org}^{j(n+m)/2} \quad (5)$$

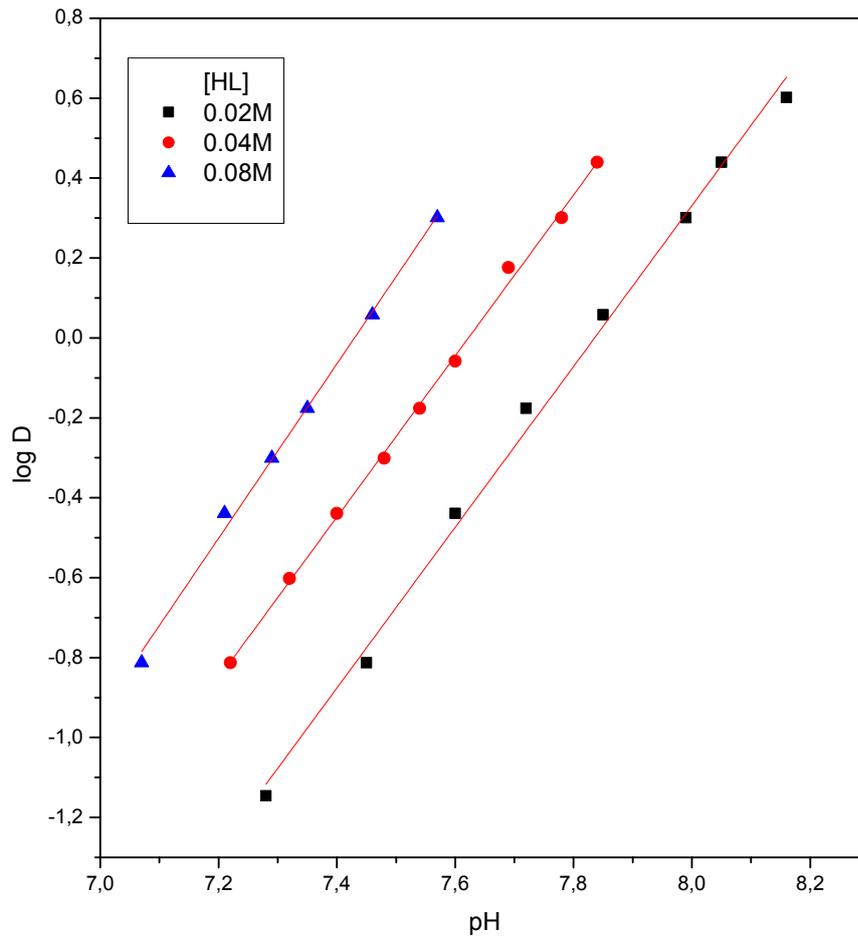


Figure 48 : Effet de pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique seul en milieu sulfate (0.33M) dans le chloroforme.

V. 2. 2. 2. Détermination de degré de polymérisation du complexe

À une concentration constante d'acide caprique, le degré d'agrégation du complexe de Nickel-Acide caprique dans la phase organique, j , est obtenu à partir du tracé de $\log ([Ni^{2+}]_{org} [H^+]^2)$ en fonction de $\log [Ni^{2+}]_{aq}$. Comme le montre la figure 49, les lignes droites ont des pentes de l'unité. Par conséquent, l'espèce extraite est monomère, à savoir, $j = 1$. Puis, $n = 2$. Ainsi, les équations 2 et 4 peuvent être simplifiées par

$$K_{1\ 2\ m} = \frac{[(NiL_2(HL)_m)_{org}] [H^+]^2}{[Ni^{2+}]_{aq} [(HL)_2]_{org}^{(2+m)/2}} \quad (6)$$

et

$$D = K_{1\ 2\ m} [(HL)_2]_{org}^{(2+m)/2} [H^+]^{-2} \quad (7)$$

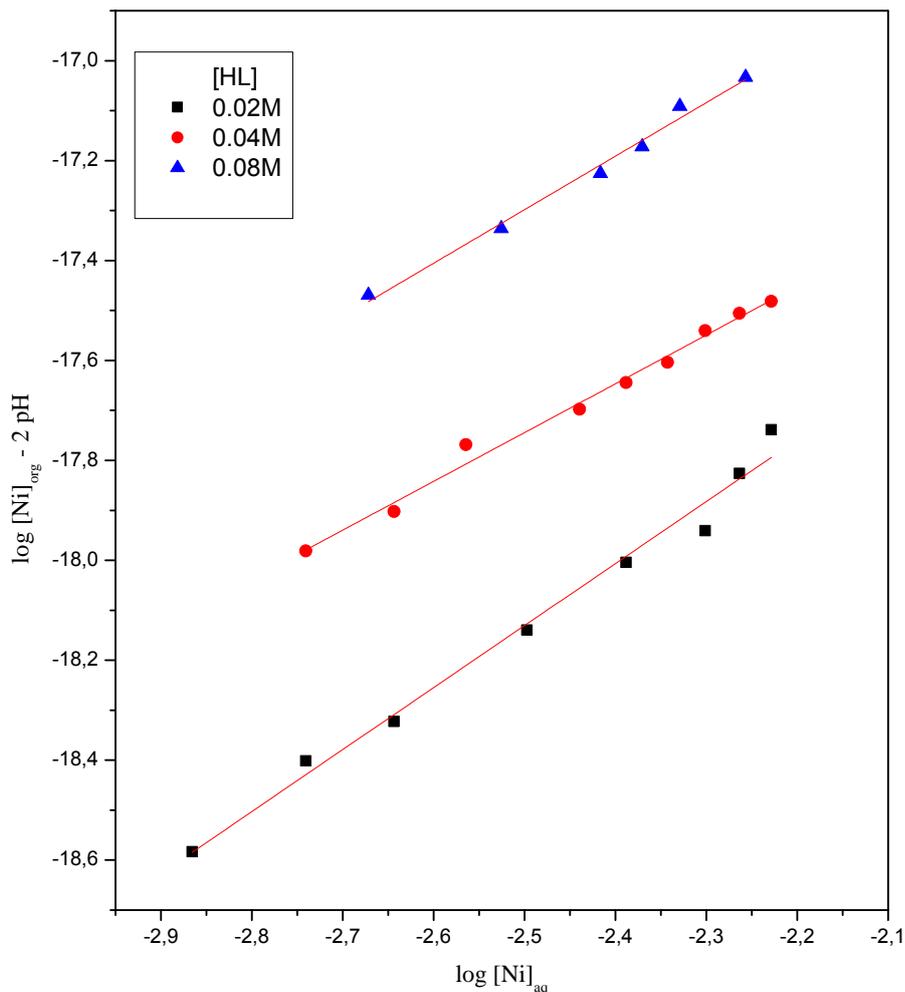


Figure 49 : détermination de degré de polymérisation du complexe extrait de nickel dans le chloroforme en milieu sulfate.

V. 2. 2. 3. Effet de la concentration de l'extractant

L'étude de l'influence de la concentration de l'acide caprique sur le rapport de distribution du nickel dans le chloroforme a été effectuée, ceci en fixant le pH.

Réarrangement de l'équation 7, il s'ensuit que

$$l \log D = L \log K_{1,2m} + (2+m)/2l \log [(HL)_2]_{org} + 2pH \quad (8)$$

Pour deux valeurs de pH égaux a 7.4 et 7.5 la relation logarithmique liant le coefficient de distribution D à la concentration d'acide caprique en phase organique ($\log D = f(\log[(HL)_{2org}])$) est illustrée sur la figure 50.

Les courbes obtenues sont des droites de pente 1.34, d’ou $n+m/2=1.34$ donc $m=0.68$ ceci implique que deux espèces sont formée dans la phase organique [213].

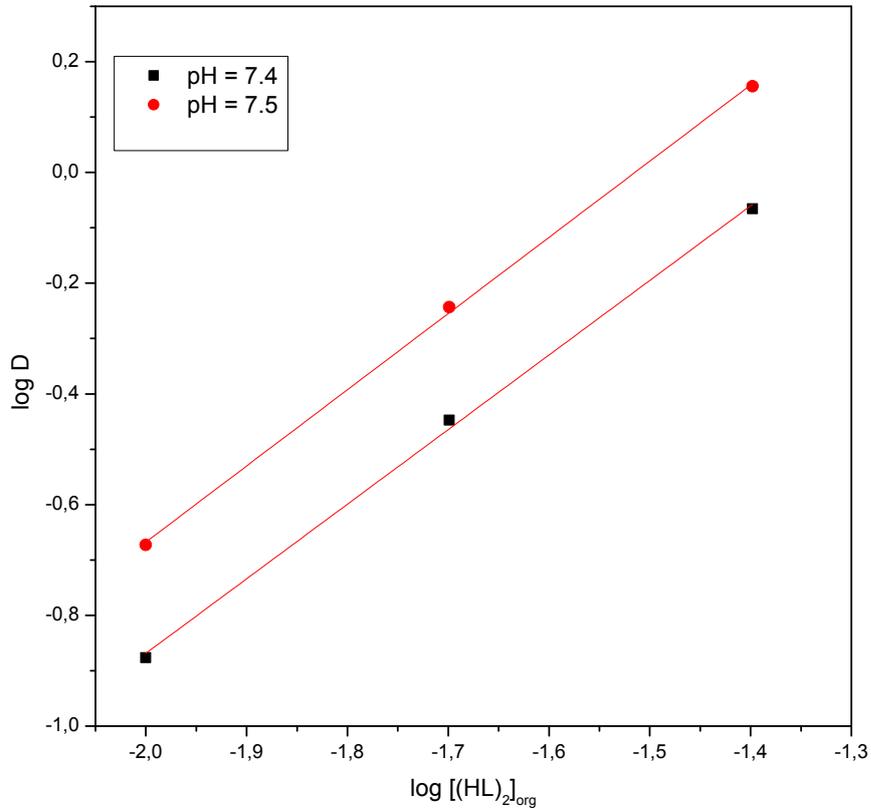


Figure 50 : Effet de la concentration de l’acide caprique sur l’extraction du nickel en milieu sulfate 0.33M dans le chloroforme.

Après, compte tenu de deux espèces à être formés dans la phase organique, NiL_2 et $NiL_2(HL)$, l’équation 3 pourrait être exprimée en

$$D = \frac{[NiL_2]_{org} + [NiL_2(HL)]_{org}}{[Ni^{2+}]_{aq}} \quad (9)$$

Par l'utilisation de l’équation (6), l’équation (9) devient

$$D[H^+]^2 = K_{120}[(HL)_2] + K_{121}[(HL)_2]^{3/2} \quad (10)$$

Ou

$$\frac{D[H^+]^2}{[(HL)_2]} = K_{120} + K_{121}[(HL)_2]^{1/2} \quad (11)$$

De l'équation (11) on peut calculer les constantes d'extraction K_{120} et K_{121}

Maintenant, une courbe de $D \frac{[H^+]^2}{[(HL)_2]_{org}}$ contre $[(HL)_2]^{1/2}$ donnerait une ligne droite avec une pente égale à K_{121} et une interception égale à K_{120} . Sur la figure 51, une ligne droite de pente 15.22 et une interception de 0.635 sont obtenues; c. à. d. $K_{121} = 0.63 \cdot 10^{-14} M^{1/2}$ et $K_{120} = 15.22 \cdot 10^{-14} M$.

Le nickel(II) est ainsi extrait en phase organique sous deux formes, NiL_2 et $NiL_2(HL)$, et nous obtenons pour les constantes d'extraction les valeurs $\log K_{ex}$ égale à -14.20 et -12.81 successivement.

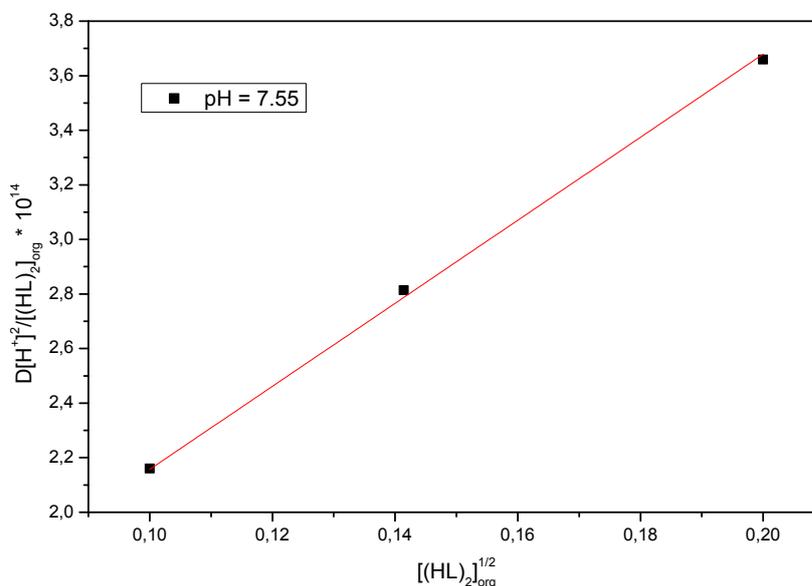


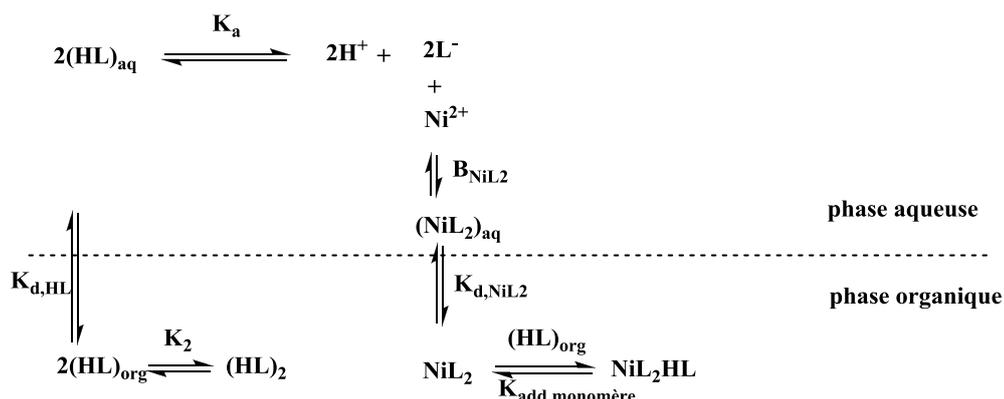
Figure 51 : Effet de la concentration d'acide caprique sur la constante d'équilibre d'extraction du nickel en milieu sulfate ($[Na_2SO_4] = 0.33M$) dans le chloroforme.

Les valeurs des constantes d'extraction ($\log K_{ex}$) des complexes NiL_2 et NiL_2HL (équation 11) déduites de nos résultats expérimentaux sont consignées dans le tableau 17. Ces valeurs sont comparées à d'autres constantes trouvées dans la littérature suivant le diluant et l'extractant dérivé d'acide carboxylique.

Tableau 17 : Valeurs des constantes d'extraction ($\text{Log } K_{\text{ex}}$) des complexes nickel formés avec l'acide caprique

Diluant	Extractant	$\text{log } K_{\text{ex}}$		Référence
		NiL_2	$\text{NiL}_2(\text{HL})$	
Chloroforme	Acide caprique	-14.20	-12.81	Notre étude
Kérosène	Acide laurique	-14.79	-14.46	[214]

Selon le présent résultat, l'équilibre d'extraction dans le système chloroforme peut être exprimé comme suit :



β_{NiL_2} : constante de formation du complexe NiL_2 dans la phase aqueuse.

$K_{\text{d,NiL}_2}$: constante de distribution du complexe NiL_2 .

$K_{\text{d,HL}}$: constante de distribution d'HL.

K_a : constante de dissociation d'HL.

K_{add} : constante de formation d'un adduit monomère.

K_2 : constante de dimérisation de l'extractant.

Le spectre d'absorption électronique de la phase organique du complexe extrait (figure 52) est caractérisé par la présence d'une bande bien définie et un épaulement dans le visible

correspondant aux valeurs suivantes : λ_1 396nm et λ_2 671nm qui corroborent un complexe de géométrie octaédrique et un chromophore NiO₄ (NiO₅) impliquant une complexation par les atomes d'oxygène carboxylique déprotoné, la coordination étant complétée par une ou deux molécules d'eau.

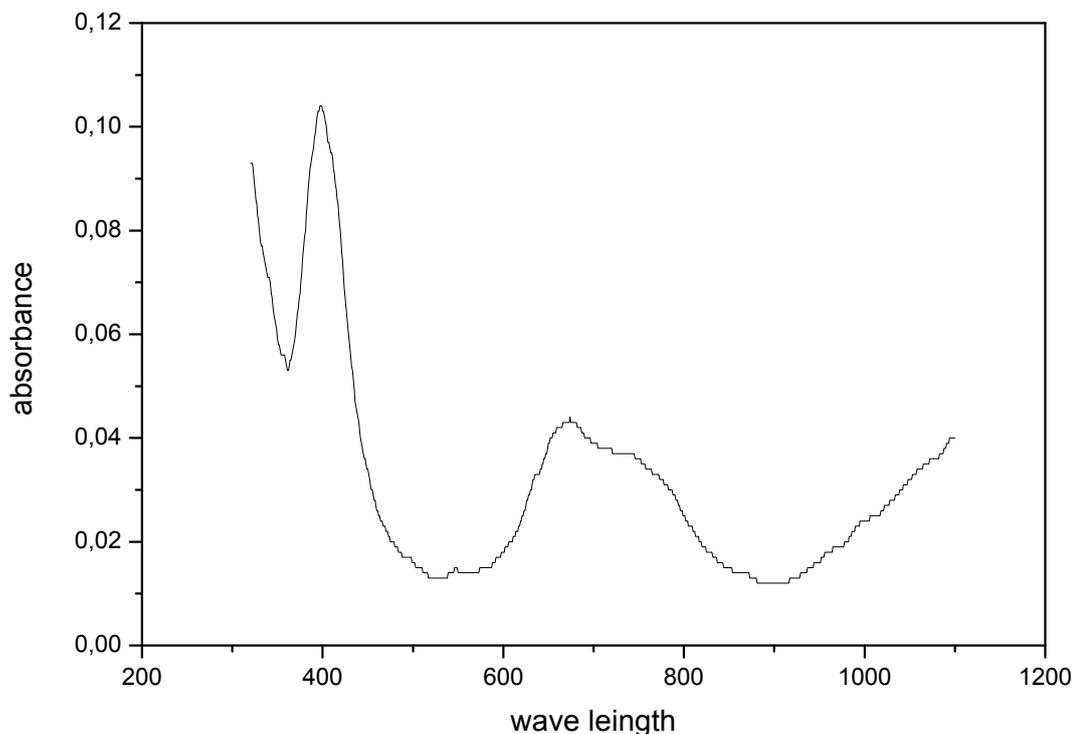


Figure 52 : Spectre électronique visible de la phase organique lors de l'extraction du Ni(II) par l'acide caprique seule (0.02M) en milieu sulfate ($[\text{Na}_2\text{SO}_4]=0.33\text{M}$).

Nous proposons sur les figures suivantes (figure 53 et 54) les structures possibles des espèces extraites.

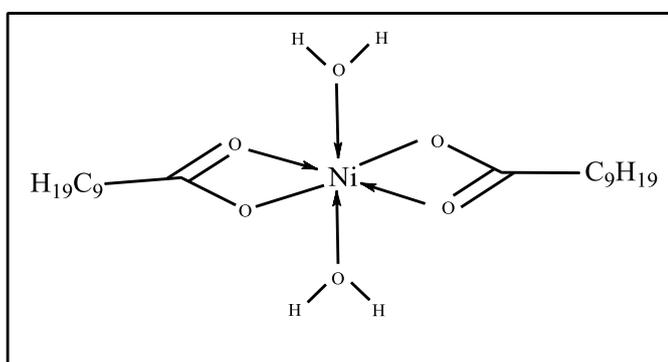


Figure 53: Structure du complexe NiL₂

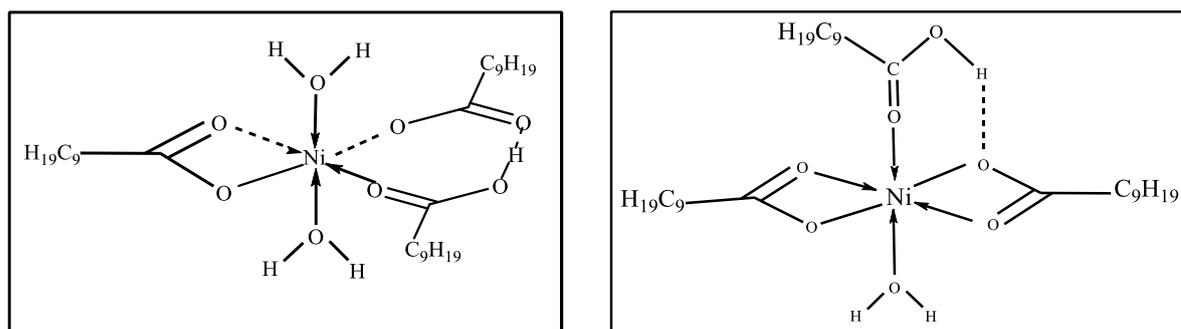


Figure 54: Structure possible du complexe NiL_2HL

V. 2. 2. 4. Effet de diluant

Les extractions du nickel (II) par l'acide caprique réalisées en utilisant les diluants, chloroforme, dichlorométhane et méthylisobutylcétone sont décrites par la figure 55.

On résume les valeurs des constantes d'extraction dans le tableau suivant :

Tableau 18 : Valeurs des constantes d'extraction ($\log K_{ex}$) du nickel(II) avec l'acide caprique par différents solvants.

Diluant	chloroforme	dichlorométhane	MIBK
NiL_2	-14.20	-13.38	-14.37
NiL_2HL	-12.81	-12.38	-13.37

L'effet de diluant sur l'extraction du nickel(II) peut être résumé selon l'ordre suivant :



L'extraction du nickel(II) dans la MIBK est faible que dans les autres diluants étudiés. Ce faible effet négatif est attribuable en partie à la différence des coefficients de distribution de l'extractants dans les différents diluants, qui s'explique par la différence du $\log K_d / K_a$ dans le chloroforme, dichloromethane et le MIBK.

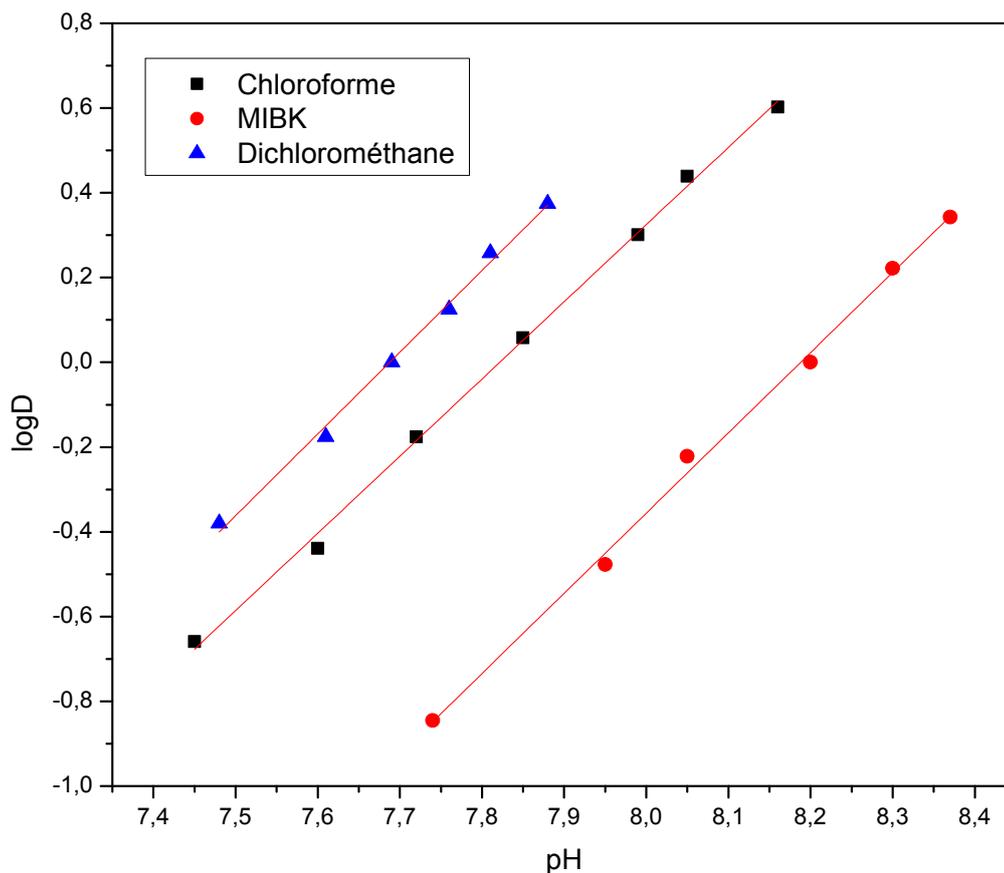


Figure 55: Extraction du nickel(II) en milieu sulfate 0.33M par l'acide caprique 0.02M dans différents solvants.

V. 2. 3. Extraction synergique de Nickel(II) par l'acide caprique en présence de TOPO

Les concentrations de l'acide caprique et du TOPO ont été gardées constantes, lorsque l'on a fait varier le pH. En conséquence et compte tenu de l'équation 8, on peut écrire :

$$\log D = n \text{ pH} + Cte$$

Les variations de log D en fonction du pH, représentées sur la figure 56 permet alors de déterminer le nombre de protons intervenant lors de l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate de sodium. On observe que les courbes obtenues sont des droites de pente 2. Nous avons donc conclu à un mécanisme d'extraction faisant intervenir l'échange cationique de deux protons.

Une analyse de la Figure 56 nous conduit à quelques commentaires. Tout d'abord, on observe que, dans les conditions opératoires utilisées, pour une concentration du TOPO

comprise entre 0.00125 et 0.0025M, le degré d'extraction augmente avec le pH pour ensuite diminuer au-delà de 0.0025M. Cette diminution est due par le blocage des fonctions échangeuses d'ion par la formation de $(HL)_n(TOPO)$ [$n = 1$ ou 2 vraisemblablement] en phase organique.

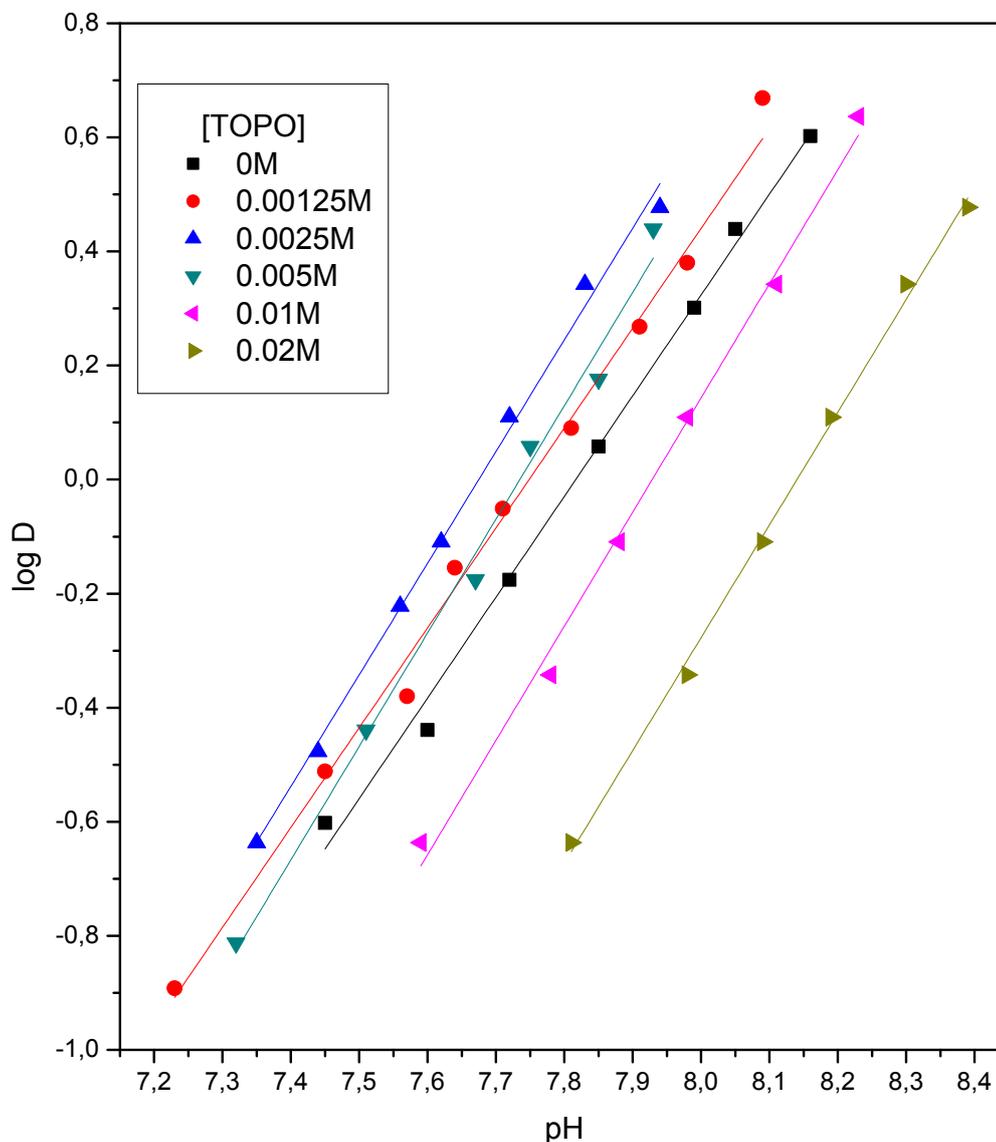


Figure 56 : Influence du pH sur l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate de sodium :
 $[Na_2SO_4] = 1,0 M$, $[HL] = 0,02 M$, $[NiSO_4 \cdot 6H_2O] = 400 ppm$.

Une étude de la variation de log D en fonction du log $[TOPO]_{org}$ à pH constant a été effectuée (figure 57).

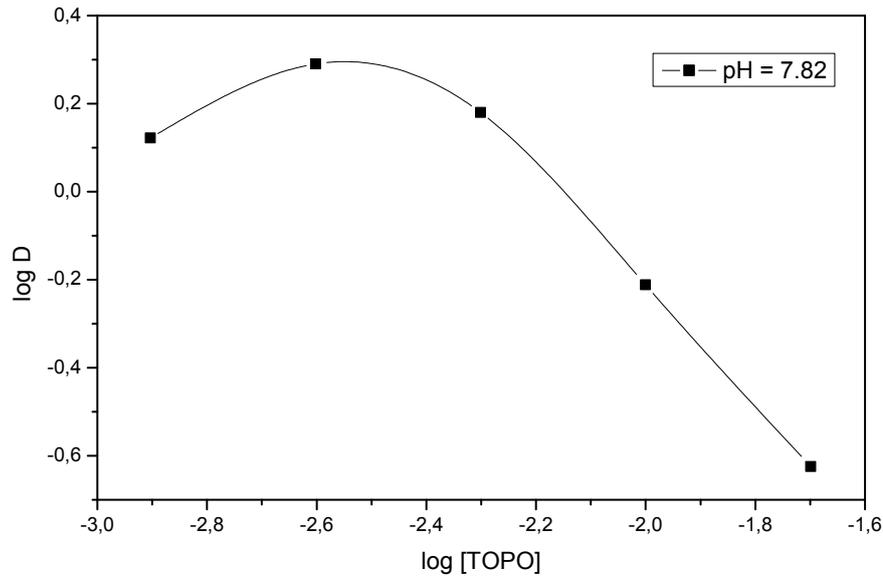
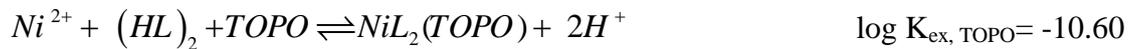


Figure 57 : Effet de la concentration de TOPO sur l'extraction de nickel(II) par le mélange acide caprique 0.02M- TOPO en milieu sulfate.

Tout comme dans le cas du cuivre (II) et du cobalt (II), l'allure de la courbe obtenue s'avère être un ensemble de droites dont la pente maximale est 0.6. Les complexes extraits sont du type $NiL_2(TOPO)$ et $NiL_2HL(TOPO)$ par conséquent les équilibres d'extraction peut être décrits comme suit :



V. 2. 4. Extraction synergique de nickel par l'acide caprique en présence de MIBK

Nous avons représenté sur la figure 58 les courbes d'extraction du nickel(II) en fonction du pH, pour une concentration en acide caprique égale 0.02M et pour différentes concentrations initiales en MIBK comprises entre 0.01M et 8M. Ces courbes montrent que le degré d'extraction du Ni(II) croît lorsque la valeur du pH de la phase aqueuse augmente.

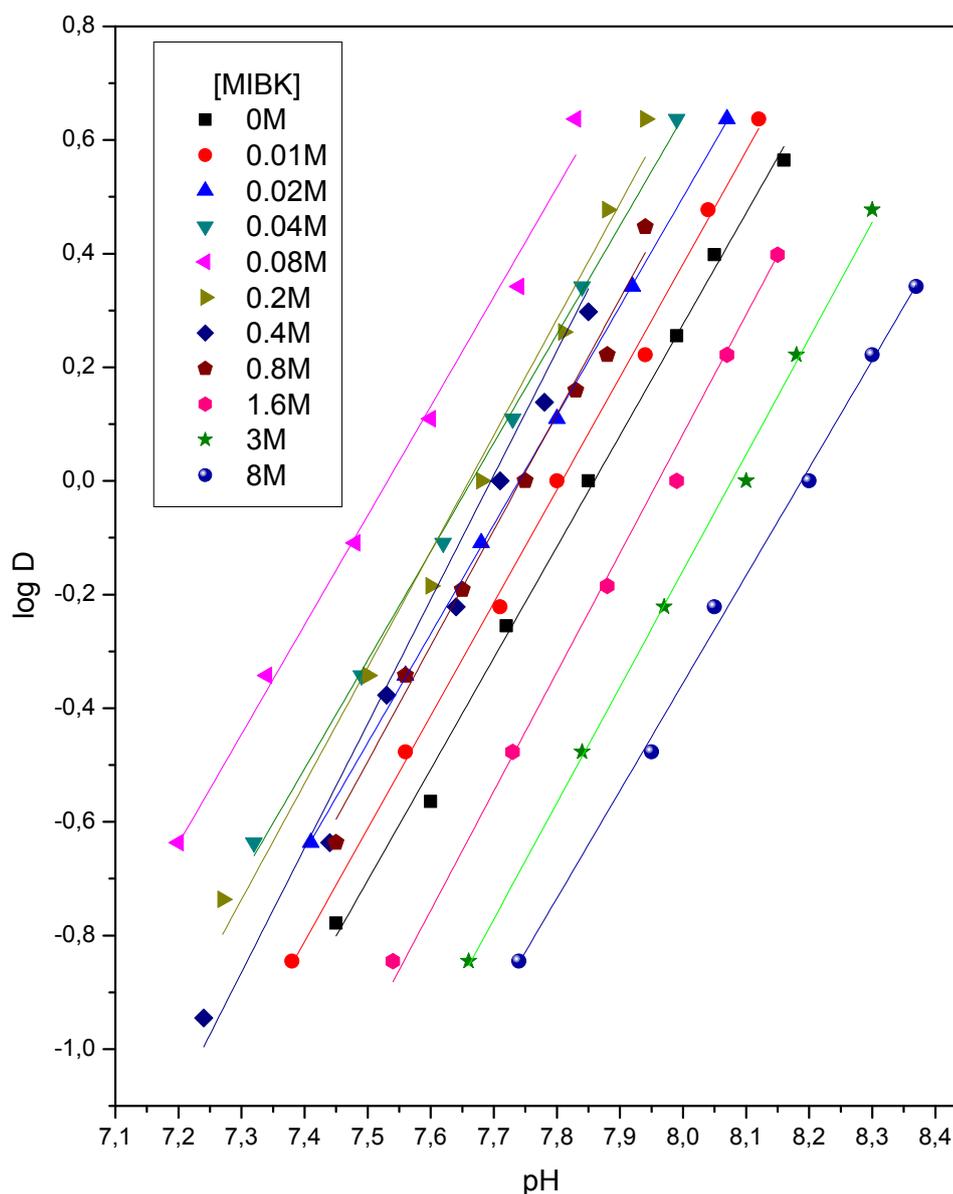


Figure 58 : Effet de pH sur l'extraction du nickel en milieu sulfate (0.33M) par le mélange acide caprique (0.02M) et MIBK dans le chloroforme.

La distribution du nickel augmente aussi en fonction de la concentration de MIBK pour atteindre un maximum à une concentration de MIBK égal à 0.08M; par la suite pour des concentrations en MIBK supérieures ou égale à 0.08M ; on remarque une diminution de l'extraction de nickel qui est due à la forte interaction entre les molécules du MIBK et l'extractant qui devient importante pour ces valeurs de concentrations.

A pH et à concentration totale en acide caprique fixés, on déduit les variations de log D en fonction de log [MIBK] (figure 59). Les courbe représentative des variations de log D en fonction de log [MIBK] sont des droite de pente 0.6 dans le domaine $-2 < \log [MIBK] < -1$. L'extraction d'un cation s'accompagne donc de l'extraction d'une molécule de MIBK; les complexes extraits son donc de formules $:NiL_2(MIBK)$ et $NiL_2(HL)(MIBK)$ régit par les équilibres suivante :

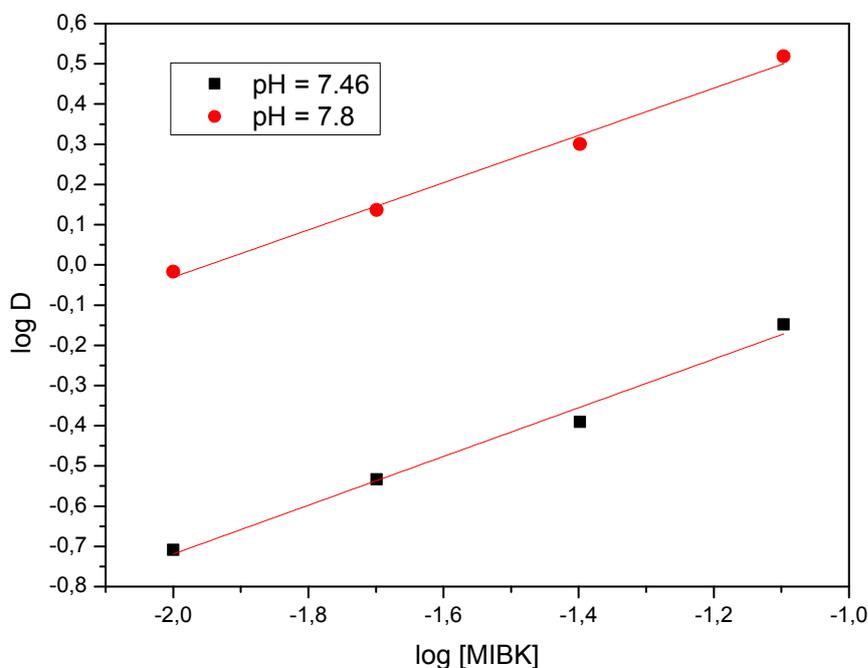
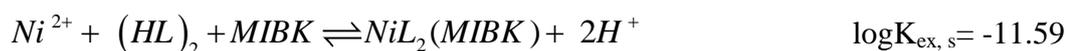
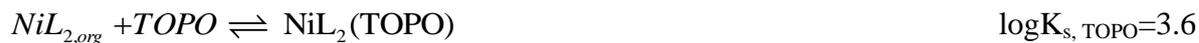


Figure 59 : Effet de la concentration de MIBK sur l'extraction du nickel(II) par le mélange acide caprique 0.02M-MIBK en milieu sulfate.

De la même manière que pour le cobalt(II), l'effet de synergie observé pour les équilibres



est supérieur à celui observé avec MIBK



Le fort pouvoir complexant du TOPO par rapport à MIBK lors de l'extraction du nickel(II) explique la différence des constantes d'équilibres synergiques du métal.

Sur la figure 60 nous représentons le spectre électronique de la phase organique lors de l'extraction synergique du nickel(II) par l'acide caprique en présence de MIBK (0.02M) qui indique que le complexe extrait a une géométrie octaédrique.

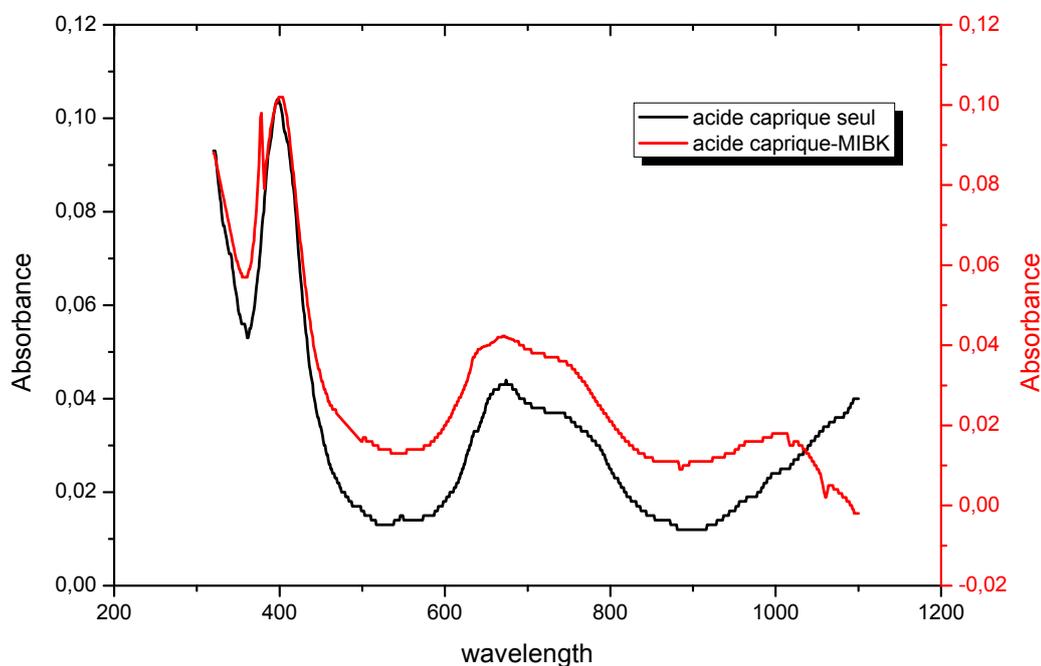


Figure 60: Spectre électronique de la phase organique lors de l'extraction du nickel (II) par l'acide caprique en présence de MIBK

Une corrélation peut enfin être établie entre l'extraction synergique de cuivre(II), cobalt(II) et celle du nickel(II) à travers les constantes des équilibres d'extraction synergique représentées dans le tableau 19.

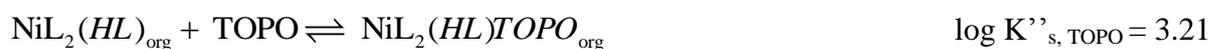
Tableau 19 : Corrélation entre l'extraction synergique de cuivre(II), cobalt(II) et du Nickel(II).

Equilibre	log K _{ex}		
	Cuivre(II)	Cobalt(II)	Nickel(II)
$M^{2+} + 2(HL)_{2,org} \rightleftharpoons ML_2(HL)_2 + 2H^+$	-7.17	-11.87	–
$M^{2+} + (HL)_{2,org} \rightleftharpoons ML_2 + 2H^+$	–	–	-14.20
$M^{2+} + \frac{3}{2}(HL)_{2,org} \rightleftharpoons ML_2HL + 2H^+$	–	–	-12.81
$M^{2+} + 2(HL)_{2,org} + TOPO \rightleftharpoons ML_2(HL)_2(TOPO) + 2H^+$	-4.15	-8.40	–
$M^{2+} + 2(HL)_{2,org} + MIBK \rightleftharpoons ML_2(HL)_2(MIBK) + 2H^+$	-4.05	-10.33	–
$M^{2+} + (HL)_{2,org} + 2TOPO \longrightarrow CoL_2(HL)_2 2TOPO + 2H^+$	–	-5.79	
$M^{2+} + (HL)_{2,org} + TOPO \rightleftharpoons ML_2(TOPO) + 2H^+$	–	–	-10.6
$M^{2+} + (HL)_{2,org} + MIBK \rightleftharpoons ML_2(TOPO) + 2H^+$	–	–	-11.59
$M^{2+} + \frac{3}{2}(HL)_{2,org} + TOPO \rightleftharpoons ML_2HL(TOPO) + 2H^+$	–	–	-9.60
$M^{2+} + \frac{3}{2}(HL)_{2,org} + MIBK \rightleftharpoons ML_2HL(MIBK) + 2H^+$	–	–	-10.59

L'effet de synergie du TOPO caractérisé dans le cas de du cobalt(II) par l'équilibre



Est supérieur à celui précédemment observé avec le cuivre(II) et le nickel





Par contre l'effet de synergie du MIBK caractérisé dans le cas de du cobalt(II) par l'équilibre



Est inférieur à celui précédemment observé avec le cuivre(II) et le nickel



On constate dans le cas de TOPO un plus grand effet de solvation dans l'extraction du cobalt(II) par rapport au nickel(II) et au cuivre(II), ce qui peut s'expliquer par l'hydratation moindre de NiL_2HL et $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$ par rapport à $\text{CoL}_2(\text{HL})_2$ extraits en phase organique. Ceci pourrait être dû à la plus grande taille de Co^{2+} par rapport à Ni^{2+} et Cu^{2+} , ce qui entraînerait pour Ni^{2+} et Cu^{2+} plus de difficultés à fixer une ou plusieurs molécule de TOPO. L'interaction du type soluté- soluté est donc meilleure dans le cas du complexe de cobalt(II) par rapport à celui de nickel(II) et de cuivre(II).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'extraction synergique du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique en présence de l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO) et la méthyl isobutyl cétone (MIBK).

L'originalité de notre travail concernant l'acide caprique réside dans l'amélioration de son pouvoir extractant par l'utilisation de l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) et la méthyl isobutyl cétone comme agents synergiques en milieu sulfate, sachant que les capacités extractives de ce même ligand ont été largement reportées dans la littérature par utilisation d'autres agents synergiques telle la pyridine et dans d'autres milieux aqueux différents perchlorate, nitrate.....).

L'étude du comportement acido-basique de l'acide caprique dans les systèmes éthanol-eau(Na₂SO₄), chloroforme – eau(Na₂SO₄) et MIBK – eau(Na₂SO₄) a montré que la valeur de pK_{A chloroforme} est inférieure à pK_{A MIBK}.

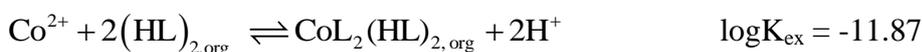
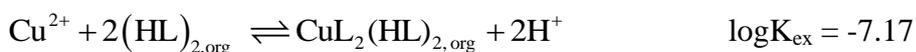
L'étude du comportement du mélange (acide caprique-TOPO) et (acide caprique-MIBK) dans le système chloroforme – eau(Na₂SO₄) a montré que la valeur de pK_A dépend de la concentration de l'agent synergique. Une interaction entre l'acide caprique et le TOPO et MIBK a été mise en évidence.

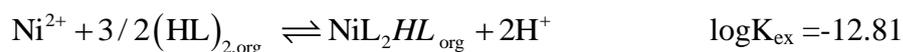
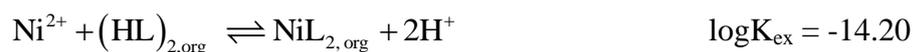
L'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique seul a été étudiée en fonction des paramètres suivants:

- Concentration en acide caprique: l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration de l'acide caprique.
- Nature du diluant : l'extraction de ces métaux varie selon l'ordre dichlorométhane > chloroforme > MIBK pour le cuivre(II) et nickel(II)
Chloroforme > dichlorométhane > MIBK pour le cobalt(II)
- La stoechiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes.

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type CuL₂2HL, CoL₂2HL, NiL₂ et NiL₂HL dans le chloroforme.

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





L'étude par spectroscopie électronique a montré que les complexes extraits pour ces métaux à une géométrie octaédrique.

L'étude de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par le mélange synergique de l'acide caprique- l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO) et l'acide caprique- méthyl isobutyl cétone dans le chloroforme ont montré que l'effet antagoniste augmente avec la concentration du TOPO et MIBK dans la phase organique.

La présence du TOPO et MIBK à des faibles concentrations dans le système chloroforme – eau(Na_2SO_4) donne un effet synergique.

Le mélange synergique (acide caprique-TOPO) et (acide caprique-MIBK) utilisé pour l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) pourrait faire l'objet d'un travail ultérieur plus approfondi visant l'amélioration de pouvoir extractif synergique et cela par l'optimisation de certains paramètres tels la nature de la phase organique ou l'association d'autres agents synergiques à côté de l'acide caprique.