



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences et de la technologie  
Department de chimie industrielle

# MÉMOIRE DE MASTER

**Domaine : Sciences et Techniques**

**Filière : Génie des procédés**

**Spécialité : Génie chimique**

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :

**Touati Mourad**

Le : samedi 6 juillet 2019

## **Etude de la sélectivité d'extraction du couple Ni(II) et Co(II) par l'acide caprique et l'acide D2EHPA dans le chloroforme en présence de l'agent synergique le MIBK**

---

### **Jury :**

Dr	Adaika Kaltoum	MCB	Université de Biskra	Président
Dr	Slimani Assia	MAA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr	Djebabra Sihem	MCB	Université de Biskra	Examineur

## Remerciements

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné la force pour mener à terme ce travail

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon encadreur [M<sup>me</sup> Slimani assia](#) d'avoir bien voulu me encadrer pour avoir suivi avec intérêt la réalisation de ce travail et pour l'aide considérable que me a réservée.

Je remercie respectueusement [M<sup>me</sup> Adaika kaltoum](#) pour l'honneur qu'elle ma fait en acceptant la présidence du jury de cette mémoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements à [M<sup>me</sup> Djebabra sihem](#) qu'elle a bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tenus à remercier tous ceux qui de près ou loin qui nous ont aidés pour réaliser pas à pas ce modeste travaille, spécialement ceux qui ont contribués d'une façon directe à la réalisation de ce Mémoire.

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

Aux deux êtres qui me sont les plus chères au monde, qui sont ma raison d'être et de vivre ; ma mère et mon père.

Que Dieu les garde toujours auprès de moi.

Celui qui a su me donner l'espoir et le courage nécessaire pendant mon long trajet d'étude

A mes très chères frères et sœurs

Ma famille

Mes amis et à toute mes connaissances

A tous mes collègues de l'Université de Biskra

Tous Sociétaires de département chimie industrielle.

*Mourad*

# Sommaire

<b>Liste des Tableaux</b> .....	I
<b>Liste des Figures</b> .....	II
<b>Introduction Générale</b> .....	1
Première partie : <b>SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>Chapitre 1. GÉNÉRALITÉ ET RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I.1. Généralités sur l'extraction liquide-liquide des métaux</b> .....	2
I.1.1. Introduction .....	2
I.1.2. Principe de base de l'extraction liquide – liquide .....	3
<b>I.2. Paramètres de l'extraction</b> .....	4
I.2.1. Expression du partage.....	4
I.2.2. Dimérisation de la molécule extractante en phase organique.....	6
I.2.3. Efficacité d'une extraction (E%) ou rendement .....	8
I.2.4. Facteur de séparation $\alpha_{MN}$ :.....	8
<b>I.3. Les différents paramètres influençant sur la sélectivité d'extraction</b> .....	9
I.3.1. L'influence de pH sur la sélectivité d'extraction .....	9
I.3.2. L'influence du diluant sur la sélectivité .....	9
<b>I.4. Classification des différents systèmes d'extraction</b> .....	10
I.4.1. Extraction par solvatation .....	10
I.4.2. Extraction par échange de cations .....	11
I.4.3. Extraction par échange d'anions.....	12
I.4.4. Extraction par chélation.....	12
I.5.1. Phénomène Synergisme et antagonisme.....	13
<b>I.6. Les diluants et leur rôle</b> .....	14
I.6.1. Propriété des solvants .....	15
I.6.2. Classement des solvants .....	18
<b>I.6.2.1. Les solvants polaires</b> .....	19
<b>I.6.2.2. Les solvants apolaires</b> .....	19
<b>I.7. Effet de la force ionique</b> .....	19
<b>I.8. Éléments Bibliographiques</b> .....	19
I.8.1. Les grandes classes d'agents extractants :.....	19

---

<b>I.9. Application industrielles</b> .....	24
Deuxième partie : PARTIE EXPÉRIMENTALE	
<b>CHAPITRE 2. ETUDE D'EXTRACTION SIMPLE DU NI(II) ET CO(II)</b>	
<b>II.1. Caractéristique de l'acide caprique</b> .....	25
II.1.1. Propriétés physiques.....	25
<b>II.2. Caractéristiques de L'acide Di-2-Ethylhexyl Phosphorique</b> .....	26
II.2.1. Propriétés physiques.....	26
<b>II.3. Extraction simple du Ni(II) et Co(II) par l'acide caprique dans le chloroforme.</b> ..28	
<b>II.3.1. Partie Expérimentale</b> .....	28
<b>II.3.1.1. Produits chimiques</b> .....	28
<b>II.3.1.2. Technique et appareillage utilisés</b> .....	28
<b>II.3.1.3. Procédure analytique de l'extraction</b> .....	28
<b>II. 3.2. Discussion des résultats</b> .....	29
a) Effet du pH .....	29
b) Effet de la concentration de l'acide caprique .....	30
<b>II.4. Extraction simple du Ni(II) et Co(II) par l'acide D2EHPA dans le chloroforme.</b> 32	
<b>II.4.1. Partie Expérimentale</b> .....	32
<b>II.4.1.1. Produits chimiques</b> .....	32
<b>II.4.1.2. Technique et appareillage</b> .....	32
<b>II.4.2. Discussion des résultats</b> .....	32
a) Effet du pH.....	32
b) Effet de la concentration de l'acide D2EHPA .....	34
<b>Chapitre 3. ETUDE DE LA SÉLECTIVITÉ D'EXTRACTION NI(II) ET CO(II)</b>	
<b>II.5. Etude de la sélectivité d'extraction du couple Ni(II) et Co(II) par l'acide caprique et le D2EHPA en absence et en présence l'agent synergique le MIBK</b> .....	36
<b>II.5.1. Partie expérimentale</b> .....	36
<b>II.5.1.1. Produits chimiques</b> .....	36
<b>II.5.1.2. Technique et appareillage</b> .....	36
<b>II.5.1.3. Procédure analytique</b> .....	36
<b>II.5.2. Discussions des résultats</b> .....	37
<b>II.5.2.1. En absence de l'agent synergique le MIBK</b> .....	37

---

II.5.2.1.1. L'extraction par acide caprique seule .....	37
II.5.2.1.2. L'extraction par acide D2EHPA seule.....	37
<b>II.5.2.2. En présence de l'agent synergique le MIBK.....</b>	<b>38</b>
II.5.2.2.1. L'extraction de l'acide caprique avec le MIBK.....	38
II.5.2.2.2. L'extraction de l'acide D2EHPA avec le MIBK .....	39
<b>II.6. Comparaison entre le facteur de séparation <math>\beta</math> pour le mélange d'acide caprique -MIBK et le facteur de séparation <math>\beta</math> pour le mélange D2EHPA - MIBK.....</b>	<b>39</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>40</b>
<b>Références Bibliographie</b>	
<b>Résumés</b>	

## Liste des Tableaux

<b>Tableau 1.</b> Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide .....	17
<b>Tableau 2.</b> Propriétés physico-chimiques d'acide caprique.....	26
<b>Tableau 3.</b> Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.....	27
<b>Tableau 4.</b> Les résultats de facteur de séparation $\beta$ ( $D_{Ni}/D_{Co}$ ) obtenus d'extraction du couple (Co - Ni) par l'acide caprique.....	37
<b>Tableau 5.</b> Les résultats de facteur de séparation $\beta$ ( $D_{Co}/D_{Ni}$ ) obtenus d'extraction du couple (Co - Ni) par l'acide D2EHPA.....	37
<b>Tableau 6. :</b> Les résultats de facteur de séparation $\beta$ ( $D_{Ni}/D_{Co}$ ) obtenus d'extraction synergique du couple (Co - Ni) par le mélange acide caprique – MIBK.....	38
<b>Tableau 7.</b> Les résultats de facteur de séparation $\beta$ ( $D_{Co}/D_{Ni}$ ) obtenus d'extraction synergique du couple (Co - Ni) par le mélange D2EHPA – MIBK .....	39

## Liste des Figures

<b>Figure 1.</b> La distribution en termes de différence de potentiels chimiques standards entre la phase aqueuse et organique .....	4
<b>Figure 2.</b> Structure dimérique des acides carboxyliques(RCO <sub>2</sub> H) dans les solvants non polaires. ....	7
<b>Figure 3.</b> Le mécanisme d'échange une molécule d'eau liée au nickel par une molécule de ligand phosphoré (dimère). ....	23
<b>Figure 4.</b> Formule semi-développée d'acide caprique. ....	25
<b>Figure 5.</b> Formule semi-développée du D2EHPA.....	27
<b>Figure 6.</b> Effet de pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique.....	29
<b>Figure 7.</b> Effet de pH sur l'extraction du cobalt(II) par l'acide caprique.....	30
<b>Figure 8.</b> Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction de nickel(II).....	31
<b>Figure 9.</b> Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction de cobalt(II).....	31
<b>Figure 10.</b> Effet de pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide D2EHPA .....	33
<b>Figure 11.</b> Effet de pH sur l'extraction du cobalt(II) par l'acide D2EHPA .....	33
<b>Figure 12.</b> Effet de la concentration de l'acide D2EHPA sur l'extraction de nickel(II).....	34
<b>Figure 13.</b> Effet de la concentration de l'acide D2EHPA sur l'extraction de cobalt(II) .....	34



# **Introduction générale**

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

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

Le choix d'un solvant est l'un des sujets importants dans l'extraction par solvant. Le facteur le plus important dans le choix d'un solvant est l'extrahibilité des éléments concernés[1].

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

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

Dans le deuxième chapitre, nous exposons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'extraction simple du cobalt(II) et du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique (acide décanoïque) puis l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique (D2EHPA) dissous dans le chloroforme en fonction des paramètres pH, concentration de l'extractant.

Le troisième chapitre est enfin consacré à l'étude de l'extraction sélective du couple cobalt(II) et nickel(II) par l'acide caprique puis l'acide D2EHPA en absence et en présence de l'agent synergique MIBK dans le chloroforme à 25°C.

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

# **Partie Bibliographique**

**- Chapitre 1 -**  
**Généralité et rappel**  
**bibliographique**

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

### **I.1.1. Introduction**

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

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

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

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

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

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

L'extraction par solvant (SX) repose sur l'utilisation de réactifs organiques capables de séparer de manière sélective les ions métalliques. L'industrie minière a besoin d'extractants SX hautement sélectifs pour séparer les métaux, notamment le nickel et le cobalt [3].

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

Le principe de l'extraction liquide-liquide, consiste à rendre soluble, le sel ou l'acide minéral, dans un solvant organique en le complexant avec un composé ayant un groupement hydrophile et des radicaux hydrophobes.

Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexant dont les groupements hydrophiles trempent dans la phase aqueuse ; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [4].

L'extraction liquide –liquide est fondée sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles. Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

L'égalité du potentiel chimique d'une molécule dans deux phases en équilibre, se traduit par la proportionnalité des activités relatives donc, approximativement par la proportionnalité des concentrations de cette molécule dans deux phases [5].

On peut donc écrire :

$$\mu_M = \mu_{\bar{M}}$$

$$\mu_M = \mu_M^\circ + RT \ln a_M$$

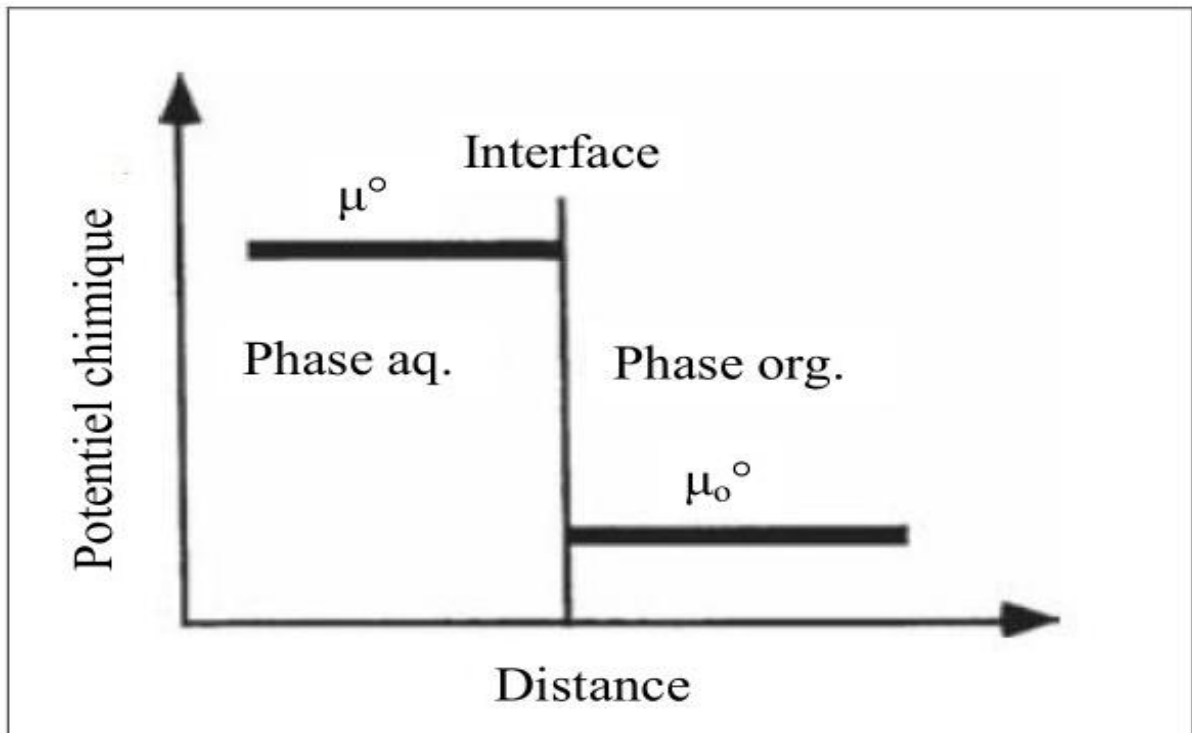
$$\mu_{\bar{M}} = \mu_{\bar{M}}^\circ + RT \ln a_{\bar{M}}$$

$$\frac{a_{\bar{M}}}{a_M} = \exp \left[ \frac{\Delta\mu^\circ}{RT} \right] = P$$

a : activité chimique de M.

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

P : constante de partition.



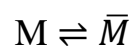
**Figure 1.** La distribution en termes de différence de potentiels chimiques standards entre la phase aqueuse et organique [6].

## I.2. Paramètres de l'extraction

### I.2.1. Expression du partage

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

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



Le partage est régi par la loi d'action de masse et cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre thermodynamique K :

$$K = \frac{\alpha_{\bar{M}}}{\alpha_M} \quad (\text{I-1})$$

Avec  $\alpha_M$  et  $\alpha_{\bar{M}}$ , respectivement les activités de M dans les phases aqueuse et organique.

On définit les activités dans l'échelle des molarités.

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

$$\alpha_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_0}$$

Avec :

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

$[M]$  : concentration molaire de M.

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

L'expression (I-1) devient alors :

$$K = \frac{[\bar{M}] \gamma_{\bar{M}}}{[M] \gamma_M} \quad (\text{I-2})$$

Trois cas peuvent se présenter :

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

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

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

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

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

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

- 3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'expression (II-2).



Pour caractériser un équilibre de partage et évaluer le degré d'extraction on utilise le coefficient de distribution  $D$ , qui ne tient compte que de la concentration globale de l'élément  $M$  dans chaque phase.

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

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

$[\bar{M}]$ : concentration totale de l'espèce dans la phase organique.

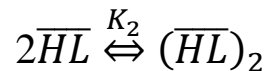
$[M]$ : concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse.

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

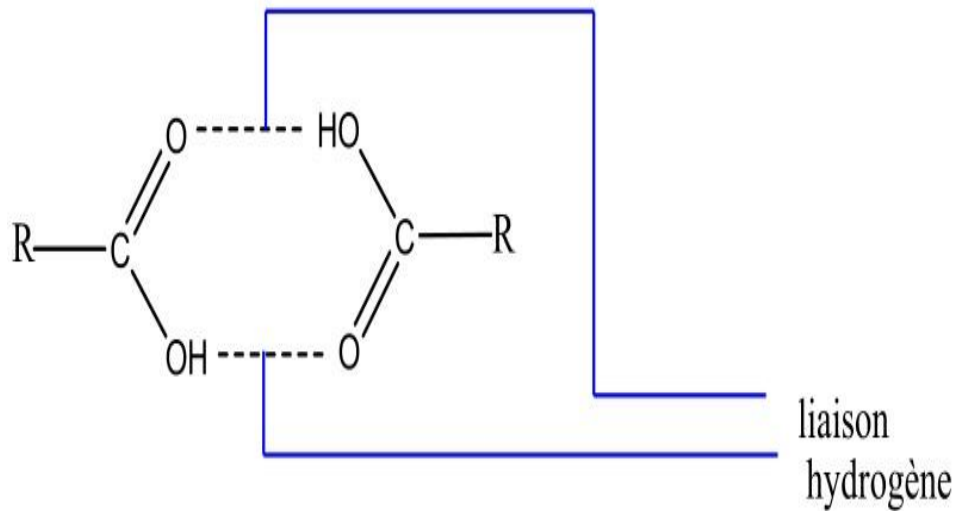
Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ( $D \gg 1$ ) [7].

### **I.2.2. Dimérisation de la molécule extractante en phase organique**

Certaines molécules peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre [2] :



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



**Figure 2.** Structure dimérique des acides carboxyliques( $\text{RCO}_2\text{H}$ ) dans les solvants non polaires.

En effet, s'il y a par exemple formation de dimères  $(\text{HL})_2$ , caractérisée par la constante d'équilibre (dans le solvant organique) :

$$K_2 = \frac{[(\overline{\text{HL}})_2]}{[\overline{\text{HL}}]^2}$$

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

$$d = \frac{([\overline{\text{HL}}]_{\text{monomère}} + [\overline{\text{HL}}]_{\text{dimère}})}{[\overline{\text{HL}}]}$$

où: 
$$d = \frac{[\overline{\text{HL}}] + 2[(\overline{\text{HL}})_2]}{[\overline{\text{HL}}]} \quad (\text{I-3})$$

La substitution de  $K_d$  et  $K_2$  dans l'expression (I-3) donne :

$$d = k_d (1 + 2k_2 k_d [\text{HL}])$$

avec : 
$$k_d = \frac{[\overline{\text{HL}}]}{[\text{HL}]}$$

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

### I.2.3. Efficacité d'une extraction (E%) ou rendement

L'extraction liquide-liquide peut être exprimée par son efficacité ou le taux de métal extrait [8] :

$$E\% = 100 \frac{C_{\text{org}} \cdot V_{\text{org}}}{C_{\text{org}} \cdot V_{\text{org}} + CV} = 100 \frac{D}{D + \left(\frac{V}{V_{\text{org}}}\right)} \quad (\text{I-4})$$

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

- Facteur chimique : modifiant les équilibres de distribution, donc modifiant les valeurs des coefficients de distribution  $D$ .

Un facteur physique, le rapport  $\frac{V}{V_{\text{org}}}$  des volumes des deux phases mises en contact [9].

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

$$E\% = 100 \frac{D}{D+1} \quad (\text{I-5})$$

### I.2.4. Facteur de séparation $\alpha_{MN}$ :

Dans le cas où l'on cherche à séparer deux éléments  $M$  et  $N$ , on doit prendre également en compte la sélectivité du solvant pour l'élément  $M$  par rapport à celle de l'élément  $N$ . Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation  $\alpha_{MN}$  :

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (\text{I-6})$$

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

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

Qui indique que la sélectivité de séparation augmente avec le pH et la molarité de l'extractant si  $M$  diffère de  $N$ . par contre, pour deux métaux de même valence ( $M=N$ ), le facteur de séparation ne dépend essentiellement que de la différence des valeurs des constantes  $K$  d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait [10].

### **I.3. Les différents paramètres influençant sur la sélectivité d'extraction**

La sélectivité d'extraction par solvant pour un métal donné est importante car elle détermine la pureté du produit de métal donné ce qui est le facteur agrafe dans la détermination de sa valeur. La sélectivité thermodynamique de l'extractant pour un métal sur d'autres métaux en compétition est le facteur le plus important qui affecte la sélectivité d'extraction par solvant [10].

Les facteurs qui ont une influence sur la sélectivité d'extraction par solvant sont :

- Le PH dans l'extraction.
- La structure de molécule d'extractant détermine la sélectivité thermodynamique.
- L'influence du diluant sur la sélectivité d'extraction.
- Les concentrations relatives des métaux présents en compétition, la spéciation des complexes métalliques et les types d'anions présents.
- La différence de cinétique dans l'extraction des métaux concurrents.

#### **I.3.1. L'influence de pH sur la sélectivité d'extraction**

La propriété est utilisée pour obtenir la sélectivité désirée pour un métal à un autre. Il existe également des systèmes dans lesquels le pH dans l'extraction est utilisé pour contrôler la composition chimique du métal pour qu'il extraie tels que des espèces métalliques extractibles sont présents à un certain pH, mais pas à un autre de ce fait le pH est le facteur dominant qui contrôle la sélectivité [10].

#### **I.3.2. L'influence du diluant sur la sélectivité**

Les diluants sont généralement soit des hydrocarbures contenant moins de 0,5 % aromatiques ou diluants contenant entre 17 et 23 % aromatique de- aromatisés. Le choix du diluant est généralement effectué sur la base du point d'éclair, la viscosité et les paramètres environnementaux. Cependant le diluant peut influencer sur la sélectivité de la phase organique [10].

Le diluant peut avoir trois effets principaux sur l'extraction par solvant.

- Pour augmenter la solubilité dans la phase organique du métal - complexe d'extraction.
- Pour agir comme un modificateur d'équilibre.
- Pour influencer la sélectivité de l'agent d'extraction.

Pour la récupération et la purification des métaux présents dans les solutions aqueuses on effectue un solvant d'extraction de façon satisfaisante, qu'il doit répondre à un certain nombre de critères [10] comme suit :

Extraction du métal prescrit de manière sélective à partir de la solution aqueuse contenant le métal dissous.

- ✓ Le métal souhaité peut-il récupérer sous une forme acceptable sous formes des sels cristallisés ou des sels précipités
- ✓ Être chimiquement et physiquement stables dans l'extraction par solvant afin qu'il puisse lui recycler par extraction sans subir la perte physique excessif ou décomposition chimique.
- ✓ La cinétique d'extraction doit être suffisamment rapide pour permettre ce processus se déroule dans un délai industriellement acceptable.
- ✓ L'extractant doit être soluble, dans un diluant relativement peu coûteux qui répond identiquement aux réglementations environnementales et de travail. En variante, l'extractant peut-il susceptible d'être utilisé à une concentration en volume de 100%, auquel cas le réactif forme son propre diluant.
- ✓ L'extractant doit avoir un coût raisonnable, ce qui lui permettra de fournir un itinéraire de récupération économiquement intéressante pour le métal à traiter.

L'application de l'extraction par solvant à des procédés métallurgiques n'est cependant pas uniquement déterminée par les propriétés d'extractant. Il y a autre facteurs qui régissent la sélectivité de ces réactifs, il est intéressant d'examiner les propriétés des métaux qui sont récupérés par extraction liquide-liquide.

#### **I.4. Classification des différents systèmes d'extraction**

##### **I.4.1. Extraction par solvation**

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

L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre.

Les composés solvatants les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphorylés.

Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante :



Où  $Ex$  : le composé organique extractant.

$M^{m+}$  : l'ion métallique à extraire.

$X^{-}$  : l'anion qui lui est associé.

Le coefficient de distribution du métal « M » s'écrit sous la forme :

$$\text{Log } E = m \text{ Log } [X^{-}] + e \text{ Log}[Ex] + \text{Cte} \quad (I-8)$$

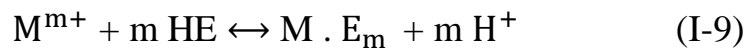
L'étude pratique de cette relation permet de déterminer les coefficients stœchiométriques à l'équilibre.

#### I.4.2. Extraction par échange de cations

Certains acides organiques forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. Ce sont essentiellement des acides possédant une acidité suffisante comme les acides carboxyliques, sulfoniques et phosphoriques.

L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide.

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



Et la relation suivante en appliquant le logarithme :

$$\text{Log } E = \text{Log } K + m \text{ Log } HE + m \text{ pH} \quad (I-10)$$

Si on appelle  $\alpha_{MN}$  le coefficient de séparation de deux métaux M et N on aura:

$$\alpha_{MN} = \frac{E_M}{E_N}$$

D'où :

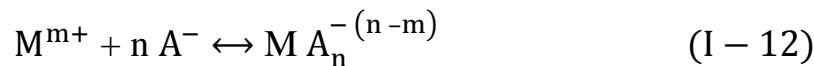
$$\text{Log } \alpha_{MN} = \text{Log } (K_M/K_N) + (m - n) \text{ Log HE} + (m - n) \text{ pH} \quad (\text{I-11})$$

Avec : m et n représentant les valences des deux métaux.

Pour  $m = n$ , la séparation ne dépend que des constantes d'équilibre d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations concernés, le moins volumineux étant le mieux extrait. L'extraction sera d'autant mieux réalisée que le pH sera plus élevé quand m est différent de n.

#### I.4.3. Extraction par échange d'anions

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



Avec :  $n > m$

Ces entités ne sont extraites qu'en présence d'un extractant possédant un anion pouvant être échangé contre l'anion métallique, soit :

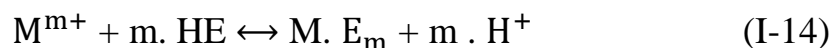


#### I.4.4. Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvatant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part.

L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique ce qui neutralise ses charges ; le groupement donneur solvate le cation et sature ses sites de coordination.

En général, si on est en présence d'un extractant acide ou chélate[11], on a le même équilibre :



### I.5. Mélanges d'extractants et le synergisme : [12]

L'extraction liquide-liquide utilise généralement un système extractif composé d'un seul extractant. L'ajout d'une seconde espèce en phase organique a pour but d'améliorer le procédé. Les phénomènes induits par l'ajout d'un second composé peuvent être de nature chimique ou / et physique.

- ❖ Ils seront physique : si l'espèce ajoutée implique de forts changements de viscosité, tension interfaciale ou simplement des modifications liées à la polarité de la solution .
  - Un changement de viscosité ou de tension interfaciale peut permettre d'augmenter la surface d'échange et conduire ainsi à une modification de la vitesse globale d'extraction
  - Un changement de polarité de la phase organique peut parfois éviter l'apparition d'une "troisième phase" .
- ❖ Ils seront chimiques : si l'extractant additionné est impliqué dans le mécanisme d'extraction.
  - Le changement est de type thermodynamique si le complexe extrait a une structure différente de celle obtenue avec un seul extractant. Nous parlerons alors de synergisme thermodynamique
  - Le changement est de type cinétique si le second extractant est effectivement impliqué dans le schéma réactionnel, sans toutefois induire un changement de la structure chimique du complexe extrait. Ce phénomène est à la base de la catalyse chimique.

#### I.5.1. Phénomène Synergisme et antagonisme

La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal, et l'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme [12] .

La combinaison de deux extractants S1 et S2, pour l'extraction de certains métaux différente est engagée par simple addition approximative des contributions spécifiques des deux extractants considérés ; à des conditions bien déterminées [10]. Pour le système mixte, on obtient alors un rapport de distribution DM (S1 + S2) tel que :

$$DM (S1 + S2) = DM(S1) + DM(S2) + \Delta DM (S1 + S2) \quad (I-15)$$

Où DM(S1) et DM(S2) représentent respectivement les coefficients de distribution de M que produiraient les actions individuelles de S1 et S2 au sein du mélange S1 + S2, en



l'absence de toute interaction spécifique due à la présence conjointe de S1 et S2 (formation de nouveaux complexes, réactions entre S1 et S2, formation d'associations ou de structures nouvelles, etc.).

Si :

$\Delta DM (S1 + S2) > 0$ . On a une extraction plus forte, donc il y a synergie.

$\Delta DM (S1 + S2) < 0$ . On a une extraction moins efficace, donc il y a antagonisme.

$\Delta DM (S1 + S2) = 0$ . Pas d'effet (synergie nulle).

Taube et coll. [13]. a défini le coefficient de synergisme :

$$SC = \log \frac{D_{M(S_1+S_2)}}{D_{MS_1} + D_{MS_2}} \quad (I-16)$$

SC représente l'écart à l'additivité du phénomène d'extraction où :

- SC positive ; on a synergisme.
- SC négative ; on a antagonisme.

En chimie analytique, pour un système d'extraction basé sur une réaction dépendante du pH, comme dans le cas des extractants acides, la valeur de SC a été estimée par l'équation suivante [8] :

$$SC = n \Delta pH_{1/2} \quad (I-17)$$

Où :

n : La charge de métal.

$SC = \Delta pH_{1/2}$  : La différence du pH correspondance à l'extraction de 50% quand la concentration totale du système d'extraction est le même pour le système simple et pour les mélanges.

### **I.6. Les diluants et leur rôle**

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

inflammables et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.

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

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

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

Des interactions de type soluté-solvant peuvent avoir lieu. Selon le type d'interaction ont peu avoir :

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

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

### **I.6.1. Propriété des solvants**

- **Moment dipolaire**

La répartition des charges dans une molécule est caractérisée par le moment dipolaire  $\mu$ . On l'obtient par relation suivante :

$$\mu = q \times r \quad (\text{I-18})$$

Où :  $q$  est la différence de charge (coulombs) et  $r$  est la distance entre les deux atomes (mètre).

Le moment est exprimé en coulombs. Mètre (C.m) ; par mesure de commodité, on l'exprime souvent en debyes(D), dont le facteur de conversion s'écrit :

$$1D = 3,3356.10^{-30} \text{ C.m.}$$

Une molécule présente un moment dipolaire lorsqu'il existe un barycentre des charges positives (point P) distinct du barycentre des charges négatives (point N). Ces barycentres P et N existent lorsque l'on a une différence d'électronégativité marquée entre les deux atomes de chaque liaison (exemple de l'eau). Cette localisation ponctuelle de charges dans la molécule du solvant a pour conséquence de donner au solvant un caractère polaire. Un solvant sera d'autant plus polaire que son moment dipolaire sera élevé [14].

Plus le moment dipolaire des molécules du solvant est élevé, plus celui-ci favorise la formation et le maintien des charges. On dit qu'il augmente son pouvoir ionisant.

- **Constante diélectriques**

La constante diélectrique ( $\epsilon$ ), elle définit la polarisabilité moléculaire (ou polarisation moléculaire) ; elle permet de se rendre compte de l'affinité des solvants entre eux [14]. On l'obtient par :

$$\epsilon = \Delta V_{\text{vide}} / \Delta V_{\text{solvant}} \quad (\text{I-19})$$

Le constant diélectrique permet d'avoir accès au critère de dissociabilité du solvant. C'est -à- dire, plus la constante diélectrique est grand plus la force électrostatique entre les ions est faible, plus ils sont dissociés facilement. Plus la constante diélectrique du solvant est élevée, plus le solvant favorise la séparation des atomes et empêche les molécules de réagir. On dit qu'elle augmente son pouvoir dissociant.

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

**Tableau 1.** Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide [15].

	<b>Masse volumique (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Constante diélectrique E</b>	<b>Solubilité dans l'eau (g/l d'eau)</b>
Hydrocarbures :			
<b>n-hexane</b>	0.66	1.9	0.15
<b>n-heptane</b>	0.68	1.9	0.05
<b>Cyclohexane</b>	0.78	2.0	0.1
<b>Benzène</b>	0.89	2.3	1.8
<b>Toluène</b>	0.86	2.4	0.5
<b>Mésitylène</b>	0.86	2.0	<0.1
Hydrocarbures substitués :			
<b>Dichlorométhane</b>	1.33	9.1	20
<b>Chloroforme</b>	1.50	4.8	10
<b>Tétrachlorure de carbone</b>	1.60	2.2	0.8
<b>Dichloroéthane 1,2</b>	1.26	10.4	9
<b>Nétraméthane</b>	1.14	36	10
<b>Nétrobenzène</b>	1.204	34.78	/
<b>m-dichlorobenzène</b>	1.28	5.0	0.1
Alcools :			
<b>Hexanol-1</b>	0.82	13.3	7
<b>Octanol-1</b>	0.82	10.34	/
<b>Cyclohexano</b>	0.97	15.0	5.7

<b>2-Ethyl-1hexanol</b>	/	4.4	/
Ethers :			
<b>Diéthylique</b>	0.72	4.2	75
<b>di-isopropyle éther</b>	0.73	3.88	4.7
<b>di(2-chloroethyl) éther</b>	/	21.2	/
Cétones :			
<b>Diéthylcétone</b>	0.81	17	47
<b>Méthylisobutycétone</b>	0.8	13.11	16
<b>Méthyléthylcétone</b>	0.805	18.11	/
<b>Cyclohexanone</b>	0.95	18.5	50
Esters :			
<b>Acétate d'éthyle</b>	0.9	6.02	86
<b>Butyl acetate</b>	0.876	5.01	/
<b>Tributyl phosphate(TBP)</b>	0.97	8.91	6

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

### I.6.2. Classement des solvants

Il existe de nombreuses classification des solvants : en fonction de la nature chimique du composé, de sa polarité, de ses propriétés physico- chimique, de son secteur d'utilisation, de sa toxicité, de son origine (pétrolière ou agrosourcée...et). On peut classer les solvants organiques selon le caractère polaire en deux catégories : [8]

### **I.6.2.1. Les solvants polaires**

Sont des solvants portant des atomes porteurs des charges électriques différentes ou moins marquées au sein de leurs molécules tels que les liaisons OH. Ce partage inéquitable des charges transforme le couple atomique en dipôle. Ils peuvent grâce à cela se lier plus ou moins fortement à des produits eux-mêmes porteurs de charges, comme les sels minéraux, les acides, les bases, certains composés métalliques, certains sels organiques.

### **I.6.2.2. Les solvants apolaires**

Possèdent un moment dipolaire permanent nul. Sont des molécules qui présentent un partage égal d'électron entre deux atomes ou en raison de la disposition symétrique des liaisons polaires. Par exemple, les hydrocarbures : alcanes linéaires, benzène, ramifiés ou cycliques, alcènes.

### **I.7. Effet de la force ionique**

Il est connu dans littérature que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des ions métalliques. Comme cette concentration est liée à la force ionique du milieu aqueux par la relation ci-dessous [16].

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad (\text{I-20})$$

$\mu$  : Etant la force ionique du milieu aqueux.

$Z_i$  : Nombre de charge de l'espèce  $i$ .

$C_i$  : Concentration molaire l'espèce  $i$ .

La force ionique de la solution ne varie pas ou peu, les coefficients d'activité sont alors considérés comme constants.

La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés.

### **I.8. Éléments Bibliographiques**

#### **I.8.1. Les grandes classes d'agents extractants :**

Il existe plusieurs systèmes de classification des agents extractants dont le plus important se base sur leur mécanisme d'action dans l'extraction des métaux. Les extractants les plus connus peuvent être classés comme suit [17] :

- **Les extractants acides :**

Comme les acides :

- Mono – et di-alkyl phosphorique : tel que, les acides mono- et di-2-éthylhexylphosphorique, l'acide di-n-butyl phosphorique.
- Acides phosphorique : tel que, l'acide mono-2-éthylhexyl phosphorique et l'acide di-2,4,4-triméthyl pentyl phosphonique.
- Acides phosphiniques : tel que, l'acide di-2-éthylhexyl phosphinique.

- **Les extractants basiques :**

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

- **Les extractants par solvatation :**

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

- **Les extractants par chélation :**

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

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

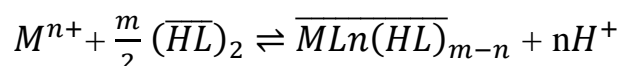
- ✓ Un faible prix de revient.
- ✓ Une très faible solubilité dans les phases aqueuses.
- ✓ Une très forte solubilité dans les diluants couramment utilisés.
- ✓ Une bonne stabilité chimique pour une réutilisation dans plusieurs cycles d'extraction.
- ✓ Formation d'émulsion instable avec les phases aqueuses.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

- ✓ Avoir une bonne cinétique d'extraction.

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

Nous nous sommes ensuite intéressés dans cette partie à l'extraction du cuivre(II), nickel(II) et tous les métaux de transition qui lui sont plus ou moins proches par l'acide caprique. Les acides carboxyliques (RCOOH) peuvent extraire les ions métalliques par échange cationique grâce à leur fonction acide, mais aussi par solvation en impliquant le doublet libre de la fonction C=O.

J.S. Preston [18] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique<sup>10</sup>, 2-bromodécanoïque, naphténiqque et diisopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un  $pH_{1/2}$  de 4,49. Avec d'autres composés, le  $pH_{1/2}$  est supérieur à 5,26 et atteint 6,34 dans le cas de l'acide versatique. Le mécanisme thermodynamique mis au jour par l'auteur reflète, comme nous l'avons dit précédemment, la possibilité pour ce type d'acide d'extraire à la fois par échange cationique et solvation :



L'extraction du cobalt(II) par les acides carboxyliques semble se produire par différentes espèces, selon la charge de la phase organique [19]. Ainsi, dans une étude de l'extraction de Co(II) par l'acide caprique dans le benzène, Tanaka et Ninomi 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, les auteurs ont décrit les données obtenues pour le système décanoïque benzène-cobalt (II) en termes de formation d'un monomère,  $(CoR_2)(HR)_4$  à une basse charge de la phase organique, et un dimère  $(CoR_2)_2(HR)_4$  à des charges élevées [19].

Nous nous sommes ensuite intéressés dans cette partie sur l'extraction du cuivre(II) et tous les métaux de transition qui lui sont plus ou moins proches par le D2EHPA.



Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des systèmes simples d'extraction, c'est-à-dire à des systèmes ne faisant intervenir que le D2EHPA seul. Puis dans un second temps, nous avons voulu mettre à profit les phénomènes de synergisme qui ont lieu lorsqu'un second extractant est ajouté au mélange.

L'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA) existe sous forme dimère dans la plupart des diluants de faibles polarités, qui ne forment pas avec cet acide des liaisons hydrogènes forts [20].

J.S. Preston [21] a étudié l'extraction du nickel(II) et du cobalt(II) en milieu nitrate (1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) par les trois acides organophosphorés (D2EHPA, PC88A et PIA-8) dans le xylène.

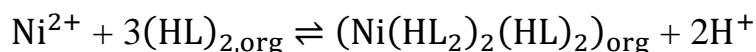
Il a constaté qu'une augmentation de la température de 20°C à 50°C a permis d'extraire le cobalt(II) pour des faibles valeurs de pH, l'extraction suit l'ordre  $\text{PIA-8} > \text{D2EHPA} > \text{PC88A}$ . Par contre, pour le nickel (II), l'effet de température n'est pas significatif. Il a aussi observé que la séparation de Co – Ni augmente avec la température et augmente dans l'ordre  $\text{D2EHPA} (0.78 \text{ unité de pH}) < \text{PC88A} (1.49) < \text{PIA-8}$  à une température égale à 50 °C.

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

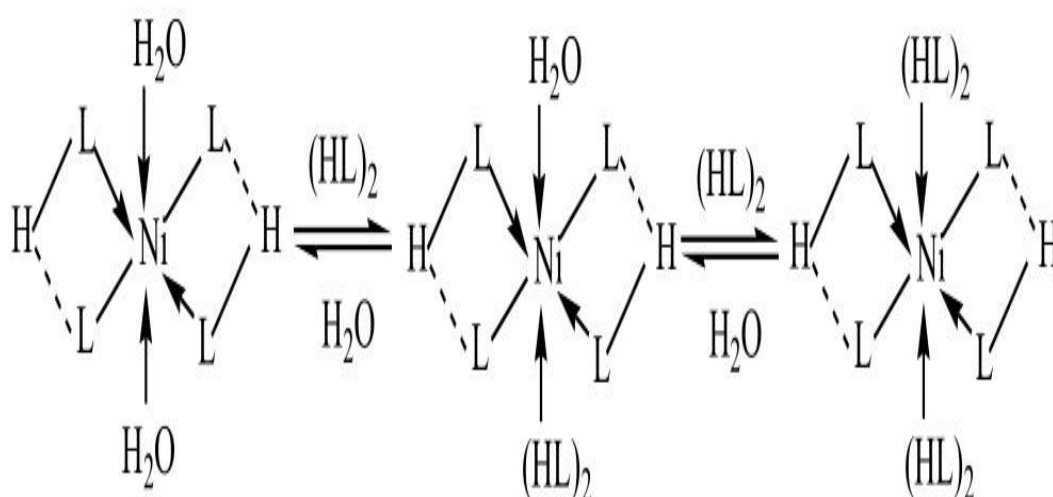


Le complexe du cobalt extrait est sous la forme tétraédrique et de stœchiométrie Co  $(\text{HL}_2)_2$  ( $n=2$ ), par contre dans le cas du nickel, l'auteur a montré que suivant la concentration de l'extractant, trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II) :

- 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,  $n = 4$ .

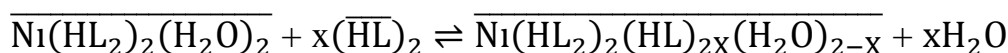


J.S. Preston explique ce phénomène par l'augmentation du nombre de liaisons Nickel-Ligand. En effet, une augmentation de la concentration de l'extractant entraîne l'échange d'une molécule d'eau liée au nickel par une molécule de ligand phosphoré (dimère) suivant le Figure 3.



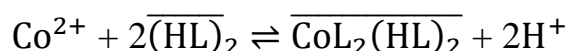
**Figure 3.** Le mécanisme d'échange une molécule d'eau liée au nickel par une molécule de ligand phosphoré (dimère).

L'équation générale est donc :

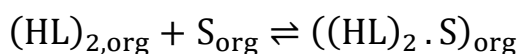


Le même mécanisme d'extraction pour le nickel a été déterminé par D.B. Dreisinger et coll. [22].

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



J.S.Preston [21] a associé aux composés organophosphorés (D2EHPA, PC-88A, PIA- 8) d'autre types d'extractants, tels que le TOPO et le tri-n-buthyl phosphate (TBP) le isodecanol, le nonylphenol, la EHO (l'oxime 2-ethylhexanal) et LIX 63, afin de créer un phénomène synergique pour l'extraction du nickel(II) et de cobalt(II) dans 1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . L'ajout du TOPO ou du TBP à côté du D2EHPA pour l'extraction du cobalt(II) est en faveur de l'antagonisme, qui est due à une interaction entre l'extractant et l'ajout synergique. Les interactions entre l'agent synergique (S) et le D2EHPA (HL) sont présentées par les équilibres suivants :



En milieu sulfate, E. Jääskeläinen et coll [23] confirment ce mécanisme d'extraction pour le nickel(II). L'étude de l'extraction synergique du cuivre (II) en milieu sulfate par l'acide caprique, en présence et en absence de l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) dans le chloroforme a été effectuée. La présence de TOPO dans le système chloroforme-eau ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a montré que la stœchiométrie du complexe extrait dépend de la concentration de l'agent synergique TOPO.

L'effet du non-chélateur oximes sur l'extraction par solvant du nickel et du cobalt par des solutions d'acides carboxyliques ( $\text{H}_2\text{L}_2$ ) dans le xylène a été étudié par Preston. J. S. 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  $\text{NiL}_2(\text{oxime})_4$  et  $\text{CoL}_2(\text{oxime})_4$ . Les systèmes de réactifs mixtes peuvent être utiles pour l'extraction sélective du nickel en présence de cobalt [19].

Une étude de la sélectivité d'extraction des métaux divalents à partir de milieu sulfate par un mélange d'acides versatique<sup>10</sup> et 4-(5-nonyl) pyridine a été réalisée. L'ordre d'extraction est le suivant :

$\text{Cu} (3.16) > \text{Ni} (4.73) > \text{Zn} (4.94) > \text{Co} (5.41) > \text{Fe} (5.65) > \text{Mn} (6.45) > \text{Ca} (7.96) > \text{Mg} (8.43)$   
(la valeur entre parenthèse c'est le  $\text{pH}_{1/2}$ ) [17].

### **I.9. Application industrielles**

L'essor industriel des procédés d'extraction liquide-liquide en chimie minérale a son origine dans les besoins de l'industrie nucléaire en sels de pureté exceptionnelle.

Généralise de cette technique l'hydrométallurgie, favorise par la mise au point d'un complexant spécifique des métaux (chélate) [24].

Actuellement fonctionnent 200 unités industrielles hydrométallurgies, assurant la récupération, la séparation et la purification de très nombreux métaux.

En chimie organique, les applications son aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaires et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine).

# **Partie expérimentale**

**- Chapitre 2 -**  
**Etude d'extraction simple**  
**du Ni(II) et Co(II)**



## II.1. Caractéristiques De L'acide Caprique

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

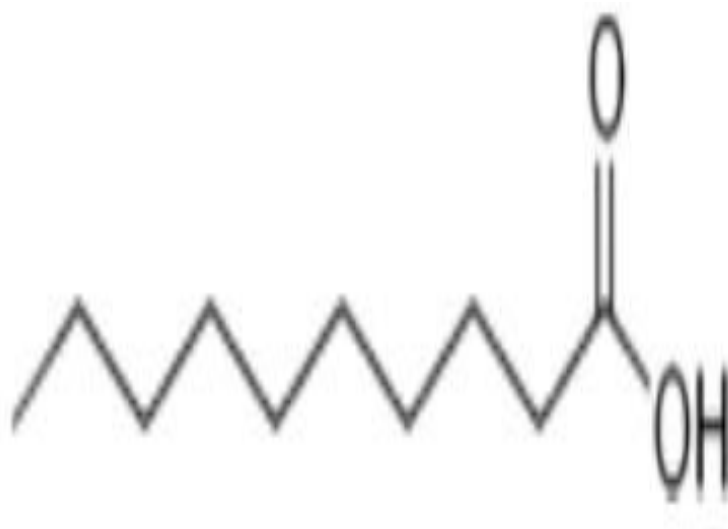
Cet acide se comporte comme un tensio-actif. En effet, la chaîne carbonée est lipophile tandis que la fonction acide présente un caractère hydrophile du fait de sa polarité.

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

Il est employé dans la synthèse organique et industriellement dans la fabrication des parfums, des lubrifiants, des graisses, du caoutchouc, des colorants, des plastiques, des additifs et des pharmaceutiques [15].

### II.1.1. Propriétés physiques

L'acide caprique, encore appelé plus couramment l'acide decanoïque, dont la formule semi-développée est présentée (par la figure 4) :



**Figure 4.** Formule semi-développée d'acide caprique.

L'acide caprique est un cristal blanc, avec une odeur terrible, d'autres propriétés physico-chimiques d'acide caprique sont présentées dans le tableau (2).

**Tableau 2.** Propriétés physico-chimiques d'acide caprique.

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

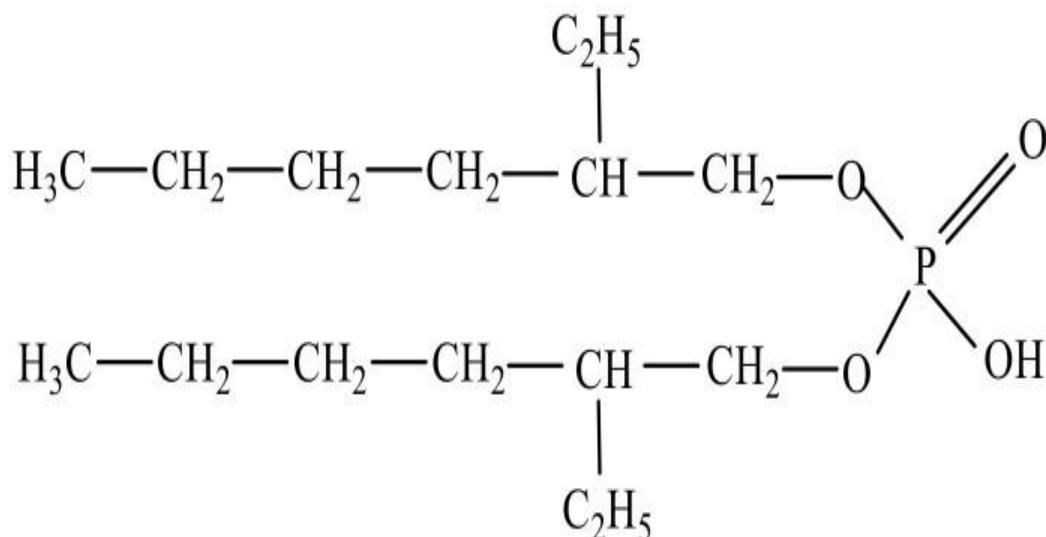
## **II.2. Caractéristiques de L'acide Di-2-Ethylhexyl Phosphorique**

L'acide di-2-ethylhexyl phosphorique, D2EHPA a été employé pour la première fois en 1949. Il a trouvé, depuis lors une vaste application dans le domaine de l'industrie nucléaire (extraction d'uranium en association avec l'oxyde tri-n-octyl phosphine, TOPO). Beaucoup de processus sur l'échelle industrielle utilise le D2EHPA pour extraire l'uranium, terres rares, zinc, vanadium, béryllium et le molybdène et dans la séparation du cobalt et du nickel.

### **II.2.1. Propriétés physiques**

L'acide di-2-éthylhexyl phosphorique, encore appelé plus couramment D2EHPA, est un di-ester mono acide dont la formule semi-développée est présentée par la figure (5) :





**Figure 5.** Formule semi-développée du D2EHPA.

L'acide di-2-éthylhexyl phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore, d'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont présentées dans le tableau (3) [7,25].

**Tableau 3.** Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.

Composition	C (59.60%), H (10.94%), O (19.85%) P (9.61%)
Poids moléculaire	322,42
Indice de réfraction $\eta^{20}$	1,442
Densité $d_4^{20}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	0,976-0,977
Point d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
pKa (Ka : constante d'acidité)*	2.75
Viscosité Pa.s (20°C)	5,6
Volume Molaire (cm <sup>3</sup> )	327.7 ± 3.0
Tension de surface (dyne.cm <sup>-1</sup> )	34.0 ± 3.0
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas) à 20°C	0.01
Solubilité de l'eau dans D2EHPA (% mas) à 20°C	2.4

## **II.3. Extraction simple du Ni(II) et Co(II) par l'acide caprique dans le chloroforme**

### **II.3.1. Partie Expérimentale**

#### **II.3.1.1. Produits chimiques**

- L'acide caprique est commercialisé par Fluka, de pureté 98%, utilisé sans purification.
- Le diluant organique chloroforme est pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- La solution de nickel et de cobalt a été préparée de sulfate de nickel( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de cobalt( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), de concentration 400 ppm (Biochem) et de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (Biochem) utilisé comme milieu ionique.
- La solution de NaOH est de concentration 0.5M.

#### **II.3.1.2. Technique et appareillage utilisés**

- Un PH- mètre du type AD 1030 avec l'électrode de verre combinée.
- L'absorbance de la phase aqueuse a été mesuré avec un spectrophotomètre UV - visible.
- L'agitation a été réalisée grâce à un agitateur magnétique.

#### **II.3.1.3. Procédure analytique de l'extraction**

Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant, cobalt et nickel de concentration (400 ppm) a agité avec 30 ml du solvant organique contenant (0.01M ; 0.02M et 0.04M) de l'acide caprique. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante.

La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.5M de même force ionique dans le système. À l'about de 30 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint. On fait prélèvements de la phase aqueuse d'où on mesure l'absorbance des deux cations métalliques dans le même échantillon afin de déterminer le coefficient de distribution au pH considéré.

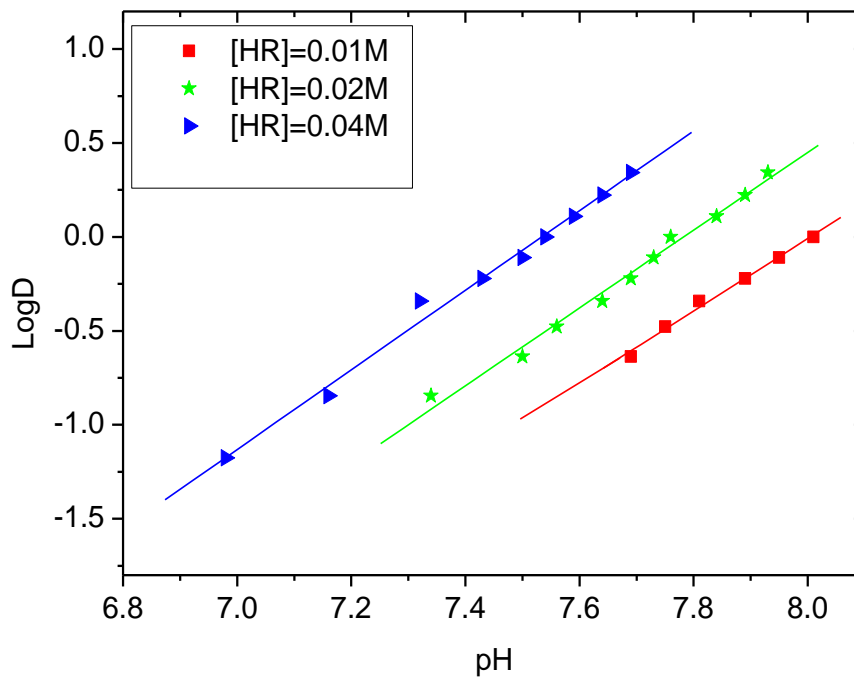
La concentration du métal(II) dans la phase organique a été calculé de la différence entre les concentrations du métal(II) dans la phase aqueuse avant et après l'extraction.

- Le cobalt absorbe à une absorbance  $\lambda_{\text{max}} = 511\text{nm}$ .
- Le nickel absorbe à une absorbance  $\lambda_{\text{max}} = 720\text{nm}$ .

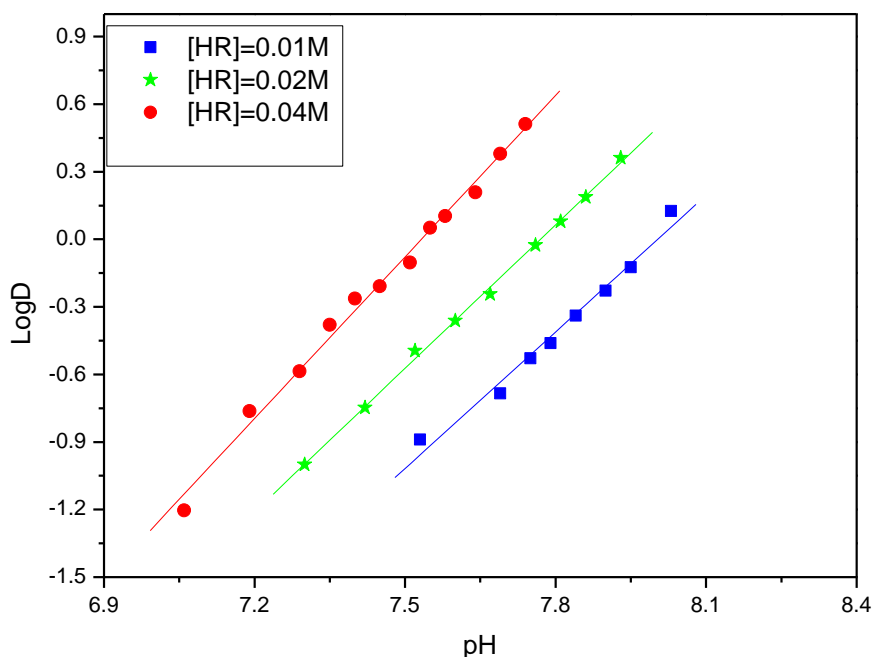
### II.3.2. Discussion des résultats

#### a) Effet du pH

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de Ni(II) et Co(II), par l'acide caprique dans le chloroforme en milieu sulfate, a été réalisée par l'établissement du courbe  $\log D = f(\text{pH})$ , pour diverses concentrations de l'extractant.



**Figure 6.** Effet de pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide caprique.

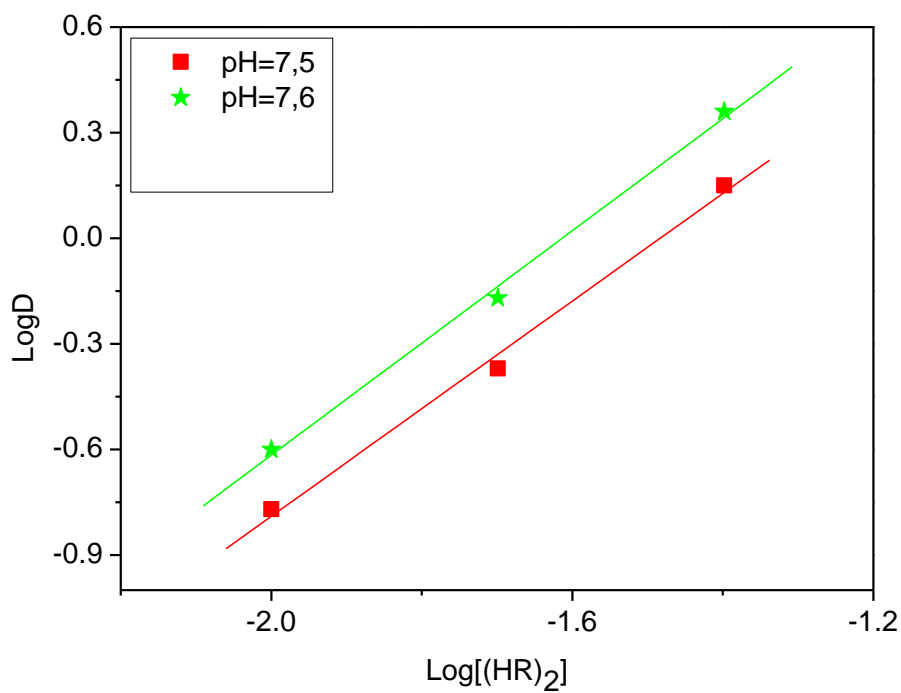


**Figure 7** : Effet de pH sur l'extraction du Cobalt(II) par l'acide caprique.

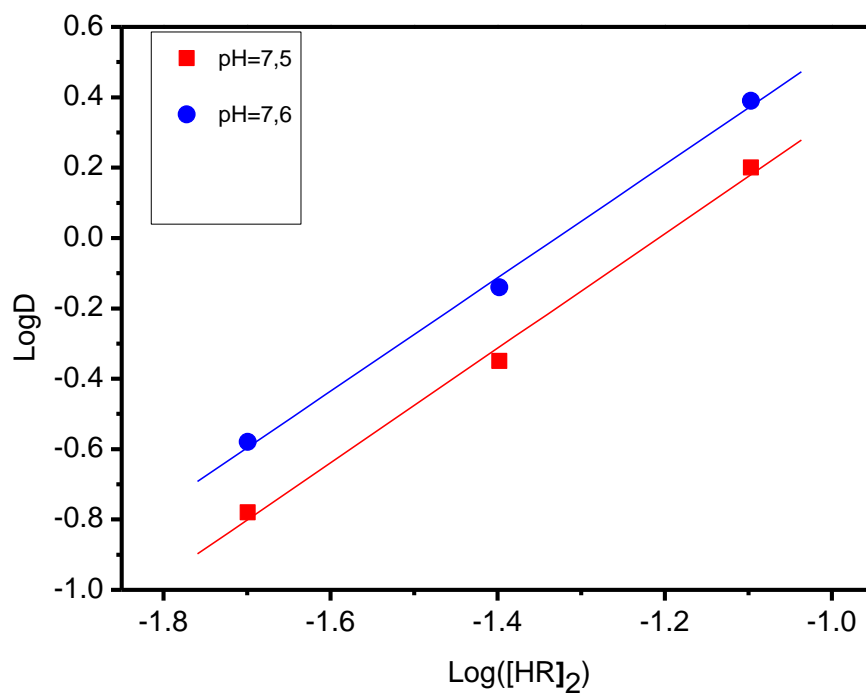
Les deux figures montrent la relation entre  $\log D$  et pH pour l'extraction du nickel(II) et Cobalt(II), à trois différentes concentrations (0.01M ; 0.02M et 0.04M) de l'acide caprique comme une ligne droite de pente proche de 2 pour chacune des droites. Nous aurons une valeur de  $n=2$  cela s'explique par une déprotonation de deux molécules de l'acide caprique (formation de deux décanoates) et que ces deux protons sont libérés dans le milieu et remplacés par un cation métallique.

#### b) Effet de la concentration de l'acide caprique

L'étude de la variation de  $\log D = f(\log [HR]_{2,org})$  a été réalisée à  $pH=7,5$  et  $pH=7,6$  représentée dans ces figures.



**Figure 8.** Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction de nickel(II).



**Figure 9 :** Effet de la concentration de l'acide caprique sur l'extraction de cobalt(II).

Afin de déterminer le nombre des molécules de HR qui participent à l'extraction du Ni(II) et Co(II), nous avons établi une étude de log D en fonction de log[(HR)<sub>2</sub>]<sub>org</sub> à pH constant.

Dans les deux figures ci dessous la valeur de la pente est 2 ce qui conduit donc à une valeur de m égale à 2. Les stoechiométries des complexes extraits dans la phase organique sont de type : NiR<sub>2</sub>(HR)<sub>2</sub> et CoR<sub>2</sub>(HR)<sub>2</sub>.

## **II.4. Extraction simple du Ni(II) et Co(II) par l'acide D2EHPA dans le chloroforme**

### **II.4.1. Partie expérimentale**

#### **II.4.1.1. Produits chimique**

- L'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par Fluka, de pureté > 95%, utilisé sans purification.
- Le diluant organique chloroforme est pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- La solution de nickel et de cobalt a été préparée de sulfate de nickel(NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O) et de cobalt(CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), de concentration 400 ppm (Biochem) et de sulfate de sodium Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(Biochem) utilisé comme milieu ionique.
- La solution de NaOH est de concentration 0.5M.

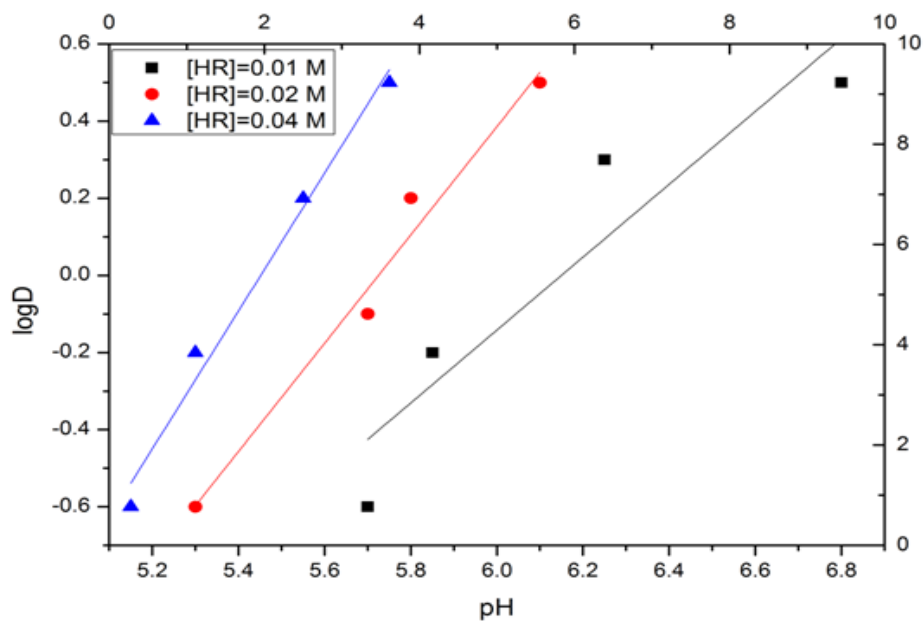
#### **II.4.1.2. Technique et appareillage**

« Même appareillage et procédure analytique précédent dans le cas de l'acide caprique »

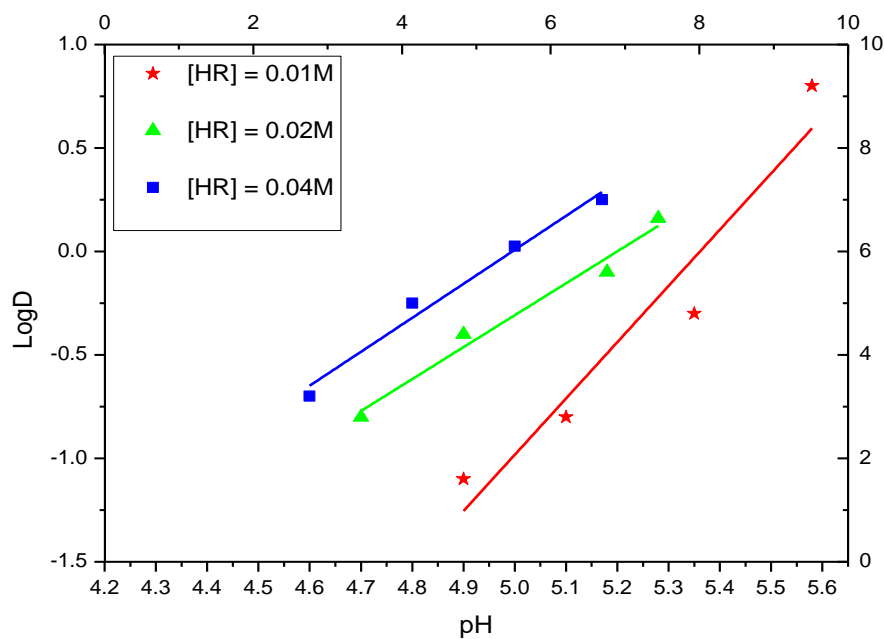
### **II.4.2. Résultats et discussion**

#### **a) Effet du pH**

L'étude de l'influence de pH sur l'extraction de Ni(II) et Co(II), par l'acide D2EHPA dans le chloroforme en milieu sulfate, a été réalisée par l'établissement du courbe log D=(pH), pour diverses concentrations de l'extractant.



**Figure 10** : Effet de pH sur l'extraction du nickel(II) par l'acide D2EHPA .



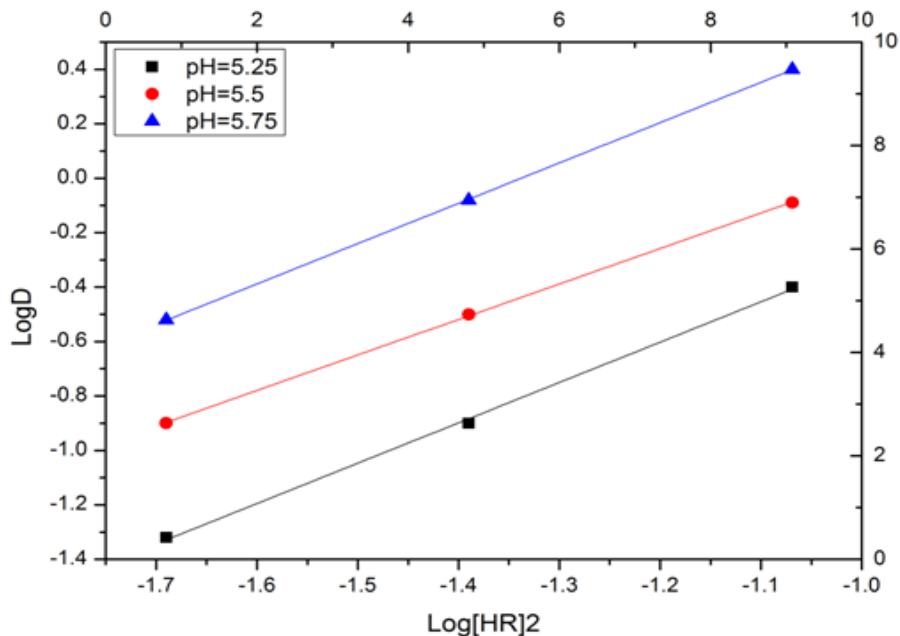
**Figure 11** : Effet de pH sur l'extraction du cobalt(II) par l'acide D2EHPA .

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, donc  $n=2$  . Ceci indique que deux protons de l'extractant ont été remplacés par un cation métallique.

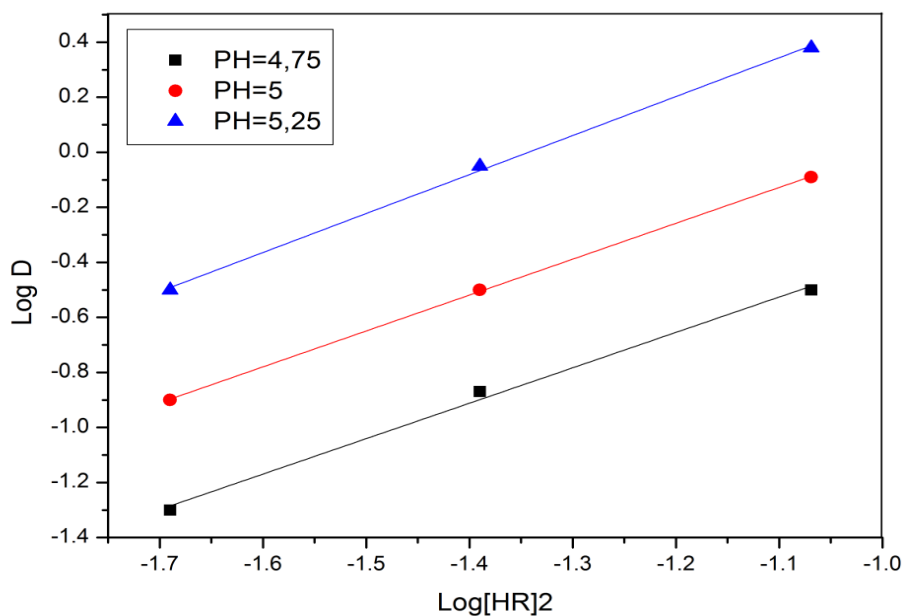
**b) Effet de la concentration de l'acide D2EHPA :**

L'étude de la variation de  $\log D = f(\log [HR]_{2,org})$  a été réalisé :

- Pour le Ni(II) : ( pH=5.25 ; pH=5.5 ; pH=5.75)
- Pour le Co(II) : ( pH=4.75 ; pH=5 ; pH=5.25)



**Figure 12.** Effet de la concentration de l'acide D2EHPA sur l'extraction de nickel(II).



**Figure 13.** Effet de la concentration de l'acide D2EHPA sur l'extraction de cobalt(II).



Les courbes obtenues pour les deux métaux étudiés sont des droites de pente voisine de 2 donc  $p = 2$ , ceci confirme que deux espèces dimériques de D2EHPA participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stoechiométrie:  $\text{CoR}_2(\text{HR})_2$  et  $\text{NiR}_2(\text{HR})_2$ .

**- Chapitre 3 -**

**Etude de la sélectivité  
d'extraction du couple  
Ni(II) et Co(II)**

## **II.5. Etude de la sélectivité d'extraction du couple Ni(II) et Co(II) par l'acide caprique et le D2EHPA en absence et en présence l'agent synergique le MIBK**

### **II.5.1. Partie expérimentale**

#### **II.5.1.1. Produits chimiques**

- La méthyle isobuty céton (MIBK) est un produit de Biochem, de purté 98%.
- L'acide caprique est commercialisé par Fluka, de purté 98%, utilisé sans purification.
- L'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par Fluka, de purté > 95%, utilisé sans purification.
- Le diluant organique chloroforme est pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- La solution de nickel et de cobalt à été préparée de sulfate de nickel( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et de cobalt( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), de concentration 400 ppm (Biochem) et de sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (Biochem) utilisé comme milieu ionique.
- La solution de NaOH est de concentration 0.5M.

#### **II.5.1.2. Technique et appareillage**

« Le même appareillage précédent dans l'extraction simple ».

#### **II.5.1.3. Procédure analytique**

Dans une cellule de verre thermo régulée à 25°C, 30 ml d'une solution aqueuse contenant, cobalt et nickel de concentration 400 ppm) a agité avec 30 ml du solvant organique contenant (1M ;1.5M ; 2M et 2.5M) de l'acide caprique. L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante.

La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.5M de même force ionique dans le système. À l'about de 30 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint. On fait prélèvements de la phase aqueuse d'où on mesure l'absorbance des deux cations métalliques dans le même échantillon afin de déterminer le coefficient de distribution au pH considéré.

## II.5.2. Discussions des résultats

### II.5.2.1. En absence de l'agent synergique le MIBK

Les valeurs des facteurs de séparation  $\beta\left(\frac{D_{Ni}}{D_{Co}}\right)$ ,  $\beta\left(\frac{D_{Co}}{D_{Ni}}\right)$  pour l'extraction du couple Co(II), Ni(II) obtenues suite à l'extraction du couple par l'acide caprique et l'acide D2EHPA sous les conditions expérimentales sont présentées sur les tableaux (4) et (5).

#### II.5.2.1.1. L'extraction par l'acide caprique seule

**Tableau 4.** Les résultats de facteur de séparation  $\beta(D_{Ni}/D_{Co})$  obtenus d'extraction du couple (Co - Ni) par l'acide caprique.

AC(M)	$A_{Co}$	$A_{Ni}$	$[CO]_{aq}$	$[CO]_{org}$	$[Ni]_{aq}$	$[Ni]_{org}$	$D_{Co}$	$D_{Ni}$	$\beta\left(\frac{D_{Ni}}{D_{Co}}\right)$	pH
1	0.129	0.053	0.026	0.004	0.021	0.009	0.15	0.42	2.8	5.77
1.5	0.075	0.025	0.015	0.015	0.01	0.02	1	2	2	5.93
2	0.05	0.015	0.010	0.02	0.006	0.024	2	4.6	2.3	5.97
2.5	0.041	0.010	0.0083	0.021	0.004	0.026	2.53	6.5	2.56	6.26

#### II.5.2.1.2. L'extraction par l'acide D2EHPA seule

(C'est le même procédure analytique précédente, mais on va remplacer l'acide caprique par l'acide D2EHPA à de même concentration).

**Tableau 5.** Les résultats de facteur de séparation  $\beta(D_{Co}/D_{Ni})$  obtenus d'extraction du couple (Co - Ni) par acide D2EHPA.

D2EHPA(M)	$A_{Co}$	$A_{Ni}$	$[CO]_{aq}$	$[CO]_{org}$	$[Ni]_{aq}$	$[Ni]_{org}$	$D_{Co}$	$D_{Ni}$	$\beta\left(\frac{D_{Co}}{D_{Ni}}\right)$	Ph
1	0.124	0.068	0.025	0.0052	0.027	0.0032	0.208	0.117	1.77	2.68
1.5	0.085	0.049	0.017	0.013	0.019	0.01	0.76	0.52	1.46	3.00
2	0.071	0.043	0.014	0.016	0.017	0.013	1.14	0.76	1.5	3.13
2.5	0.058	0.038	0.011	0.018	0.015	0.015	1.63	1	1.63	3.28

On peut remarquer que les valeurs de facteur de séparation  $\beta$  décroissent (2.8 à 2) et ce avec l'augmentation de la concentration de l'acide caprique (1 à 1.5 M) peut être expliquer par une co-extraction du cobalt, puis elles croissent avec l'augmentation de la concentration en acide caprique (2-2.5M). L'augmentation du coefficient de séparation à partir de la concentration 2M au pH de la phase aqueuse varie entre (5.97-6.26).

Dans le cas de l'extraction du même couple avec l'acide D2EHPA sous des conditions expérimentales similaires nous constatons que le facteur de séparation  $\beta\left(\frac{D_{Co}}{D_{Ni}}\right)$  suit le même ordre que celui de l'acide caprique. Et que le facteur de séparation  $\beta\left(\frac{D_{Co}}{D_{Ni}}\right)$  est inférieur à celui de l'acide caprique pour toutes les concentrations étudiées .

### II.5.2.2. En présence de l'agent synergique le MIBK

Dans ce cas nous avons essayé d'étudier l'effet d'un deuxième agent synergique qui est le MIBK et pour cela nous avons maintenu la concentration d'acide caprique à 1,5M puis on a fait varier les concentrations de l'agent synergique les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (6).

#### II.5.2.2.1. L'extraction de l'acide caprique avec le MIBK

on a fixé la concentration de l'acide caprique à 1.5M et on a fait varier la concentration de MIBK (0.0025M ; 0.005M ; 0.01M ; 0.5M).

**Tableau 6** : Les résultats de facteur de séparation  $\beta(D_{Ni}/D_{Co})$  obtenus d'extraction synergique du couple (Co - Ni) par le mélange acide caprique – MIBK.

AC(M)	MIBK(M)	$A_{Co}$	$A_{Ni}$	$[CO]_{aq}$	$[CO]_{org}$	$[Ni]_{aq}$	$[Ni]_{org}$	$D_{Co}$	$D_{Ni}$	$\beta\left(\frac{D_{Ni}}{D_{Co}}\right)$	Ph
1.5	0.0025	0.042	0.011	0.0085	0.021	0.0044	0.026	2.47	5.9	2.38	5.79
1.5	0.005	0.048	0.015	0.0097	0.02	0.006	0.024	2.061	4	1.94	6.04
1.5	0.01	0.052	0.018	0.010	0.019	0.0072	0.023	1.9	3.19	1.67	6.13
1.5	0.5	0.119	0.041	0.024	0.0063	0.016	0.014	0.26	0.875	3.36	6.35

On observe différents situation pour l'extraction du couple Ni(II), Co(II) par l'acide caprique en présence de MIBK comme illustrer sur le tableau (6), l'addition de MIBK à cause une augmentation de facteur de séparation  $\beta$  du couple étudiée pour de concentration de MIBK égale 0.5M, ceci signifie que le MIBK donne un effet synergique de cette concentration.

D'après ces résultats on peut conclure que l'ajout du MIBK (0.5M) a un effet synergique sur l'extraction du couple étudié d'où le facteur de séparation a augmenté de 2.8 à 3.36.

### II.5.2.2.2. L'extraction de l'acide D2EHPA avec le MIBK

De même on a fixé la concentration de D2EHPA à 1.5M et on a fait varier la concentration de MIBK (0.0025 ; 0.005 ; 0.01 ; 0.5), les résultats de facteur de séparation obtenues en présence de MIBK sont résumés dans le tableau (7).

**Tableau 7.** Les résultats de facteur de séparation  $\beta$  ( $D_{Co}/D_{Ni}$ ) obtenus d'extraction synergique du couple (Co - Ni) par le mélange D2EHPA – MIBK .

D2EHPA	MIBK	$A_{Co}$	$A_{Ni}$	$[CO]_{aq}$	$[CO]_{org}$	$[Ni]_{aq}$	$[Ni]_{org}$	$D_{Co}$	$D_{Ni}$	$\beta\left(\frac{D_{Co}}{D_{Ni}}\right)$	pH
1.5	0.0025	0.094	0.052	0.0191	0.011	0.020	0.0096	0.57	0.48	1.18	2.32
1.5	0.005	0.087	0.053	0.0177	0.012	0.021	0.0092	0.67	0.43	1.55	2.55
1.5	0.01	0.094	0.054	0.0191	0.011	0.0217	0.0088	0.57	0.4	1.42	2.6
1.5	0.5	0.098	0.055	0.0199	0.01	0.0221	0.0084	0.5	0.38	1.31	2.66

La facteur de séparation  $\beta$  du couple Ni(II) , Co(II) augmente aussi en fonction de la concentration de MIBK pour atteindre un maximum à une concentration de MIBK égale 0.005M ; par la suite pour des concentrations en MIBK à supérieures 0.05M ; on remarque une diminution de facteur de séparation  $\beta$  du couple étudiée qui est probablement dû au déplacement de l'équilibre de l'interaction entre les molécules du l'agent synergique MIBK et l'extractant (D2EHPA) qui devient importante pour ces valeurs de concentration . Ainsi, dans tous les systèmes synergiques examinés à ce jour, un excès du réactif synergique produit un effet antagoniste.

La présence de l'agent synergique MIBK avec l'acide D2EHPA avait augmenté la valeur de facteur de séparation de l'acide D2EHPA au concentration considérée.

### II.6. Comparaison entre le facteur de séparation $\beta$ pour le mélange acide caprique-MIBK et le facteur de séparation $\beta$ pour le mélange D2EHPA – MIBK

D'après les résultats obtenus des deux mélanges on peut conclure que le mélange acide caprique-MIBK a donné la meilleure valeur de facteur de séparation ( $\beta$ ) 3.36 pour des concentrations en acide caprique et MIBK 1.5M ; 0.5M respectivement et au pH égal à 6.35, est probablement due à la forte basicité de ce dernier et donc à son fort pouvoir de coordination.

# **Conclusion Générale**

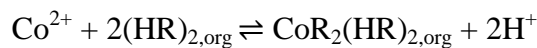
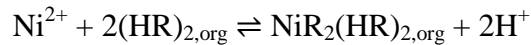
Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'extraction simple du couple nickel(II) et cobalt(II) par l'acide caprique puis l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique en milieu sulfate dans le chloroforme à 25°C.

La stœchiométrie des complexes organométalliques extraits dans la phase organique par l'acide caprique et D2EHPA sont du type :

$NiR_2(HR)_{2,org}$  ;  $CoR_2(HR)_{2,org}$  : La structure monomérique par l'acide caprique dans le chloroforme.

$NiR_2(HR)_{2,org}$  ;  $CoR_2(HR)_{2,org}$  : La structure monomérique par l'acide D2EHPA dans le chloroforme.

Les équilibres d'extraction par l'acide caprique et D2EHPA peuvent être décrits comme suit :



L'extraction sélective du couple nickel(II) et cobalt(II) a été effectuée par l'acide caprique puis l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique à des concentrations ( 1M ; 1.5M ; 2M ; 2.5M ) dans le chloroforme pour les deux extractants précédents en absence et en présence l'agent synergique le MIBK à 25°C ou ont remarqué que le facteur de séparation par l'acide caprique  $\beta\left(\frac{D_{Ni}}{D_{Co}}\right)$  suit le même ordre que celui de facteur de séparation par l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique  $\beta\left(\frac{D_{Co}}{D_{Ni}}\right)$ . Et que le facteur de séparation  $\beta\left(\frac{D_{Co}}{D_{Ni}}\right)$  est inférieur à celui de l'acide caprique pour toutes les concentration étudiée :

$$\beta\left(\frac{D_{Co}}{D_{Ni}}\right) < \beta\left(\frac{D_{Ni}}{D_{Co}}\right)$$

L'originalité de notre travail concernant l'acide caprique et l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique réside dans l'amélioration de son pouvoir extractant par l'utilisation de méthyl isobutyl cétone comme agent synergique en milieu sulfate, cette dernière pour augmenter les valeurs de facteur de séparation  $\beta$ .

L'extraction sélective du couple nickel(II) et cobalt(II) en milieu sulfate par le mélange (acide caprique-MIBK) qui donne à un effet synergique sur l'extraction du couple étudiée d'où le facteur de séparation à augmenter ; par contre le mélange (D2EHPA-MIBK) qui



donne une faible valeur de facteur de séparation du même couple étudiée qui est due à la forte interaction entre l'extractant (D2EHPA) et l'agent synergique (MIBK).

Enfin, D'après les résultats obtenus des deux mélanges on peut conclure que la synergie meilleure dans le cas du mélange (acide caprique-MIBK) qui donne la meilleure valeur de facteur de séparation, est probablement due à la forte basicité de ce dernier et donc à son fort pouvoir de coordination.

# **References**

## **bibliographiques**

- [1] Y.Marcus, A.S.D. Kertes Ion exchange and solvent extraction of metal complexes Wiley Interscience, John Wiley and Sons (1969).
- [2] B. Trémillon Electrochimie analytique et reactions en solution Tome 1, Masson, Paris (1993).
- [3] Solvent Extraction and Ion Exchange, 29: 719–754, 2011.
- [4] F. Ghebghoub, thèse doctorat en génie chimique, Université de biskra, Algerie, 2012.
- [5] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [6] M. Aguilar, J. L. Cortina, Solvent Extraction and Liquid Membranes, Fundamentals and Applications in New Materials, p. 6 (2008).
- [7] M.A. Buch, thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris 6, 2001.
- [8] H. Rehali, thèse doctorat en génie chimique, Université de biskra, Algerie.
- [9] K.Ait.Hami, Magister en chimie ,Université d'Oran,Alger ,2012.
- [10] B. Djenette el bar, Lixiviation du Minerai du Zinc de Chaabet El Hamra et Extraction Sélective des Métaux par la Salicylidèneaniline, thèse doctorat en génie chimique, Université de biskra, Algerie, 2016.
- [11] S. El habiri, Extraction liquide - liquide de Samarium (III) par le  $D_2EHPA$  , TBP, TOP,  $D_2EHPA$  /TBP &  $D_2EHPA$  /TOP et du Cuivre (II) par le D2EHPA , universite abou – bakar belkaid de tlemcen , master , 15 Juin 2014 .
- [12] A. Aidi, Etude thermodynamique de L'extraction des Métaux de transition par la salicylidèneaniline , thèse doctorat en génie chimique, Université de biskra, Algerie, Le 13-01-2013 .
- [13] M. Taube, S. Siekierski, General remarks on synergistic effects in the extraction of U and Pu compounds, Nukleonika, 6, (1961), 489-501.
- [14] C. Parija, P.V.R. Bhaskara Sarma, Hydrometallurgy, 54, 195-204, 2000.
- [15] A. Bara, Effet du milieu aqueux sur l'extraction des métaux de transitions par l'acide caprique, thèse doctorat en génie chimique, Université de biskra, Algerie, Le 11-05-2017.
- [16] A. Bouraqadi Idrissi, institut national polytechnique de Toulouse, (Extraction par solvant : étude et modélisation du système tributylphosphate - acides mono carboxyliques) 2006.

- [17] D. Laiadhi, Extraction synergique du cuivre(II) par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique et le TOPO, thèse doctorat en génie chimique, Université de biskra, Alger, Le 26-06-2008.
- [18] ] M.A. Didi, A. Elias, L. Meddour, M. Attou. A. Azzouz, « Science et technologie des agents extractants organophosphorés », Office des Publication Universités, Alger 35-55, 2004.
- [19] F. Adjel, Association de divers agents de synergie à l'acide caprique dans l'extraction des métaux de transition, thèse doctorat en génie chimique, Université de biskra, Alger en 2015.
- [20] C. F.Baes, R.A. Zingaro, C.F. Coleman, J. Phys. Chem, 62, 129, 1958.
- [21] J.S. Preston, Hydrometallurgy, 9, 115-133, 1982.
- [22] D.B. Dreisinger, W.C. Charles, Solvent Extraction and Ion Exchange, 2, 317-344, 1986.
- [23] E. Jääskeläinen, E. Paatero, Hydrometallurgy, 55, 181-200, 2000.
- [24] M. Ghiaba, Extraction synergique du nickel(II) par l'acide caprique en présence de 1-octanol, mémoire de master en génie chimique, Université de biskra en juin 2014.
- [25] S. Acharya, A. Nayak, Hydrometallurgy, 19, 309-320, 1988.

## **Résumés**

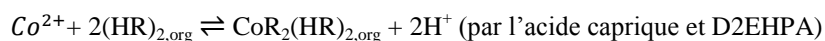
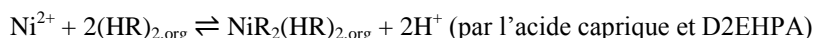
Dans ce travail nous avons établie en première lieu l'extraction simple du nickel(II) et cobalt(II) en milieu sulfate par l'acide caprique (acide décanoïque) puis l'acide D2EHPA à différentes concentrations de 0.01M ; 0.02M et 0.04M dans le chloroforme à 25°C.

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

$NiR_2(HR)_{2,org}$  ;  $CoR_2(HR)_{2,org}$  : La structure monomérique par l'acide caprique dans le chloroforme.

$NiR_2(HR)_{2,org}$  ;  $CoR_2(HR)_{2,org}$  : La structure monomérique par l'acide D2EHPA dans le chloroforme.

Les équilibres d'extraction par l'acide caprique et D2EHPA peuvent être décrits comme suit :



Nous avons établie en deuxième lieu l'extraction sélective du couple nickel(II) et cobalt(II) en milieu sulfate par l'acide caprique puis l'acide D2EHPA en absence et en présence de l'agent synergique le MIBK dans le chloroforme .

Les valeurs du facteur de sélectivité  $\beta$  obtenue montrent que :

- Les valeurs obtenues en présence de l'agent synergique le MIBK avec l'acide caprique montre qu'il y a un effet synergique sur l'extraction du couple étudié d'où le facteur de séparation a augmenté aux pH considérée .
- D'après les résultats obtenus des deux mélanges acide caprique-MIBK et acide D2EHPA-MIBK on peut conclure que le mélange acide caprique-MIBK a donné la meilleur valeur de facteur de séparation  $\beta$  .

**Mots clés** : Extraction liquide-liquide, acide caprique, acide di-2-éthylhexyl phosphorique, méthyl isobutyl cétone, sélectivité, chloroforme, synergisme, Cobalt(II), Nickel(II).

## ملخص :

في هذا العمل قمنا في البداية بالاستخلاص البسيط للنikkel (II) والكوبالت (II) في وسط الكبريتات بواسطة حمض الكابريك (حمض ديكانويك) ثم حمض 2-إيثيل هكسيل الفوسفوريك بتركيز مختلفة 0.01مول/ل ، 0.02 مول/ل ، 0.04 مول/ل في الكلوروفورم عند 25 درجة مئوية.

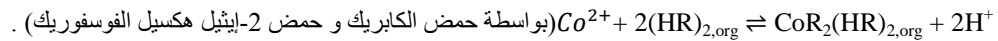
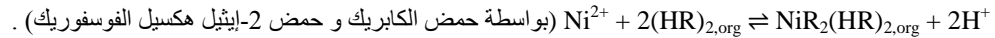
المعاملات الستوكيومترية وبنية المركبات المستخلصة تم تحديدها باستخدام طرق الميل .

المعادن المعدنية المستخلصة في الطور العضوي هي من النوع :

$CoR_2(HR)_2$  ;  $NiR_2(HR)_2$  : ذات بنية احادية مع حمض الكابريك في الكلوروفورم .

$CoR_2(HR)_2$  ;  $NiR_2(HR)_2$  : ذات بنية احادية مع حمض 2-إيثيل هكسيل الفوسفوريك في الكلوروفورم.

توازنات الاستخلاص بواسطة حمض الكابريك و حمض 2- إيثيل هكسيل الفوسفوريك لكلا النوعين من المعقدات هي كما يلي :



قمنا في العمل الثاني بالاستخلاص الانتقائي للثنائيتين النikkel (II) والكوبالت (II) في وسط الكبريتات بواسطة حمض الكابريك متبوعاً بـ حمض 2-إيثيل هكسيل الفوسفوريك وذلك مع غياب وبحضور العامل ميثيل ايزو بوتيل كيتون التآزري في الكلوروفورم.

تبين قيم عامل الانتقائية  $\beta$  الذي تم الحصول عليه ما يلي :

- توضح القيم المتحصل عليها في وجود الميثيل ايزوبوتيل كيتون التآزري مع حمض الكابريك ان هناك تأثير تآزري على استخلاص الثنائيتين المدروستين ، حيث زاد عامل الفصل عند درجة الحموضة المدروسة .
- من النتائج التي تم الحصول عليها من الخليطين حمض الكابريك -العامل ميثيل ايزو بوتيل كيتون و حمض 2-إيثيل هكسيل الفوسفوريك-ميثيل ايزوبوتيل كيتون ، يمكن استنتاج ان الخليط حمض الكابريك -العامل ميثيل ايزو بوتيل كيتون اعطى افضل قيمة لعامل الفصل  $\beta$ .

## الكلمات المفتاحية :

استخلاص سائل- سائل ، حمض الكابريك ، حمض 2-إيثيل هكسيل الفوسفوريك ، العامل ميثيل ايزو بوتيل كيتون ، الانتقائية ، الكلوروفورم ، التآزر ، النikkel والكوبالت .