

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des procédés

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies.

Filière : Génie des Procédés.

Spécialité : Génie Chimique.

Présenté Par : *Messaoudi Nariman, Tir kaouter, et Beladjel Abir*

Thème :

Extraction Liquide-Liquide du Nickel(II) en Milieu Sulfate

Par L'acide Dodécanoïque

Soutenu publiquement le : 12 /06/2022

Devant le jury composé de :

Dr. Bacha Oussama

MCB (UKM Ouargla)

Présidente

Dr. Bouziane Khadidja

MAB (UKM Ouargla)

Examinatrice

Dr. Guerdouh Amel

MCB (UKM Ouargla)

Encadreuse

Dr. Timedjegdine Mebarka

MCB (UKM Ouargla)

Co-encadreuse

Année Universitaire : 2021/2022

****Remerciement****

Nous tenons à remercier et rendre grâce à Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté de mener à bon ce modeste travail.

Au terme de cette étude, nous tenons à exprimer nos vifs

Merci à notre encadreuse Dr. Guerdouh Amel pour son aide, ses précieux conseils et ses commentaires intéressants,

Nos vifs remerciements s'adressent à notre Co encadreuse Dr. Timedjegdine Mebarka pour tous ses efforts et ses conseils pour faire cette mémoire

Nous remercions vivement tous les membres du jury qui ont bien accepté de juger notre travail.

Nos vifs remerciements s'adressent à tous les membres et les personnels responsables du laboratoire de Pr. LADJELS segni et CRAPC à l'université kasdi Merbah-Ouargla, qui nous ont aidés, à accomplir ce travail.

Nous remercions aussi tous les responsables les personnels de notre département de génie des procédés. Enfin nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous

nos amis et collègues, et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin durant laréalisation de ce travail.

Merci à tous

****Dédicace****

Je dédie ce modeste travail

À la source de tendresse, ma chère mère (Rima)

Qui m'a donné le testament, à mon père (Mouloud)

A mes chers sœurs et frères

A tous mes amis, surtout Abir et Nesrine et lham

****Messaoudi Nariman****

****Dédicace****

Je dédie ce modeste travail

À la source de tendresse, mes chers mère et père

*Qui ont eu à cœur de terminer mes études avec amour et
dans le bon sens*

*Et à toutes mes sœurs et amis, en particulier Nariman et
toute ma grande famille*

****BeladjelAbir****

****Dédicace****

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents, T.meek, H.meriem

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur
soutien et leurs prières tout au long de mon parcours
d'études,*

*A mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents,
et leur soutien moral*

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant
allégués, et le fruit de votre soutien infailible,*

Merci d'être toujours là pour moi.

****Tir Kaouter****

RÉSUMÉ :

Dans ce travail, nous avons étudié l'extraction du Nickel(II) en milieu sulfate par l'acide dodécanoïque, en utilisant le chloroforme comme solvant. Deux différents paramètres ont été étudié (pH de la phase aqueuse et la concentration de l'extractant) pour évaluer l'efficacité d'extraction du nickel et déterminer la stœchiométrie des complexes extraits dans la phase organique. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation du pH de la phase aqueuse et la concentration de l'acide dodécanoïque. L'analyse par l'infrarouge et L'UV- Visible montre que le nickel forme un complexe organométallique dans la phase organique, la forme géométrique du complexe extrait est octaédrique.

Mots clés : Extraction liquide-liquide, Nickel(II), les acides carboxyliques, coefficient de distribution.

ABSTRACT:

In this work, we studied the extraction of Nickel(II) in sulfate medium by dodecanoic acid, using chloroform as solvent. Two different parameters were studied (pH of the aqueous phase and the concentration of the extractant) to evaluate the efficiency of nickel extraction and to determine the stoichiometry of the complexes extracted in the organic phase. The results obtained show that the extraction efficiency of extraction increases with increasing the pH of the aqueous phase and the concentration of dodecanoic acid. Infrared and UV-Visible analysis show that nickel forms an organometallic complex in the organic phase, the geometry of the extracted complex is octahedral.

Keywords : Liquid-liquid extraction, Nickel(II), carboxylic acids, distribution coefficient.

مخلص:

درسنا في هذا العمل استخلاص النيكل (II) في وسط كبريتات بواسطة حمض الدوديكانويك، باستخدام الكلوروفورم كمذيب. تمت دراسة معاملين مختلفين (حموضة الوسط المائي وتركيز المستخلص) لتقييم كفاءة استخلاص النيكل ولتحديد المركبات المستخلصة في الطور العضوي. بينت النتائج المتحصل عليها أن كفاءة الاستخلاص تزداد مع زيادة حموضة الوسط المائي وتركيز حمض الدوديكانويك. يوضح تحليل الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية المرئية أن النيكل يشكل معقدًا عضويًا معدنيًا في الطور العضوي، والشكل الهندسي للمركب المستخرج هو ثماني السطوح.

الكلمات المفتاحية: الاستخلاص سائل- سائل، النيكل (II)، الأحماض الكربوكسيلية، معامل التوزيع.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Définition.....	3
I.2. Principe de l'extraction liquide-liquide.....	3
I.3. Différents types d'extraction.....	3
I.3.1. Extraction simple.....	3
I.3.2. Extraction multiple.....	4
a. Extraction discontinue.....	4
b. Extraction continue.....	4
c. Extraction chromatographique.....	4
I.4. Paramètres d'extraction.....	4
I.4.1. Coefficient de distribution (D).	4
I.4.2. Efficacité de l'extraction (E%).....	5
I.4.3. Facteur de séparation(α).....	5
I.5. Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide.....	6
I.5.1. Extraction par échange de cations.....	6
I.5.2. Extraction par chélation	7
I.5.3. Extraction par solvatation	7
I.5.4. Extraction par échange d'anions	8
I.6. Effet de la force ionique.....	8
I.7. Diluants et leur rôle	9
I.8. Eléments bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide.....	10
I.8.1. Extraction des métaux par des différents extractants.....	10
I.8.2. Extraction des métaux par des acide carboxylique.....	11
I.8.3. Extraction du nickel par différents extractants.....	11
I.8.4. Extraction du nickel par les acides carboxyliques.....	12

CHAPITRE II : ***GENERALITÉ SUR LES MÉTAUX LOURDS***

II.1. Généralités sur les métaux.....	14
II.2. Définition des « métaux lourds ».....	14
II.3. Classification des métaux lourds.....	15
II.3.1. Métaux essentiels.....	15
II.3.2. Métaux toxiques.....	15
II.4. Origine des métaux lourds.....	16
II.4.1. Origine naturelles.....	16
II.4.2. Origine anthropique.....	17
III. Aspects théoriques sur le Nickel.....	17
III.1. Généralité.....	17
III.2. Définition.....	18
III.3. Propriétés physiques.....	18
III.4. Propriétés chimiques.....	18
III.5. Utilisations du Nickel.....	19
III.6. Normes de l'OMS.....	20
III.7. Dangers du Nickel métal.....	20
III.8. Complexes organométalliques.....	21

CHAPITRE III : ***GENERALITES SUR LES ACIDES CARBOXYLIQUES***

III.1. Généralités sur les acides carboxyliques.....	22
III.2. Définitions des acides carboxyliques	22
III.3. Nomenclature des acides carboxyliques.....	22
III.4. Propriétés physiques de les acide carboxyliques.....	23
III.5. Réactivité et propriétés chimiques des acides carboxyliques.....	24
III.2. L'acide n-dodécanoïque.....	25
III.2.1. Description de l'acide n-dodécanoïque	25
III.2.2. Application de l'acide n-dodécanoïque.....	25
III.2.3. Propriétés chimiques et propriétés physiques d'acide n-dodécanoïque.....	26
III.2.3.1. Propriétés chimiques de l'acide laurique	26

II.2.4. Stabilité	27
II.2.5. Toxicologie.....	27
II.2.6. Information pour le transport	27
III.2.7. Utilisation de l'acide n-dodécanoïque	27
III.2.7.1. L'alimentation humaine.....	28
III.2.7.2. Utilisations non alimentaires.....	28

CHAPITRE IV :

EXTRACION DU NICKEL(II) EN MILIEU SULFATE PAR L'ACIDE DODECANOIQUE

IV.1. Centre de Recherche Scientifique et Technologique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC)	30
IV.2. Partie expérimentale	31
IV.2.1. Produits et appareillages utilisés.....	31
IV.2.2. Préparation des solutions.....	34
IV.2.4. Procédure analytique de l'extraction.....	35
IV.3. Résultats obtenus	36
IV.3.1. Le spectre d'absorbance de nickel.....	36
IV.3.2. Evaluation de notre système d'extraction.....	36
IV.3.2.1. Essai 2 : HL=0.04M.....	36
IV.3.2.1.1. Effet du ph	36
IV.3.2.2. Essai 2 : HL=0.02M.....	39
IV.3.2.2.1. Effet de Ph.....	39
IV.3.2.3. Effet de concentration.....	41
IV.3.3. Caractérisation du complexe extrait dans la phase organique.....	41
IV.3.3.2. Analyse Infrarouge	43
Conclusion générale	44
Références bibliographiques	45

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

- Figure I.1 :** Schéma du principe de l'extraction liquide- liquide.....5
Figure I.2 : Schéma de principe d'une extraction simple.....6

CHAPITRE IV :

EXTRACTION DE NICKEL(II) EN MIEU SULFATE PAR L'ACIDE DODECANOIQUE

- Figure IV.1 :** spectrophotomètre Cary100UV-VIS31
Figure IV.2 : pH-mètre model HI8424.....32
Figure IV.3 : Balance électronique RADWAG AS 220.R2.....32
Figure IV.4 : Un agitateur magnétique VELPSCIENTIFICA.....33
Figure IV.5 : centrifugeuse ROTINA 380R.....33
Figure IV.6 : spectromètre infrarouge.....33
Figure IV.7 : Schéma montrant les étapes de l'expérience35
Figure IV.8 : Le spectre d'absorbance de nickel (II).....36
Figure IV.9 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D Phase organique : HL dans le chloroforme, [HL]= 0.04M.....38
Figure IV.10 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D Phase organique : HL dans le chloroforme, [HL]= 0.02M.....40
Figure IV.11: Effet de concentration de l'acide dodécanoïque sur le pourcentage d'extraction du nickel.....41
Figure IV.12 : photo du complexe extrait dans la phase organique.....41
Figure IV.13 : Le spectre d'absorbance de complexe.....42
Figure IV.14 : Spectre infrarouge de nickel.....43

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II :

GENERALITÉ SUR LES MÉTAUX LOURDS

Tableau II.1 : Classification périodique des éléments.....	16
Tableau II.2 : Propriétés physiques du Nickel.....	18
Tableau II.3 : Le domaine d'utilisation du nickel.....	20

CHAPITRE III :

GENERALITE SUR LES ACIDES CARBOXYLIQUE

Tableau III.1 : Nomenclature des acides carboxyliques.....	23
Tableau III.2 : Propriétés physiques des acides carboxyliques.....	24
Tableau III.3 : Les températures d'ébullition des acides carboxyliques.....	24
Tableau III.4 : Propriétés physico-chimiques d'acide n-dodécanoïque.....	27

CHAPITRE IV :

EXTRACION DU NICKEL(II) EN MILIEU SULFATE PAR L'ACIDE DODECANOIQUE

Tableau IV.1 : l'évolution de l'absorption en fonction du pH pour HL=0.04M.....	36
Tableau IV.2 : l'évolution de la concentration pour les deux phases en fonction du pH pour HL=0.04M.....	37
Tableau IV.3 : l'évolution de le coefficient de distribution en fonction du pH pour HL=0.04M.....	37
Tableau IV.4 : l'évolution de le pourcentage d'extraction E en fonction du pH pour HL=0.04M.....	38
Tableau IV.5 : l'évolution de l'absorption en fonction du pH pour HL=0.02M.....	39
Tableau IV.6 : l'évolution de concentrations du nickel dans les deux phases en fonction du Ph pour HL=0.02M.....	39
Tableau IV.7 : l'évolution de coefficient d'extraction du Nickel(II) en fonction du pH pour HL=0.02M.....	39

Tableau IV.8 : l'évolution de le pourcentage d'extraction E en fonction de pH pour HL=0.02M
.....40

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les métaux lourds (cadmium, plomb, mercure, chrome, cuivre, nickel...) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Leur impact sur l'environnement se manifeste, non seulement, par leur toxicité forte et néfaste pour le milieu aquatique, mais également par leur accumulation dans les organismes vivants provenant de la chaîne alimentaire. De multiples activités humaines sont responsables de cette pollution et la principale source est d'origine industrielle (métallurgie, tannerie, galvanisation...) [1].

Actuellement, l'exigence de la protection de l'environnement peut être résolue via différents procédés physico-chimiques, cependant, le problème de la valorisation reste entier. En effet, il existe plusieurs procédés qui permettent de récupérer les métaux lourds contenus dans les effluents aqueux parmi lesquels on peut citer la précipitation, l'adsorption, la séparation par membrane, l'extraction liquide-liquide [2].

L'extraction liquide-liquide connue sous le terme d'extraction par solvant, est parmi les procédés physico-chimiques qui ont connu un développement considérable, en comparaison à d'autres méthodes de séparation. Elle représente l'une des techniques prometteuses pour séparer, concentrer et récupérer les ions métalliques à partir de solutions aqueuses en raison de sa simplicité, rapidité et applicabilité à diverses gammes de concentration et de pureté des produits. Elle est également considérée comme étant l'une des méthodes la plus puissante pour des applications hydrométallurgiques, environnementales et analytiques [3].

Dans cette étude nous avons traité l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate par un acide carboxylique qui est l'acide dodécanoïque. Le but est étudié l'extrahibilité de cet acide devant le nickel en fonction du pH de la phase aqueuse et la concentration de l'acide dodécanoïque, aussi déterminer la géométrie des complexes extraits dans la phase aqueuse.

Cette mémoire se compose d'une introduction générale, une conclusion générale et de quatre principaux chapitres :

Dans le premier chapitre nous avons parlé sur des généralités de l'extraction liquide-liquide, quelques définitions sont avérées utiles, suivi par le principe de ce procédé, ainsi que ses types et les différents mécanismes de l'extraction. Dans ce chapitre aussi on a fait quelques notions sur les solvants et leur classement.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le second chapitre concerne des généralités sur les métaux lourdes et leurs utilisations dans des différents domaines.

Le troisième chapitre a pour but d'étudier des généralités sur les acides carboxyliques.

Le dernier chapitre est l'aspect pratique, où nous avons mené l'expérience et analysé les résultats obtenus, lors de l'étude de l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide dodécanoïque.

CHAPITRE I :

***GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-
LIQUIDE ET ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES***

I.1.Définition

L'extraction liquide – liquide ou extraction par solvant est une technique de séparation qui permet de réaliser le transfert d'un ou plusieurs solutés initialement contenus dans une phase aqueuse liquide vers une phase organique non miscible. La phase organique est généralement constituée par un extractant dissous dans un solvant [4].

I.2. Principe de l'extraction liquide-liquide

C'est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles. L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide L_0 vers un autre liquide non miscible S_0 (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (L et S) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichit en soluté et est alors appelé extrait (E), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat(R). La solution initiale L_0 et le solvant pur S_0 sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. Ces deux étapes sont réalisées dans un bac mélangeur-décanteur.

Ainsi l'extraction liquide-liquide est une opération de séparation qui fait intervenir le transfert de matière d'un soluté entre deux phases liquides totalement ou partiellement miscibles entre elles [5].

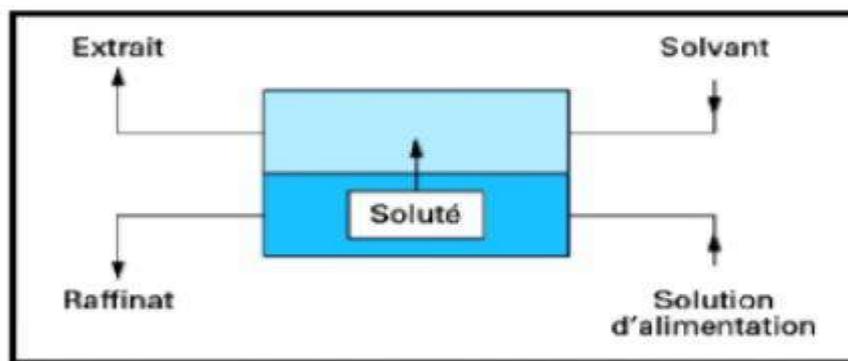


Figure I.1 : Schéma du principe de l'extraction liquide- liquide [2].

I.3. Différents types d'extraction

I.3.1. Extraction simple

L'alimentation est un mélange binaire A-B de teneur en A connue : (fraction massique) On lui ajoute du solvant pur S. Par hypothèse nous considérerons que l'extraction se fait dans un étage idéal (transfert de matière, distillation compartimentée idéale), nous examinerons le cas de

l'opération continue en régime stationnaire, sachant que les mêmes équations seront applicables à l'opération discontinue à condition de remplacer les débits massiques par des quantités de matière nous désignerons par les débits massiques des mélanges correspondants par la teneur en A du mélange M et par sa teneur en S (fractions massiques) ,figure(2) [6].

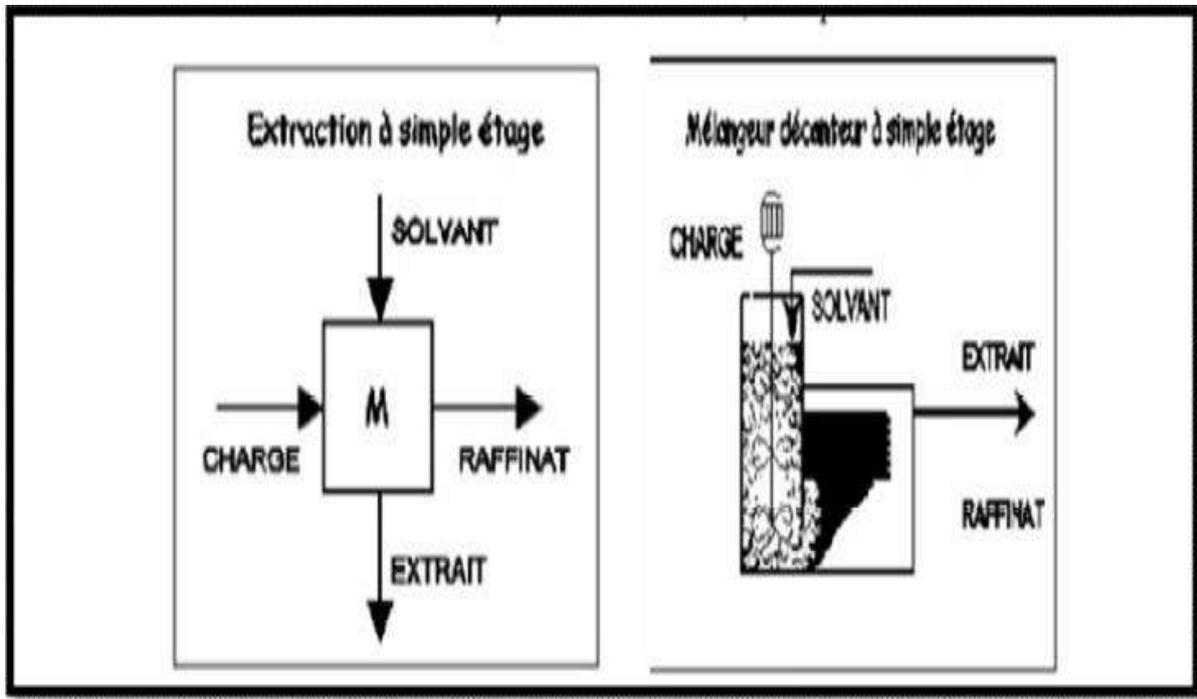


Figure I.2 : Schéma de principe d'une extraction simple [6].

I.3.2. Extraction multiple

La réalisation de ce mode d'extraction peut être soit continue soit discontinue.

a. Extraction discontinue : on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives en utilisant à chaque fois une phase organique neuve.

b. Extraction continue : elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.

c. Extraction chromatographique : la phase liquide mobile est une phase aqueuse.

Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux [7].

I.4. Paramètres d'extraction

I.4.1. Coefficient de distribution (D)

Dans chaque phase, l'activité chimique a est liée à la concentration C par la loi de Nernst [8] :

$$a = \gamma.C \quad (1)$$

Où γ représente le coefficient d'activité [8] :

$$\frac{a_{org}}{a} = \frac{\gamma_{org} \times C_{org}}{\gamma \times C} = \exp \left[\frac{\Delta\mu^\circ}{RT} \right] \quad (2)$$

Dans le cas de solutions infiniment diluées, γ tend vers 1, on a donc [8] :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{a_{org}}{a} = \frac{C_{org}}{C} \quad (3)$$

L'activité chimique devient égale à la concentration pour une température constante.

On écrit donc [8] :

$$\frac{\Delta\mu^\circ}{RT} = C_{ste} \quad (4)$$

Le rapport $\frac{C_{org}}{C}$ vérifie donc la loi de distribution [8] :

$$M \rightarrow M_{org}$$

$$K_d = \frac{a_{org}}{a} = \frac{C_{org}}{C}$$

K_d étant la constante de distribution de l'espèce M entre les deux phases.

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 [8] :

$$D = \frac{C_{org\ total}}{C_{total}} \quad (5)$$

I.4.2. Efficacité de l'extraction E(%)

L'extraction liquide-liquide peut être exprimée par son efficacité ou taux de métal extrait [9] :

$$E(\%) = 100 \times \frac{C_{org} \times V_{org}}{C_{org} V_{org} + C V} = 100 \times \frac{D}{D + \left(\frac{V}{V_{org}}\right)} \quad (6)$$

L'efficacité $E(\%)$ met en évidence le rapport des phases organique et aqueuse.

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V = V_{org}$), on obtient [9] :

$$E(\%) = 100 \times \frac{D}{D+1} \quad (7)$$

I.4.3. Facteur de séparation (α)

Le facteur de séparation, appelé aussi coefficient de sélectivité α_{MN} de deux éléments M et N , est défini comme étant le rapport de leurs coefficients de distribution respectifs D_M et D_N , établis dans les mêmes conditions [9] :

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (8)$$

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité, cette condition n'étant valable que si les valeurs D_M et D_N ne sont pas très élevées [9].

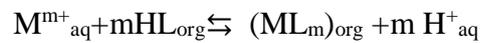
I.5. Classification des mécanismes d'extraction liquide-liquide

On peut caractériser un système d'extraction d'après son mode de fonctionnement (simple distribution physique, distribution par solvataion, chélation, formation de composés, échange ionique etc....) ou d'après la nature de l'extractant (solvant inerte, extractant de type basique, acide chélatant, ionique ou neutre). Marcus et Kertes ont réparti les systèmes d'extraction suivant quatre classes, associées, selon Rydberg et al, à la formation de complexes caractéristiques :

- ✓ L'extraction par échange de cations.
- ✓ L'extraction par chélation.
- ✓ L'extraction par solvataion.
- ✓ L'extraction par échange d'anions [10].

I.5.1. Extraction par échanges de cations

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons, entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse. Ces extractants sont des acides organiques lipophiles, caractérisés par un groupement échangeur de proton (-COOH, -SO₃H, =NH₃, -SH, PO₃H₂, -NH₂, ...), forment avec les cations métalliques des sels organosolubles. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations métalliques de la phase aqueuse, cette réaction est régie par l'équilibre suivant [11] :



Avec :

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{org} [H^+]_{aq}^m}{[M^{m+}]_{aq} [HL]_{org}^m} \quad (9)$$

Le coefficient de distribution du métal est défini par [11] :

$$D = \frac{[ML_m]_{org}}{[M^{m+}]_{aq}} \quad (10)$$

Donc :
$$\log D = \log K_{ex} + m \log [HL]_{org} + mpH \quad (11)$$

L'étude des courbes $\log D = f(pH)$ et $\log D = f(\log [HL]_{org})$ nous renseigne sur le nombre de protons échangés et sur la nature du complexe extrait. Ces extractions sont sensibles au pH. Un pH élevé favorise l'extraction tandis que l'extraction s'effectue avec des solutions suffisamment acides.

Le facteur de séparation de deux cations métalliques M^{+m} et N^{+n} est défini par la relation [11] :

$$\log \alpha_{MN} = \log \frac{D_M}{D_N} = \log \frac{K_M}{K_N} + (m+n) \log [HL]_{org} + (m-n)p \quad (12)$$

La sélectivité de séparation augmente avec l'augmentation du 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 que de la différence des valeurs des constantes d'extraction et de la différence des rayons ioniques des cations étudiés, le moins volumineux étant le mieux extrait.

I.5.2. Extraction par chélation

Dans le procédé d'extraction par chélation, l'extractant agit à la fois comme un solvant et comme un échangeur de cation. Il possède un groupement fonctionnel acide faible (-OH ou -SH) et un groupement donneur (atomes d'oxygène ou d'azote), susceptible de se coordonner avec le métal. Celui-ci est extrait sous forme d'un chélate métallique. L'équilibre est décrit comme suit [11] :



I.6.3. Extraction par solvation

Les extractants possèdent des groupements donneurs (O, N, S, P) sans proton labile.

Par l'intermédiaire de ces groupements, l'extractant peut partiellement ou totalement remplacer les molécules d'hydratation du cation et solvater ou complexer le métal. L'espèce est extraite sous forme d'une paire d'ions complexe.

L'extraction par solvation d'un cation métallique M^{m+} d'un milieu aqueux contenant l'anion minéral A^- par un extractant L, est décrite par l'équilibre suivant :



Avec :

$$K_{ex} = \frac{[ML_nA_m]_{org}}{[L]_{org}^n [A^-]_{aq}^m [M^{m+}]_{aq}} \quad (13)$$

Le coefficient de distribution du métal est :

$$D_M = \frac{[ML_nA_m]_{org}}{[M^{m+}]_{aq}}$$

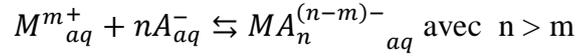
D'où

$$\log D = \log K_{ex} + m \log [A^-]_{aq} + n \log [L]_{org} \quad (14)$$

D'après cette expression, le coefficient de distribution (D) augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant (L) dans la phase organique ou de l'anion (A^-) dans la phase aqueuse.

I.5.4. Extraction par échange d'anions

Dans certains milieux aqueux, les ions métalliques peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques.



L'extraction d'anions métallates est associée à des cations organiques [ammonium(R₄N⁺), arsonium (R₄As⁺), phosphonium (R₄P⁺)] accompagnés par un anion minéral X⁻.

L'équilibre d'extraction correspond dans un échange d'anions qui doit satisfaire à l'électroneutralité des phases :

$$MA_{aq}^{(m-n)-} + (n-m)B^+X_{org}^{-} \rightleftharpoons B_{(n-m)}^+MA_n^{(n-m)-}{}_{org} + (n-m)X_{aq}^{-}$$

$$K_{ex} = \frac{[B_{(n-m)}^+MA_n^{(n-m)-}]_{org} [X^-]_{aq}^{(n-m)}}{[MA_n^{(n-m)-}]_{aq} [B^+X^-]_{org}^{(n-m)}} \quad (15)$$

Donc :

$$\log D = \log K_{ex} + (n-m) \log [B^+X^-]_{org} - (n-m) \quad (16)$$

D'après cette relation, l'augmentation de la concentration du cation organique (B⁺, X⁻) et la réduction de la concentration de l'anion X⁻ en phase aqueuse améliore l'extraction [12].

I.6. Effet de la force ionique

La force ionique notée I, est un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse. Dans le procédé d'extraction la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet très important sur l'extraction des ions métalliques, puis que la concentration est liée à la force ionique du milieu aqueux.

La force ionique est définie par l'expression suivante et s'exprime en mol.L⁻¹.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (17)$$

I : La force ionique du milieu aqueux.

Z_i : Nombre de charge de l'espèce i.

C_i : Concentration molaire de l'espèce i [9].

I.7. Diluants et leur rôle

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

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

- ✓ La densité éloignée de celle de la phase aqueuse.
- ✓ La faible viscosité.
- ✓ La tension interfaciale avec l'eau suffisamment élevée pour faciliter la décantation.
- ✓ La faible volatilité.
- ✓ Le point éclair élevé.

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

Souvent, des critères d'ordre économique et technique entrent en jeu dans le choix.

Les solvants qui présentent un moment dipolaire permanent sont définis comme solvants dipolaires par opposition aux solvants apolaires qui ne possèdent pas de moment électrique.

Selon les interactions spécifiques avec le soluté, on peut classer les solvants en :

✓ **Solvants protiques (hydrogène mobile)** : eau, ammoniac, alcools, phénols, acides, amides non substitués.

✓ **Solvants aprotiques dipolaires** : (ne peuvent pas donner de protons mais sont fortement polaires) : cétones, diméthylformamide, dérivés nitrés, nitriles, sulfones.

✓ **Solvants aprotiques apolaires** : essentiellement les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.

Ces classifications n'ont rien de rigoureux, de nombreuses autres sont encore proposées.

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

Lorsque dans une molécule le centre de gravité des charges (électrons-noyaux) ne sont pas confondus, celle-ci possède un moment électrique (ou moment dipolaire) (μ). Ce moment définit en quelque sorte l'énergie de liaison (de van der Waals).

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

Dans le tableau 1, on donne les principaux solvants utilisés dans les opérations d'extraction liquide-liquide des métaux [13].

I.8. Eléments bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide

I.8.1. Extraction des métaux par des différents extractants

M. Hadj youcef et coll. Ont étudié le processus d'extraction par point trouble en employant le ligand chélatant bidenté base de Schiff N-salicylidèneaniline, pour extraire et séparer le cuivre(II) dans un milieu sulfate, en présence d'un surfactant non ionique, le Lutensol A7N. Le processus utilisé est basé sur la formation d'un complexe organique du cuivre (II) qui est soluble dans la phase micellaire du surfactant non ionique, Lutensol A7N. Ensuite, le complexe du cuivre (II) formé est extrait dans la phase riche en surfactant à une température au-dessus de la température du point trouble [14].

En 2011, Fatima Ghebghoub. A étudié l'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) dans différents solvants polaires et non polaires à 25°C. L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans les systèmes (chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, méthylisobutylcétone, cyclohexane, 1-octanol) –eau (Na₂SO₄) a montré que la valeur de A_{pk} suit l'ordre croissant suivant : 1-octanol < méthylisobutylcétone < cyclohexane < tétrachlorure de carbone < toluène < dichlorométhane ~ chloroforme [15].

En 2012, Benkacem Samra a étudié l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par la N-salicylidèneaniline dans différents solvants polaires et non polaires à 25°C. Elle a trouvé que l'efficacité d'extraction du cuivre(II) par la N-salicylidèneaniline a diminué dans l'ordre: Cyclohexane > dichlorométhane > xylène ~ chloroforme > n-heptane > 1-octanol > Méthylisobutylcétone [14].

En 2017, Almi Sana a traité l'extraction synergique du cuivre (II), nickel(II) et du cobalt (II) en milieu sulfate par la salicylidèneaniline (HSA) et ses trois isomères, la salicylidène ortho-toluidine (HSOT), méta-toluidine (HSMT) et para-toluidine (HSPT) dans le chloroforme en présence et en absence des agents synergiques, dans lequel l'extraction du métal est proportionnelle au pH du milieu aqueux et de la concentration de l'extractant. Elle a montré que

les complexes extraits dans la phase organique en absence de l'agent synergique sont de type CuL_2 et $\text{CuL}_2(\text{HL})$, NiL_2 , CoL_2 et $\text{CoL}_2(\text{HL})$ dans le chloroforme [10].

Extraction des métaux par des acides carboxyliques

En 1988, F.M. Doyle, D. Pouillon ont étudié l'extraction par solvant de métaux avec des acides carboxyliques — Coextraction de métaux de base avec Fe(III) et caractérisation de complexes carboxylates sélectionnés, un acide mono-carboxylique tertiaire en C10, a été examiné dans des solutions de nitrate, de chlorure et de sulfate à 25°C et 60°C. Ni, Zn et Cu ont été coextraits avec Fe, en particulier à pH relativement bas ; Co, Mn et Mg ont également été coextraits avec Fe dans des solutions de sulfate. La spectrophotométrie UV/visible a indiqué que Fe(III) forme des complexes de carboxylates mixtes avec Mn, Co et Ni, ayant des rapports Fe:M(II) de 3:2, 2:1 et 2:1+3:1, respectivement. La spectrophotométrie infrarouge a également mis en évidence ces complexes, ainsi qu'un complexe mixte Fe-Zn. La spectrométrie de masse a suggéré l'existence d'un complexe dimère Ni carboxylate, d'un complexe trimère Fe et d'un complexe tri nucléaire mixte Fe_2Ni . Ils ont trouvé qu'une forte corrélation entre la coextraction et la formation de complexes de carboxylates mixtes [16].

Bara Aicha a étudié l'effet du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique dans le chloroforme à 25°C. L'étude du comportement acido-basique d'acide caprique dans les systèmes chloroforme-eau (Na_2SO_4) et 1-butanol-eau (Na_2SO_4) a montré que : pK_A 1-butanol < pK_A chloroforme [17].

En 2017, Amel Geurdouh.A a étudié l'influence du solvant sur l'extraction du cuivre(II) et du chrome(III) en milieu nitrate par l'acide laurique et la salicylidèneaniline. Différents solvants non polaires et polaires ont été employés pour évaluer l'efficacité d'extraction des métaux utilisés et déterminer la stoechiométrie des complexes extraits dans la phase organique [2].

Extraction du nickel par différents extractants

En 2018, Aidi Amel et Barkat Djamel ont étudié l'extraction du Ni(II) et Co(II) en milieu sulfate par une base de Schiff type salicylidèneaniline dans différents solvants à 25°C, et cela afin de déterminer les meilleurs paramètres d'extraction pour ces métaux. L'extraction liquide-liquide du Ni(II) et Co(II) par la salicylidèneaniline a été étudiée en fonction du pH, de la concentration de l'extractant, la variation de la nature du diluant et l'effet de la température. Les stoechiométries des complexes organométalliques extraits ont été déterminées par la méthode bi-logarithmique des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique est de type NiL_2

dans le cyclohexane, chloroforme et le toluène, et de type COL2 dans le cyclohexane ; COL2 avec COL2HL dans le toluène ; et COL2HL dans le chloroforme. Les valeurs des constantes d'extraction du Ni(II) et Co(II) dans les différents solvants ont été déterminées et suivent l'ordre décroissant suivant : Cyclohexane > Toluène Chloroforme. Les paramètres thermodynamiques à savoir les enthalpies, les entropies et les énergies libres d'extraction de ces métaux ont été déterminés [1].

D'autre part l'extraction liquide-liquide du nickel (II), du cuivre (II) et du cobalt (II) par la salicylidèneaniline dans différents diluants a été aussi étudiée par Y. Boukraa et coll. Différentes stoechiométries des complexes organométalliques extraits ont été déterminées par la méthode d'analyse des pentes. Le mode principal d'action du salicylidèneaniline au cours de l'extraction des métaux est l'échange cationique et les espèces extraites sont: CuL2 (HL), CoL2 (HL) et le NiL2 [18].

Extraction du nickel par des acides carboxyliques

En 1985, M.P. Elizalde, J.M. Castresana, M.C.Alonso ont étudié L'extraction de Ni(II) à partir d'un milieu nitrate de force ionique 2,0 mol dm⁻³ par l'acide n-dodécanoïque (HA) dissous dans le toluène a été étudiée à 293 K. Mesures de distribution de l'ion métallique dans une large gamme de pH et de concentration d'acide ont été réalisées. Des données expérimentales, traitées par différentes méthodes graphiques ainsi que numériquement par le programme LETAGROP-DISTR, ont été expliquées en supposant la présence dans la phase organique des espèces NiA2, NiA2(HA)2, [NiA2(HA)2]2 et [NiA2(HA)2]3. Les constantes d'équilibre pour les différentes réactions d'extraction sont données [19].

J.S. Preston.A étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique¹⁰, 2-bromodécanoïque, naphthénique et disopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide2-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 : $Mn^{+} + m/2(HL)_2 ML_n(HL)_{m-n} + nH^{+}$ [20].

En 2018, Benalia Houria, a étudié l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) en milieu sulfate par l'acide caprique (l'acide décanoïque) dans une large gamme de concentration de 0.005 à 2 M dissous dans le chloroforme à 25°C.

Les complexes de nickel(II) extraits dans la phase organique ont, respectivement, pour stœchiométrie : $\text{NiL}_2.2\text{HL}$ et $(\text{NiL}_2.2\text{HL})_2$ dans la gamme de faible et forte concentration en acide caprique. La formation des complexes de caprate du nickel(II) monomériques (mononucléaires) est du type, $\text{NiL}_2.4\text{HL}$, aux concentrations en extractant les plus élevées de 1.6–2 M. Alors les constantes d'extraction pour chaque espèce sont déterminées. Une étude comparative des résultats de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) est réalisée. L'ordre de l'extraction pour les trois métaux par l'acide caprique est le suivant : $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$ [3].

CHAPITRE II :
LES METAUX LOURDS

II.1. Généralités sur les métaux

Le terme métal lourd n'a pas de définition scientifique (Seigneur, 2018). On considère généralement que ce sont des éléments métalliques dont la masse volumique est supérieure à 5 g/cm³. Les métaux pour lesquels des mesures de contrôle et de réduction des émissions dans l'ensemble des compartiments air, eau, sols ont été mises en place aux niveaux international, européen et national, regroupent un ensemble de composés métalliques reconnus pour leurs effets toxiques. La Convention sur la pollution atmosphérique.

Transfrontière à longue distance (Convention LRTAP) a été la première convention à suivre les métaux dans l'environnement et à mettre en place un Protocole international visant à réduire les émissions de trois métaux lourds (cadmium (Cd), mercure (Hg), plomb (Pb)), (Aarhus 2012). Le rapportage des émissions dans l'atmosphère par les Parties est obligatoire pour ces trois métaux, et le rapportage de nombreux autres métaux est encouragé. La France rapporte l'ensemble des métaux concernés par la Convention LRTAP soit :

- arsenic (As).
- cadmium (Cd).
- chrome (Cr).
- cuivre (Cu).
- manganèse (Mg).
- mercure (Hg).
- nickel (Ni).
- plomb (Pb).
- sélénium (Se).
- zinc (Zn).

Ainsi, parmi les métaux suivis en termes d'inventaires des émissions dans l'atmosphère, certains correspondent à la définition de « métal lourd » et d'autres non. Ainsi, le zinc ne peut être qualifié de métal lourd. Il fait partie des métaux contrôlés pour sa toxicité. L'arsenic n'est pas un métal mais un métalloïde (ayant des caractéristiques d'un métal mais aussi des caractéristiques opposées), reconnu très toxique [18].

II.2. Définition des « métaux lourds »

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g.cm³ (Adriano, 2001).

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques [19].

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe d'un point de vue scientifique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11).
- Tout métal ayant un effet toxique pour le système biologique et environnemental [30].

II.3. Classification des métaux lourds

II.3.1. Métaux essentiels

Sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques (Loué, 1993) (tableau (1)). Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du milli-molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides (Kabata-Pendias et Pendias, 2001) [20].

II.3.2. Métaux toxiques

Ils ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Le terme métaux lourds, « heavymetal », implique aussi une notion de toxicité. Le terme « éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement (Baker et Walker, 1989). Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et les environnements (tableau (1)) [20].

Tableau II.1: Classification périodique des éléments [20].

Période	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII																																																																																																																
1 couche K	H Hydrogène 1 1.0																	He Hélium 2 4.0																																																																																																																
2 couche L	Li Lithium 3 7.0	Be Béryllium 4 9.0															B Bore 5 10.8	C Carbone 6 12.0	N Azote 7 14.0	O Oxygène 8 16.0	F Fluor 9 19.0	Ne Neon 10 20.2																																																																																																												
3 couche M	Na Sodium 11 23.0	Mg Magnésium 12 24.3															Al Aluminium 13 27.0	Si Silicium 14 28.1	P Phosphore 15 31.0	S Soufre 16 32.1	Cl Chlore 17 35.5	Ar Argon 18 39.9																																																																																																												
4 couche N	K Potassium 19 39.1	Ca Calcium 20 40.1	Sc Scandium 21 45.0	Ti Titane 22 47.9	V Vanadium 23 50.9	Cr Chrome 24 52.0	Mn Manganèse 25 54.9	Fe Fer 26 55.8	Co Cobalt 27 58.9	Ni Nickel 28 58.7	Cu Cuivre 29 63.5	Zn Zinc 30 65.4	Ga Gallium 31 69.7	Ge Germanium 32 72.6	As Arsenic 33 74.9	Se Sélénium 34 79.0	Br Brome 35 79.9	Kr Krypton 36 83.8																																																																																																																
5 couche O	Rb Rubidium 37 85.5	Sr Strontium 38 87.6	Y Yttrium 39 88.9	Zr Zirconium 40 91.2	Nb Niobium 41 92.9	Mo Molybdène 42 95.9	Tc Technétium 43 98.9	Ru Ruthénium 44 101.1	Rh Rhodium 45 101.1	Pd Paladium 46 106.4	Ag Argent 47 107.9	Cd Cadmium 48 112.4	In Indium 49 114.8	Sn Étain 50 118.7	Sb Antimoine 51 121.8	Te Tellure 52 127.6	I Iode 53 126.9	Xe Xénon 54 131.3																																																																																																																
6 couche P	Cs Césium 55 132.9	Ba Baryum 56 137.3	La Lanthane 57 138.9	Hf Hafnium 58 178.5	Ta Tantale 59 180.9	W Wolfram 60 183.8	Re Rhenium 61 186.2	Os Osmium 62 190.2	Ir Iridium 63 192.2	Pt Platine 64 195.1	Au Or 65 197.0	Hg Mercure 66 200.6	Tl Thallium 67 204.4	Pb Plomb 68 207.2	Bi Bismuth 69 208.9	Po Polonium 70 209	At Astatine 71 210	Rn Radon 72 222																																																																																																																
7 couche Q	Fr Francium 87	Ra Radium 88	Ac Actinides 89	Ku Kouratides 90	Ha Hahnium 105																																																																																																																													
	<table border="1"> <tr> <td>106</td><td>107</td><td>108</td><td>109</td><td>110</td><td>111</td><td>112</td><td>113</td><td>114</td><td>115</td><td>116</td><td>117</td><td>118</td><td>119</td><td>120</td><td>121</td><td>122</td><td>123</td><td>124</td> </tr> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Th</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td><td colspan="5"></td> </tr> <tr> <td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td><td colspan="5"></td> </tr> <tr> <td>74</td><td>75</td><td>76</td><td>77</td><td>78</td><td>79</td><td>80</td><td>81</td><td>82</td><td>83</td><td>84</td><td>85</td><td>86</td><td>87</td><td>88</td><td>89</td><td>90</td><td>91</td><td>92</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lw</td><td colspan="4"></td> </tr> <tr> <td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td><td colspan="4"></td> </tr> </table>																		106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Th	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71						74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw					90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124																																																																																																																
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Th	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																																																																																					
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																																																																																					
74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92																																																																																																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																																																																																																																					
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																																																																																					

Légende

- nombre de masse de l'isotope le plus abondant = nombre de nucléons
- nombre atomique = nombre de protons
- masse molaire atomique en g.mol⁻¹
- symbole
- nom

Hydrogène
Métaux vrais
Métaux de transition
"Métalloïdes"
Non métaux
Gaz rares
Lanthanides
Transuraniens

II.4. Origine des métaux lourds

II.4.1. Origine naturelle

Les métaux lourds (plomb, cadmium, nickel, zinc, cuivre, uranium, etc.) se trouvent de manière naturelle dans le sol. Les roches qui en contiennent les transmettent à la terre en se dégradant lentement. On retrouve ainsi de l'uranium un peu partout dans les Alpes et parfois dans le Plateau (vallée de l'Emmental) et dans le Jura. « Pour d'autres métaux comme le plomb, le zinc ou le cuivre, nous avons peu de données, sauf autour d'anciennes mines, explique Nicolas Meisser, conservateur du Musée cantonal de géologie à Lausanne. L'arsenic, en revanche, nous intéresse plus. Nous avons remarqué qu'il y en a partout, à des concentrations étonnamment élevées, parfois alarmantes, notamment dans la région du Malcantone au Tessin. Cet état des choses découle de la formation des Alpes et existe depuis des millions d'années mais n'en est pas moins préoccupant [21].

II.4.2. Origine anthropique

Les métaux lourds (plomb, cadmium, nickel, zinc, cuivre, uranium, etc.) se trouvent de manière naturelle dans le sol. Les roches qui en contiennent les transmettent à la terre en se dégradant lentement. On retrouve ainsi de l'uranium un peu partout dans les Alpes et parfois dans le Plateau (vallée de l'Emmental) et dans le Jura. « Pour d'autres métaux comme le plomb, le zinc ou le cuivre, nous avons peu de données, sauf autour d'anciennes mines, explique Nicolas Meisser, conservateur du Musée cantonal de géologie à Lausanne. L'arsenic, en revanche, nous intéresse plus. Nous avons remarqué qu'il y en a partout, à des concentrations étonnamment élevées, parfois alarmantes, notamment dans la région du Malcantone au Tessin. Cet état des choses découle de la formation des Alpes et existe depuis des millions d'années mais n'en est pas moins préoccupant [22].

III. Aspects théoriques sur le nickel

III.1. Généralité

Le nickel (Ni) est un métal blanc argenté malléable qui représente 0,8 à 0,9 % de la croûte terrestre.

Dans l'environnement, le nickel est présent à des concentrations très faibles. Dans les sols, sa concentration varie de moins d'1 mg/kg de poids sec à plus de 10000 mg/kg. Sur le plan atmosphérique, elle est généralement inférieure à 10ng/m³ mais est supérieure à 100 ng/m³ en zone urbaine. Dans les eaux souterraines, de surface et dans l'eau destinée à la consommation humaine, sa concentration est généralement comprise entre 1 et 10 µg/L. Les principales sources sont la combustion de charbon ou de fuel, l'incinération des déchets, l'épandage des boues d'épuration, l'extraction et la production de nickel, la fabrication de l'acier, le nickelage et les fonderies de plomb.

Les principales caractéristiques physiques du nickel et des oxydes de nickel font de ce métal un bon conducteur électrique et thermique avec des propriétés magnétiques. On le retrouve dans la production d'alliages non ferreux utilisés par exemple dans la fabrication de pièces de monnaie, d'outils, d'ustensiles de cuisine.... Il est également utilisé dans l'industrie manufacturière (métallurgie, agroalimentaire, minéraux non métalliques, matériaux de construction et la chimie) et dans la transformation de l'énergie (raffinage du pétrole et la production électrique). Le nickel est également présent dans des produits à base de métaux comme les bijoux.

Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. Les concentrations les plus élevées en nickel se retrouvent dans le cacao, le chocolat, le soja, les légumes secs, les noix et les céréales [23].

III.2. Définition

Le nickel est un métal de couleur gris-argent, très brillant par polissage, de famille des métaux non-ferreux. Le nickel est malléable et ductile, conducteur de chaleur et d'électricité, fortement résistant à la corrosion et à l'oxydation, capable d'être magnétisé et d'être combiné avec d'autres métaux. Les états d'oxydation du nickel les plus communs sont : 0, +I, +II, +III et +IV. Cependant l'état d'oxydation le plus courant est le degré +II. Il résiste bien, ainsi que nombre de ses alliages, à la corrosion par les halogènes, les acides, les bases et par des produits chimiques variés. On utilise cette propriété dans les revêtements protecteurs. Le nickel est un excellent catalyseur de réduction, d'hydrogénation en milieu liquide et gazeux [24].

III.3. Propriétés physiques

Métal dur, malléable et ductile, blanc, assez magnétique, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, surtout estimé pour ses alliages avec Cu, Fe, Cr. Utilisé en électroplastie pour la protection des métaux, C'est ce que montre le tableau (2) [25].

Tableau II.2 : Propriétés physiques du nickel.

Symbole	Ni
Nombre atomique	28
Masse atomique g/mol	58.71
Densité	8.9
Température de fusion(°C)	1450
Température d'ébullition(°C)	3000
Rayons atomique (A ⁰)	1.24
Rayons ionique (A ⁰) Ni ⁺²	0.78

III.4. Propriétés chimiques

À température ordinaire, le nickel n'est pratiquement pas attaqué par l'oxygène ; à chaud, il se recouvre d'une pellicule de monoxyde de nickel, seul produit de la réaction entre 300 et 700 °C. Le nickel en poudre obtenu par réduction de l'oxyde par l'hydrogène entre 250 et 350 °C est pyrophorique ; le produit obtenu à 450 °C s'oxyde à l'air à 150 °C avec explosion.

À froid et en absence d'humidité, le métal résiste bien aux halogènes ; en présence d'eau, il est attaqué en surface avec formation d'halogénures ; à chaud, les halogènes réagissent sans incandescence.

Dans un courant d'oxyde de carbone, le nickel se volatilise entre 45 et 70 °C pour donner du tétra carbonyle de nickel, réaction utilisée pour l'affinage du métal. Difficilement attaqué par les acides chlorhydrique et sulfurique, le nickel se dissout lentement dans l'acide nitrique, avec formation d'oxydes d'azote irritants et toxiques. Sa réaction avec les acides libère de l'hydrogène qui peut former des mélanges explosifs dans l'air. Il est corrodé par certaines solutions salines (chlorure de sodium notamment) mais résiste bien aux solutions alcalines. Il peut réagir violemment avec les agents oxydants forts.

Le nickel en poudre chauffé avec du soufre, du sélénium ou du nitrate d'ammonium peut réagir vivement. Il réagit à chaud également avec le phosphore, l'arsenic, le bore, le carbone et le silicium. Il réduit un certain nombre d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques, notamment les hydroxydes alcalins. Fondu, il donne des alliages avec de nombreux métaux. Le nickel en poudre très fine peut être pyrophorique.

En chimie organique, le nickel, surtout à l'état divisé, catalyse un grand nombre de réactions (hydrogénation, dés hydrogénation, oxydation, condensation, cyclisation, isomérisation...). Certains de ses alliages et de ses composés possèdent des propriétés analogues [26].

III.5. Utilisations du Nickel

L'acier inoxydable constitue l'utilisation finale la plus importante du nickel ; cette utilisation représente les deux tiers de la consommation totale. Le nickel est également utilisé comme agent d'alliage dans la fabrication de produits en métaux ferreux et non ferreux.

La galvanoplastie est une autre utilisation du nickel. Ce procédé consiste à recouvrir un objet de métal d'une fine couche de nickel comme élément décoratif ou pour conférer une résistance à la corrosion et à l'usure.

Alors que l'emploi du nickel dans la production de piles nickel-cadmium est bien connu, son emploi dans la production de batteries au lithium-ion pour les véhicules électriques et hybrides constitue une nouvelle utilisation notable [27], le tableau (3) montre les différentes utilisations du nickel :

Tableau II.3 : Domaine d'utilisation du nickel [32].

Magasins d'utilisation de nickel	Ses usages
Domaine industriel	Le nickel est principalement utilisé dans la fabrication d'alliage, et est également utilisé dans la pièces et piles.
Industries chimiques	Le nickel est utilisé dans l'industrie chimique Car c'est un élément très bien stimulé, il est utilisé dans l'industrie du matériel vaisseaux chimiques.
Industries médicales	Il est utilisé dans la plupart des industries Outils médicaux, car ils rentrent dans l'installation de prothèses de dentaires, de vis et d'os pour le corps, et dans les outils car ils opérations d'implants dentaires.
Fabrication d'appareils électroménagers	Car il entre dans choses, de fabrication de beaucoup comme des meubles de maison, des robinets d'eau et des pommes de douche il est utilisé comme pièces de rechange pour les machines et fait des réservoirs d'huile, et ses réservoirs.

III.6. Normes de l'OMS

Nickel A l'état naturel est présent dans l'environnement en très petite quantité. Il est très utilisé dans le monde de l'industrie, notamment pour la production d'objets métalliques. La norme légale à ne pas dépasser concernant la teneur en nickel de l'eau est de 20 microgrammes par litre ($\mu\text{g/l}$). Une teneur inférieure ou égale à cette norme ne présente aucun risque pour la santé. En 2016, la concentration en nickel de l'eau distribuée par in BW n'a pas dépassé 16 $\mu\text{g/l}$ [29].

III.7. Dangers du Nickel

L'inhalation des poussières de nickel expose à des risques d'intoxication aiguës. Si l'exposition est longue il peut être à l'origine d'un risque de fibrose pulmonaire et de cancer du poumon ou des voies aérodigestives supérieures.

Le nickel est très toxique par ingestion, par exemple la prise de 0.1 g per os provoque de graves troubles digestifs. Le nickel est sensibilisant, il peut induire des réactions allergiques cutanées.

Il existe de nombreuses formes d'exposition au nickel; Cet élément étant essentiel dans l'alimentation des plantes, la consommation orale via l'alimentation représente une source naturelle majeure d'exposition au nickel. Cependant, le nickel se trouve généralement en faibles concentrations dans la nature ; Ce qu'une personne ingère est excrété quotidiennement avec de l'urine ou des matières fécales sans absorption, Les composés de nickel sont classés comme cancérogènes, en particulier lors de l'inhalation de leurs fumées ,selon les données d'études évaluant l'état de santé des travailleurs exposés aux fumées de composés de nickel pendant les opérations minières ,En plus des études soutenant des expériences menées sur des rats et des souris.

Le composé de nickel tétra carbonyle, en particulier, représente l'un des composés dangereux du nickel, car son danger provient du fait qu'il est un gaz toxique, du nickel métal lui-même et du danger de libérer du monoxyde de carbone toxique.

Chez certaines personnes, le contact direct de la peau avec le nickel métallique peut provoquer un type de dermatite de contact allergique, également appelée « allergie au nickel » et il s'agit d'une affection relativement courante. Le nickel est fréquemment utilisé en joaillerie, notamment dans la fabrication de boucles d'oreilles Il a également été constaté en 2002 que les pièces de 1 et 2 euros contenaient des concentrations relativement élevées de nickel, ce qui a conduit à l'apparition de cas d'allergie au nickel chez certains [28].

III.8. Complexes organométalliques

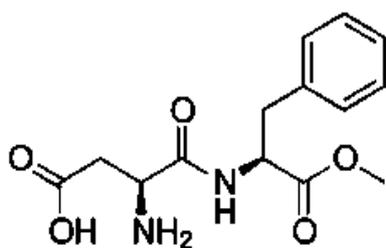
Cette chimie concerne la chimie des complexes. Un complexe est une molécule résultant de l'association d'un ion métallique et d'un ou plusieurs ligands pouvant être un ion monoatomique (exemples : F^- , O_2^-), une molécule diatomique (exemples : CO , CN^-) ou poly atomique (exemples : le benzène C_6H_6 , H_2O).

La chimie organométallique est une branche qui traite uniquement des complexes à liaisons métal-carbone fortement covalentes dans lesquels l'ion métallique est à un degré d'oxydation faible (0, +I) voire même négatif. Les autres complexes pour lesquels la liaison métal-ligand est plus ionique et où les métaux ont des degrés d'oxydation plus élevés (+II, +III) sont le domaine de la chimie de coordination. La structure électronique ainsi que la réactivité de ces complexes est l'objet d'un autre chapitre [31].

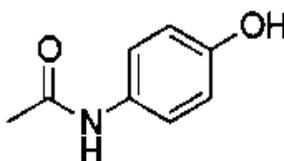
CHAPITRE III :
GENERALITES SUR LES ACIDES
CARBOXYLIQUES

III.1. Généralités sur les acides carboxyliques

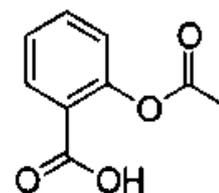
Les acides carboxyliques et leurs dérivés apparaissent dans la composition de nombreux produits d'usage courant tels que les médicaments, les additifs alimentaires, les produits cosmétiques, les matières plastiques... Ainsi, l'aspartame possède une fonction acide, amide et ester, le paracétamol une fonction amide, et l'aspirine a une fonction acide et ester.



Aspartame



Paracétamol



Aspirine

Les esters ont souvent une odeur agréable, notamment de fruit. Très utilisés dans l'industrie agroalimentaire et des parfums, ils peuvent être extraits de produits naturels ou synthétisés, synthèse dont il est important de connaître les caractéristiques pour l'optimiser [30].

III.2. Définition des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont des composés organiques contenant un groupe fonctionnel carboxyle. Ils sont largement présents dans la nature et sont également fabriqués synthétiquement par les humains. Lors de la déprotonation, les acides carboxyliques donnent un anion carboxylate de formule générale R-COO⁻, qui peut former une variété de sels utiles tels que des savons [31].

III.3. Nomenclature des acides carboxyliques

Les noms communs de certains acides carboxyliques basiques sont dérivés des noms latins qui indiquent la première source naturelle originale de l'acide carboxylique (tableau 4) [32].

Tableau III.1 : Nomenclature des acides carboxyliques.

Structure de l'acide	Source naturelle	Nom commun
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Fourmis (Formica)	Acide formique
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Vinaigre (acétum)	Acide acétique
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Graisse de base (Propio)	Acide propionique
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Beurre rance (Butyrum)	Acide butyrique
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Présent dans une herbe de valériane	Acide valérique
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Chèvre (câpres)	Acide caproïque

III.4. Propriétés physiques des acides carboxyliques

Le nom d'un acide carboxylique s'obtient en remplaçant la terminaison *e* de l'alcane qui possède le même nombre d'atomes de carbone et en la remplaçant par *oïque*. Les premiers termes de la série sont surtout nommés par leur nom usuel qui rappelle leur origine naturelle. Ces composés ont été parmi les premiers à être identifiés par les chimistes organiciens. Ils sont en effet abondants à l'état naturel et facilement isolables et purifiables par l'intermédiaire de leurs sels qui sont solubles en solution aqueuse (tableau 5). Voici quelques exemples:

- L'acide formique existe à l'état naturel chez les fourmis (du latin : *formica*) ;
- L'acide valérique (du latin : *valere*) est présent dans la valériane, abondante dans le Massif-Central. Cette plante était réputée donner de la force aux valeureux guerriers Gaulois ;
- L'acide butyrique (du latin : *butyreux*) peut être extrait de la butyrine qu'on trouve dans le beurre.

Tableau III.2 : Propriétés physiques des acides carboxyliques [33].

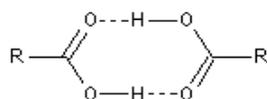
Formule	Nom systématique	Nom usuel	TF (°C)	TE (°C)
HCO ₂ H	méthanoïque	Formique	8	100,5
CH ₃ CO ₂ H	Ethanoïque	Acétique	17	118
CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	Propanoïque	Propionique	-22	141
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	Butanoïque	Butyrique	-5	163
CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	Pentanoïque	Valérique	-35	187
CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	Hexanoïque	Caproïque	-2	205

Les températures d'ébullition des acides carboxyliques sont supérieures à celles des alcools de masse molaire comparable (tableau 6).

Tableau III.3 : les températures d'ébullition des acides carboxyliques [33].

Alcool	TE (°C)	Acide	TE (°C)
CH ₃ CH ₂ OH	78,5	HCO ₂ H	100,5
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97,2	CH ₃ CO ₂ H	118
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	117,7	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	141

Ce résultat s'explique par l'existence de liaisons hydrogène plus fortes que chez les alcools. La liaison O-H est davantage polarisée et elle peut s'établir à partir du groupe carbonyle plus riche en électrons que l'atome d'oxygène d'un alcool. A l'état solide ou à l'état liquide, les acides sont associés sous forme de dimères dans lesquels il existe deux liaisons hydrogène.



Une telle disposition géométrique, qui place les atomes d'hydrogène et d'oxygène dans le même alignement, rend ces liaisons hydrogène particulièrement solides [33].

III.5. Réactivité et propriétés chimiques des acides carboxyliques

Un acide carboxylique réunit deux groupements qui ne sont pas indépendants l'un de l'autre.

Groupe -OH :

L'hydrogène est plus labile que celui des alcools. Les acides carboxyliques sont dissociés en solution aqueuse. $R-COOH + H_2O = R-COO^- + H_3O^+$

Groupe C=O :

Le carbone fonctionnel des acides est nettement moins électrophile que celui des aldéhydes et des cétones. En conséquence, les réactions d'addition nucléophiles sont peu nombreuses [34].

III.2. L'acide n-dodécanoïque

III.2. 1. Description de l'acide n-dodécanoïque

L'acide laurique, appelé aussi acide n-dodécanoïque, est un acide gras saturé à 12 atomes de carbone, de formule semi-développée $CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$. On le trouve notamment dans l'huile de coco et dans l'huile de palme, deux huiles alimentaires particulièrement riches en acide laurique et en acide myristique. Il est aussi retrouvé en faible quantité dans le lait de vache ainsi que dans le lait maternel humain. Ses propriétés antimicrobiennes seraient très importantes pour les nourrissons puisque leur système immunitaire n'est pas complètement développé.

III.2.2. Application de l'acide n-dodécanoïque

L'acide laurique possède une très faible toxicité et par conséquent il est utilisé dans de nombreux savons et shampooings. Le lauryl sulfate de sodium est le dérivé de l'acide laurique plus fréquemment utilisé pour cet usage. Du fait que la molécule d'acide laurique a une queue non-polaire hydrocarbonée et une tête polaire carboxylique, il peut réagir avec les solvants polaires, aussi bien qu'avec les graisses, ce qui permet à l'eau de dissoudre les graisses. Ceci explique l'aptitude des shampooings à dégraisser les cheveux. Comme l'acide laurique est peu coûteux, se conserve bien, est non toxique et sans danger à manipuler. L'acide laurique est solide à température ambiante mais fond aisément dans l'eau bouillante ; il peut donc être combiné sous forme liquide avec des solutés variés et utilisé pour déterminer leur masse moléculaire. La réduction de l'acide laurique donne le 1-dodécanol [2].

III.2.3. Propriétés physico-chimiques de l'acide n-dodécanoïque

III.2.3.1. Propriétés chimiques de l'acide dodécanoïque

Étant un composant de triglycéride, est le type de composant MCT trouvé dans le lait maternel humain et aide stimuler le métabolisme du corps. À température ambiante normale, un composant MCT semble incolore, transparent et huile liquide à faible viscosité "ressemblant à l'eau" et composants inodores avec des propriétés chimiques et biochimiques uniques, ce l'acide gras est utilisé pour la neutralisation et l'identification de la masse molaire de substances inconnues via le point de congélation méthode de la dépression. Cet acide do décyclique contenant de nombreuses valeurs médicinales peut guérir de nombreuses maladies grâce à soncapacité unique d'être facilement absorbé et digéré par le corps est un acide carboxylique insoluble qui peut donner des ions hydrogène si une base est présente pour les accepter.

La réaction de la neutralisation avec les bases s'accompagne d'un dégagement de chaleur important.

Ce procédé de neutralisation est principalement utilisé pour la production de savons et de cosmétiques. Acide laurique une fois neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium produit du laurate de sodium, qui est un savon.

En solution aqueuse, les acides carboxyliques peuvent réagir avec des métaux actifs pour former de l'hydrogène gazeux et un sel métallique. Ce phénomène génère également des substances inflammables ou toxiques des gaz avec de la chaleur en réagissant avec des sulfites, des nitrites, des thiosulfates (pour donner H₂S et SO₃), des dithionites (SO₂). Ils peuvent même générer un gaz inoffensif (dioxyde de carbone) mais tout de même chaud lorsqu'ils réagissent avec les carbonates et les bicarbonates.

Les autres propriétés chimiques des acides carboxyliques sont qu'ils peuvent initier des réactions de polymérisation et qu'ils catalysent souvent (augmenter le taux de) réactions chimiques comme les autres acides [35].

Tableau III.4 : Propriétés physico-chimiques d'acide n-dodécanoïque [36].

Propriété	Valeur
Poids moléculaire (g/mol)	200.32
Solubilité d'acide caprique dans l'eau	Non miscible
Masse volumique (g/cm ²) à 25°C kg .l ⁻¹	6,91 (vapeur), 0,883 (liquide)
Point de fusion (°C)	43.2
Point d'ébullition (°C)	298,9
Pression de vapeur (mm Hg)	1 à (121 °C) 50 à (210 °C)
Point d'éclair (°C)	165
densité (kg/m ³)	880

II.2.4. Stabilité

Stable. Combustible. Incompatible avec les bases et les agents réducteurs ou oxydants. Bien que l'acide laurique puisse brûler, il tend à fondre et à se vaporiser à moins d'être en contact avec un agent oxydant ou avoir été chauffé extrêmement rapidement.

II.2.5. Toxicologie

Irritant oculaire, épidermique et respiratoire.

II.2.6. Information pour le transport

Sans danger pour les transports aérien, maritime et routier [37].

III.2.7. Utilisation de l'acide n-dodécanoïque

De composition très proche, les deux huiles n-dodécanoïque sont pratiquement interchangeables dans la plupart des utilisations, tant alimentaires qu'industrielles. Rappelons toutefois que l'acide caproïque (C6) n'est présent que dans l'huile de coco et que l'on y trouve 14 % d'acides gras courts (longueur de chaîne inférieure à C12) contre 7 % dans l'huile de palmiste.

En contrepartie l'huile de palmiste contient deux fois plus d'acides gras insaturés. Entre ces deux extrêmes, l'acide laurique et myristique (C12 et C14), à longueur de chaîne moyenne, les

distinguent des autres huiles végétales et leur donnent un avantage comparatif technique éprouvé dans les domaines suivants :

III.2.7.1. L'alimentation humaine

Elle représente 50 % de la consommation d'huiles n-dodécanoïque en 1993 d'après l'USDA. Celles-ci entrent, en l'état ou hydrogénée, dans la confection de margarines de table et de pâtisserie. L'addition nécessaire d'un composant riche en acide palmitique (huile de palme) pour une cristallisation en bêta prime et un labelling qui, en Europe, privilégie les huiles domestiques fluides, en limitent cependant l'usage. Les shortenings affectionnent davantage les huiles végétales concrètes (et notamment les lauriques), qui représentent 70 à 80 % de la phase grasse en biscuiterie et presque la totalité en biscotterie. Par ailleurs, une stabilité élevée et une plage de fusion étroite font de ces huiles hydrogénées les matières grasses par excellence pour le fourrage des biscuits et gaufrettes, où elles servent de libérateur de goût. Enfin, la stéarine et la stéarine hydrogénée sont utilisées comme substituts du beurre de cacao dans les enrobages.

III.2.7.2. Les utilisations non alimentaires

Il s'agit surtout de l'oléo chimie. L'oléo chimie moderne des huiles n-dodécanoïque fournit quatre produits de base : les acides gras, les esters méthyliques, les alcools gras, les amines grasses. Rappelons qu'il s'agit de scinder les triglycérides des huiles et graisses naturelles en acides gras et glycérol, et de transformer ces acides en produits utilisables en chimie (dérivés d'esters méthyliques et dérivés d'alcools gras principalement). Quatre firmes (Henkel, Unichema, Oleofina et Akzo) fournissent 75 % du marché. 50 % de la transformation industrielle mondiale des huiles de palme et de palmiste se fait en Asie du Sud-Est. Les principaux débouchés des produits lipochimiques sont les tensioactifs, les lubrifiants et la savonnerie, dont voici les dernières évolutions :

➤ **Domaine cosmétique**

L'acide laurique offre aussi à l'huile de coco, notamment grâce à sa forte proportion dans celle-ci, sa solidification en dessous de 26 degrés (l'acide palmitique a aussi cette propriété). Il est également très utilisé dans la fabrication de savons saponifiés à froid pour ses mêmes raisons en plus d'être un agent moussant naturel dans la formulation finale.

Enfin on le retrouve en premier lieu dans l'huile de coco (à hauteur de 50 % environ), les dérivés de la noix de coco comme l'huile de coprah, le lait ou la crème de coco mais aussi dans l'huile

de baie de laurier, d'où lui provient son nom. Puis enfin en moindre mesure dans les produits laitiers issus de la vache.

➤ **L'industrie de la savonnerie**

Elle absorberait 600,000 tonnes d'huiles n-dodécanoïque annuelles (1994), pour un marché consommant 6,5 millions tonnes d'huiles et de graisses, toutes origines confondues. Quoique plus chères, les huiles lauriques sont retenues pour leurs chaînes en C12 et C14 qui fournissent au savon son pouvoir détergent et moussant alors que les chaînes longues lui donnent sa structure et sa dureté. Les chaînes polyinsaturées ne peuvent être utilisées dans la fabrication d'un savon solide, ce qui restreint fortement à l'heure actuelle les possibilités d'utilisation des huiles tempérées. La croissance du marché des savons est faible dans les pays développés, tandis qu'elle atteint jusqu'à 10% dans les pays à PNB inférieur, sous l'effet combiné de la démographie et de l'élévation du revenu. Enfin les habitudes de consommation aux États-Unis et en Union européenne évoluent vers des produits plus riches en huiles lauriques : la proportion que l'on observe aujourd'hui est de 30 à 50% contre 15-40% il y a quelques années. Ce secteur d'utilisation, quoiqu'ancien, se porte donc bien et ouvre des perspectives favorables [38].

CHAPITRE IV:
EXTRACION DU NICKEL(II) EN MILIEU SULFATE PAR
L'ACIDE DODECANOIQUE

IV.1. Centre de Recherche Scientifique et Technologique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC)

Le Centre de Recherche Scientifique et technologique (EPST). Il a été créé en 1992 par le décret exécutif N° 92-214 du 23 Mai 1992 modifié et complété par le décret exécutif N° 03-459 du 7 Chaoual 1424 correspondant au 1er Décembre 2003, sous la tutelle du ministère de l'Enseignement Supérieur et la recherche scientifique et sous la direction générale de la recherche scientifique et le développement technologique. L'activité du Centre au départ était essentiellement tournée vers la recherche de nouvelles méthodes d'analyses physico-chimique ainsi le développement de nouveaux protocoles. Chimiques de synthèses et d'application .

Aujourd'hui, le Centre ambitieux, continue sa croissance en élaborant une nouvelle stratégie d'extension qui consiste à réaliser quatre Unités de recherche en analyses physico-chimiques (U.R.A.P.C) Ces unités sont subdivisées en dix-sept plateaux techniques en analyses physico-chimiques (P.T.A.P.C) implantés à travers le territoire national au sein de certaines universités nationales. Cette nouvelle stratégie a pour but de développer le domaine de l'analyse physico-chimique et d'améliorer le secteur socio-économique, industrielle ainsi que les laboratoires relevant des universités algériennes. Le centre est appelé également à se spécialiser dans des analyses plus complexes qui nécessitent des équipements technologiques de pointe et qui seront manipulés par un staff technique qualifié.



IV.2. Partie expérimentale

Dans l'extraction du nickel(II), nous avons étudié l'influence du pH et la concentration de l'extractant. Le but de ces études vise en même temps l'optimisation des paramètres d'extraction ainsi que la recherche des stœchiométries des espèces extraites dans la phase organique.

IV.2.1. Produits et appareillages utilisés

❖ Produits utilisés

- ✓ Le chloroforme (CHCl_3).
- ✓ Hydroxyde de sodium (NaOH).
- ✓ Sulfate de Nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
- ✓ L'acide dodécanoïque ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$).
- ✓ Sulfate de sodium (Na_2SO_4).

❖ Appareillages utilisés

- **Spectroscopie électronique UV-VIS**

La spectrophotométrie UV-visible a été utilisée pour mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution.



Figure IV.1 : spectrophotomètre Cary100UV-Vis.

- **PH mètre**

Les variations de pH de la phase aqueuse ont été suivies à l'aide d'un pH mètre model HI8424.



Figure IV.2 : pH-mètre model HI8424.

- **Balance électronique**

La balance électronique est un instrument de mesure de base servant à évaluer des masses inconnues que l'on cherche à déterminer.



Figure IV.3 : Balance électronique RADWAG AS 220.R2.

- **Agitateur magnétique**

Appareil de base pour homogénéiser des solutions ou utilisé pour agiter une phase aqueuse avec la phase organique, l'agitation est assurée par un barreau aimanté.



Figure IV.4 : Un agitateur magnétique VELP SCIENTIFICA.

- **Centrifugeuse**

Cet appareil est destiné à imprimer une accélération, grâce à un mouvement de rotation.



Figure IV.5 : centrifugeuse ROTINA 380R.

Spectromètre infrarouge

Cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde.



Figure IV.6 : spectromètre infrarouge.

IV.2.2. Préparation des solutions

• **Préparation de la phase aqueuse**

La solution du Nickel(II) a été préparée à partir le sulfate de Nickel($\text{NiSo}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (0.4g) dissoudre dans 500ml d'eau.

Calcul de la masse de nickel dans 500 ml d'eau :

$$\begin{array}{l}
 100 \text{ ppm} \rightarrow 1 \text{ g/l} \\
 400 \text{ ppm} \rightarrow X
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 100 \text{ ppm} \\ 400 \text{ ppm} \end{array}} \right\} \longrightarrow X=0.4 \text{ g/l}$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
 M_{\text{sol}} \longrightarrow M_{\text{mel}} \\
 262.85 \longrightarrow 58.69 \\
 Y \ 0.4 \longrightarrow Y=1.79 \text{ g/l}
 \end{array} \right. \Longrightarrow m_{\text{Ni}} = 0.447 \text{ g}$$

$n = m/M \dots (1)$

$c = n/V \rightarrow n = C \times V \dots (2)$

Dans (1) et (2) on a : $n = m/ M = C \times V$ donc $m = C \times V \times M$

• **Préparation de NaOH de concentration 0.1M**

La solution de soude (Na OH) a été préparée à partir de soude (2g) dissoudre dans 250mld'eau. $n = m/M \dots (1)$

$C = n/V \rightarrow n = C \times V \dots (2)$

Dans (1) et (2) on a : $n = m/ M = C \times V$ donc $m = C \times V \times M$

AN : $m = 0.2 \times 0.25 \times 40$

m = 2 g

• **Préparation de la phase organique**

La solution (HL) à été préparée à partir de l'acide dodécanoïque (1.60g) dissoudre dans 200ml de chloroforme.

$n = m/M \dots (1)$

$C = n/V \rightarrow n = C \times V \dots (2)$

Dans (1) et (2) on a : $n = m/ M = C \times V$ donc $m = C \times V \times M$

AN : $m = 0.04 \times 0.2 \times 200.31$

m = 1.60 g

• **Calcul de masse Na_2So_4 dans 500 ml d'eau**

$m = C.V.M$

$m = 0.33 \times 0.5 \times 142.04 \longrightarrow$

m = 23.43 g

IV.2.4. Procédure analytique de l'extraction

Avec des températures variant du (22-26)°C, Nous avons pris 20 ml d'une solution aqueuse contenant le nickel(II) de concentration $1.57 \cdot 10^{-3}$ a été agité avec 20ml de solution organique contenant différentes concentration de l'acide dodécanoïque (0.04M et 0.02M).

L'agitation des deux phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par l'ajoute de NaOH de concentration 0.1M. Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du métal au pH considéré.

Après séparation des phases, le dosage du nickel (II) dans la phase aqueuse est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible, où le nickel (II) absorbe dans le visible à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 396$ nm.

La concentration du nickel (II) dans la phase organique est calculée à partir de la différence entre les concentrations du nickel (II) dans la phase aqueuse, avant et après l'extraction.

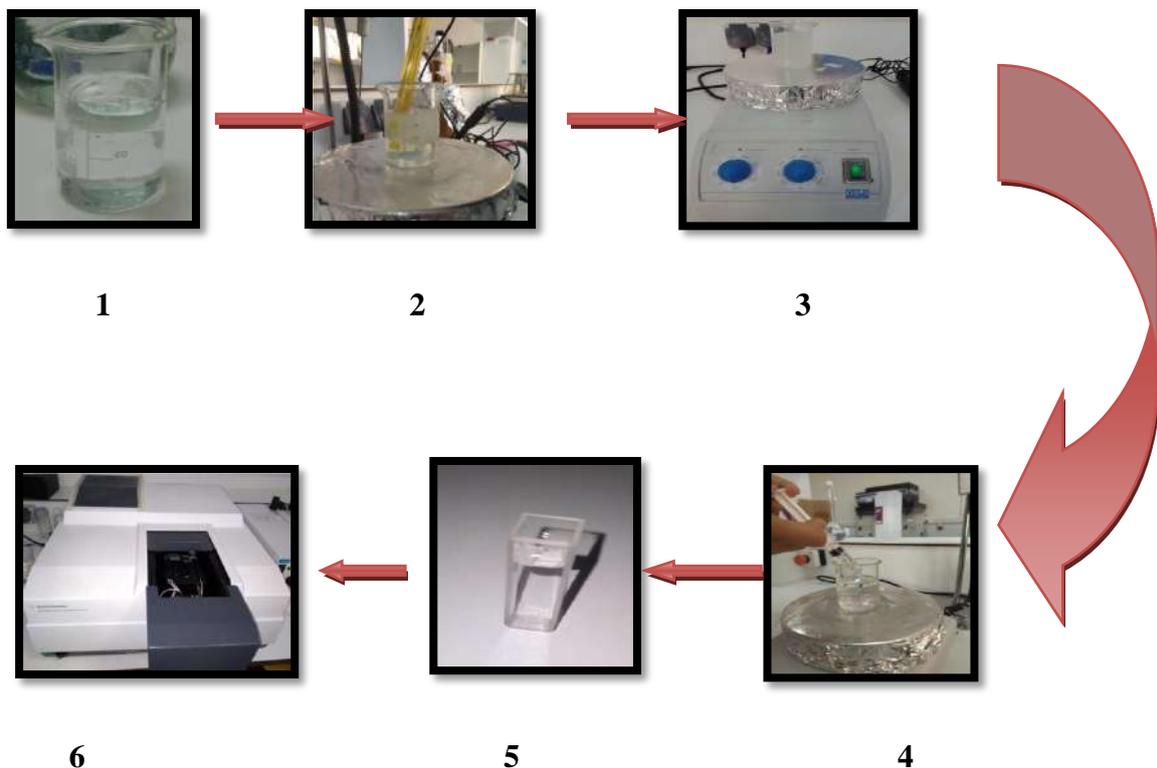


Figure IV.7 : Schéma montrant les étapes de l'expérience

IV.3. Résultats obtenus

IV.3.1. Le spectre d'absorbance de nickel

Le spectre d'absorbance de nickel a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS (figure (4)), Ce spectre montre que le nickel absorbe dans le domaine de visible, ou le λ_{max} est égal à 396 nm.

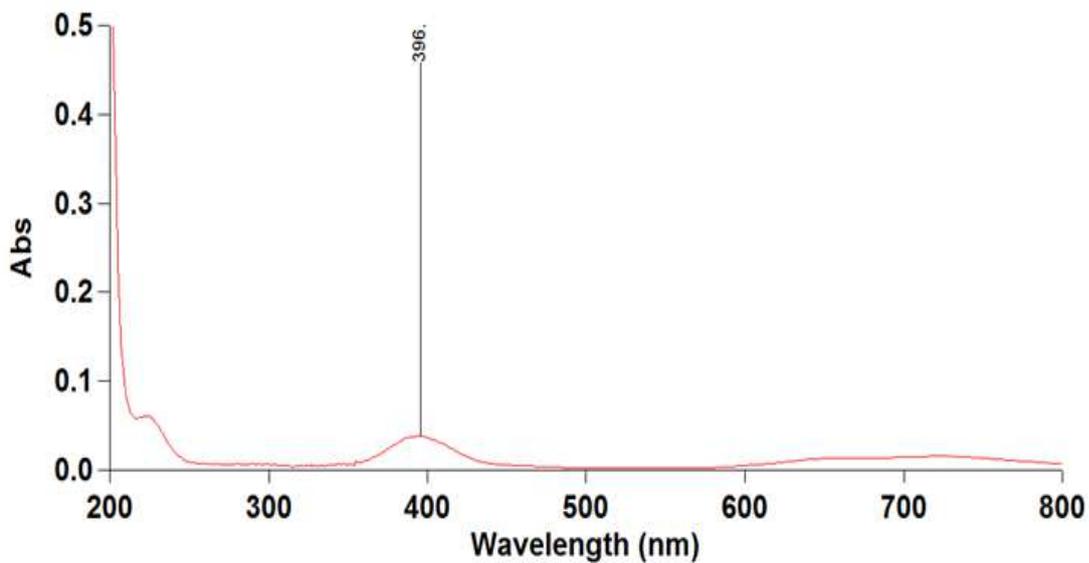


Figure IV.8 : Le spectre d'absorbance de nickel (II)

IV.3.2. Evaluation de notre système d'extraction

IV.3.2.1. Essai 1 : $HL=0.04M$

IV.3.2.1.1. Effet du pH

Le tableau suivant montre l'évolution de l'absorption en fonction du pH pour $HL=0.04M$, on constate qu'avec l'augmentation du pH l'absorption diminue.

Tableau IV.1 : l'évolution de l'absorption en fonction du pH pour $HL=0.04M$.

Ph	5.1	6.76	6.80	6.86	6.92	6.96	7.11	7.15
Absorbance	0.039	0.035	0.033	0.030	0.028	0.024	0.022	0.021

IV.3.2.1.2. Calcule des concentrations du nickel dans les deux phases

Le Relation de calcule : $100 \longrightarrow ab_0$ } \longrightarrow { $Caq=(100*abm) /ab_0$
 $Caq \longrightarrow abm$ } \longrightarrow { $Corg =100-Caq$

On a $ab_0 = 0.04$.

Tableau IV.2 : l'évolution de la concentration pour les deux phases en fonction du pH pour $HL=0.04M$.

PH	5.1	6.76	6.8	6.86	6.92	6.96	7.11	7.15
Caq	97.5	87.5	82.5	75	70	60	55	52.5
Corg	2.5	12.5	17.5	25	30	40	45	47.5

Dans le tableau précédent, nous avons calculé la concentration pour les deux phases, où nous notons :

**Phase aqueuse* : On remarque que la concentration diminue avec l'augmentation du pH.

**Phase organique* : On remarque que la concentration augmente avec l'augmentation du pH.

IV.3.2.1.3. Calcule de coefficient de distribution D

Le coefficient de distribution du métal est défini par : $D = \frac{Corgtotal}{Ctotal}$

Le tableau suivant montre l'évolution du coefficient de distribution en fonction du pH pour $HL=0.04M$, on constate qu'avec l'augmentation du pH le coefficient de distribution augmente.

Tableau IV.3 : l'évolution du coefficient de distribution en fonction du pH pour $HL=0.04M$.

Ph	5.1	6.76	6.80	6.86	6.92	6.96	7.11	7.15
D	0.02564	0.14286	0.21212	0.33333	0.42857	0.53846	0.81818	0.90476

La figure suivante rap $\log(D)=f(pH)$ de Nickel(II) pour diverses concentrations de $HL=0.04$, dans le chloroforme. Où nous remarquons que lorsque le pH augmente avec l'augmentation du $\log(D)$.

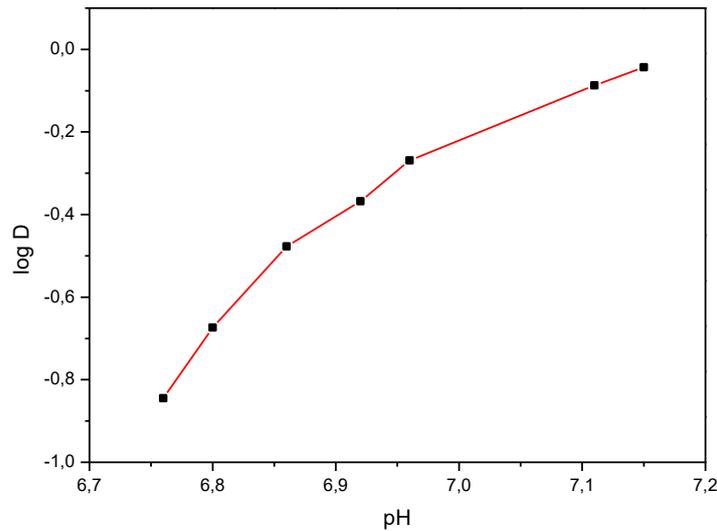


Figure IV.9 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D Phase organique : HL dans le chloroforme, [HL]= 0.04M

IV.3.2.1.4. Calcule de pourcentage d'extraction E

Le rendement d'extractions (%E) du métal peut être décrit par l'expression suivante :

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

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

Quand les volumes des deux phases sont égaux (V = V_{org}), on obtient : E(%)=100× $\frac{DM}{D+1}$

Tableau IV.4 : l'évolution de pourcentage d'extraction E en fonction du pH pour HL=0.04M.

PH	5.1	6.76	6.80	6.86	6.92	6.96	7.11	7.15
E	2.5	12.5	17.5	25	30	35	45	47.5

Dans ce tableau, nous avons calculé le pourcentage d'extraction E, car nous constatons que : le taux d'extraction passe de 2.5% pour un pH =5.1 à 47.5% pour un pH = 7.15, par conséquent le rendement augmente avec l'augmentation de l'acidité (pH).

IV.3.2.2. Essai 2 : HL=0.02M

IV.3.2.2.1. Effet de PH

Tableau IV.5 : l'évolution de l'absorption en fonction du pH pour HL=0.02M.

Ph	6.02	6.9	7.15	7.22	7.25	7.32	7.45
Ab	0.039	0.036	0.036	0.032	0.03	0.028	0.026

Le tableau précédent montre l'absorbance d'extraction du Nickel(II) en fonction du pH de la phase aqueuse dans HL=0.02M. On constate que l'absorbance d'extraction diminue notablement avec l'augmentation du pH.

IV.3.2.2.2. Calcul des concentrations du nickel dans les deux phases

Tableau IV.6 : l'évolution de concentrations du nickel dans les deux phases en fonction du pH pour HL=0.02M.

Ph	6.02	6.9	7.15	7.22	7.25	7.32	7.45
Caq	97.5	90	90	80	75	70	65
Corg	2.5	10	10	20	25	30	35

Le tableau précédent montre la concentration d'extraction du Nickel(II) en fonction du pH de la phase aqueuse et organique dans HL=0.02M. On constate que la concentration de la phase aqueuse est inversement corrélé au pH, car elle diminue avec l'augmentation du pH, contrairement à la phase organique qui est directement en ligne avec le pH.

IV.3.2.2.3. Calcul de coefficient D

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.7 : l'évolution de coefficient d'extraction du Nickel(II) en fonction du pH pour HL=0.02M.

Ph	6.02	6.9	7.15	7.22	7.25	7.32	7.45
D	0.02564	0.11111	0.17647	0.25	0.33333	0.42857	0.53846

Le tableau précédent montre le coefficient d'extraction du Nickel(II) en fonction du pH de la phase aqueuse dans HL=0.02M. On constate que le coefficient d'extraction augmente avec l'augmentation du pH.

La figure suivante rap $\log D = f(D)$ dans HL = 0.02M On remarque que log D augmente notablement avec l'augmentation du pH.

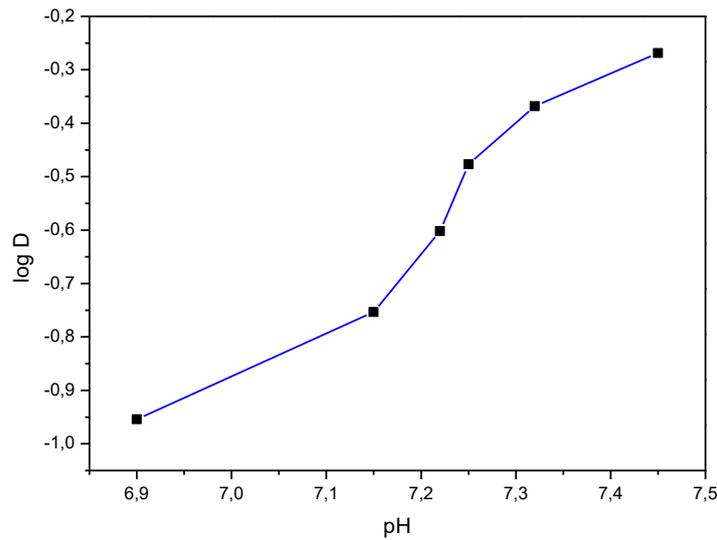


Figure IV.10 : Effet du pH sur le coefficient de distribution D Phase organique : HL dans le chloroforme, [HL]= 0.02M

IV.3.2.2.4. Pourcentage d'extraction E

Tableau IV.8 : l'évolution de pourcentage d'extraction E en fonction de pH pour HL=0.02M.

Ph	6.02	6.9	7.15	7.22	7.25	7.32	7.45
E	2.5	10	15	20	25	30	35

Le tableau porte le rendement d'extraction du nickel(II) en fonction du pH de la phase aqueuse. On constate que le rendement d'extraction augmente notablement avec l'augmentation du pH.

IV.3.2.3. Effet de concentration

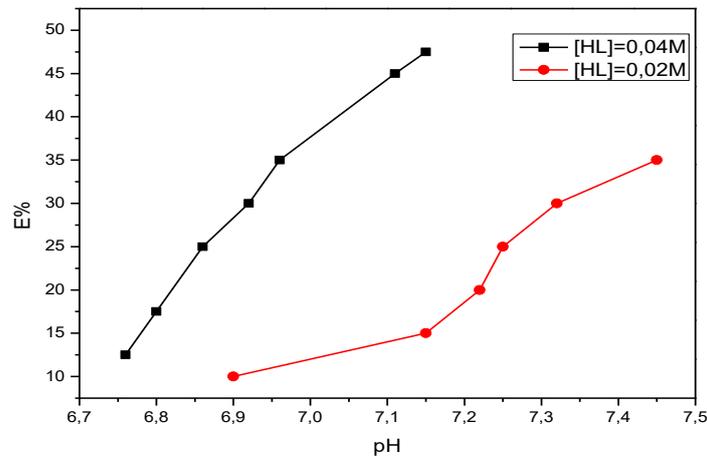


Figure IV.11 : Effet de concentration de l'acide dodécanoïque sur le pourcentage d'extraction du nickel.

La figure précédente représente la courbe du pourcentage d'extraction en fonction du pH pour chacune des deux concentrations $[HL]=0.04$ et $[HL]=0.02$, où l'on note que le pourcentage d'extraction augmente avec l'augmentation du pH dans les deux concentrations, mais d'une manière différente, car la concentration $[HL]=0.04$ augmente plus que la concentration $[HL]=0.02$, on en déduit donc que la concentration $[HL]=0.04$ est relativement meilleure que la concentration $[HL]=0.02$.

IV.3.3. Caractérisation du complexe extrait dans la phase organique

- Après avoir ajouté plusieurs gouttes de NaOH, nous avons obtenu un complexe dans la phase organique.
- La couleur du complexe est passée du transparent au bleu clair figure (14).



Figure IV.12 : photo du complexe extrait dans la phase organique.

IV.3.3.1. Spectre UV- visible

Le spectre d'absorbance de nickel a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS figure (15). Ce spectre montre que complexe absorbe dans le domaine de visible, ou le λ_{\max} est égal à 242nm.

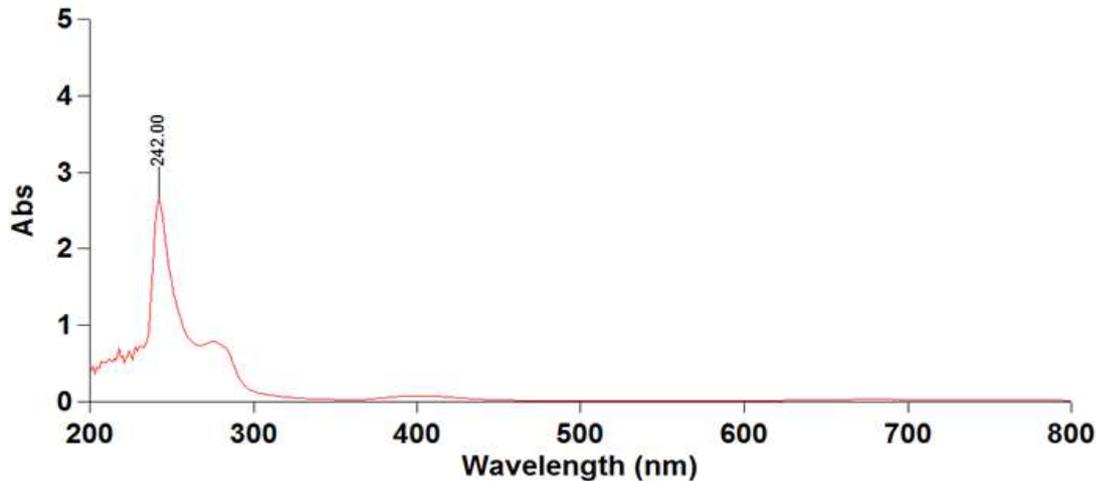


Figure IV.13 : Le spectre d'absorbance de complexe du nickel.

IV.3.3.2. Analyse Infrarouge

IV.3.3.2.1. Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analyse. Elle permet via la détection de certaines vibrations de déterminer les fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine IR entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules.

IV.3.3.3. Spectre infrarouge de nickel

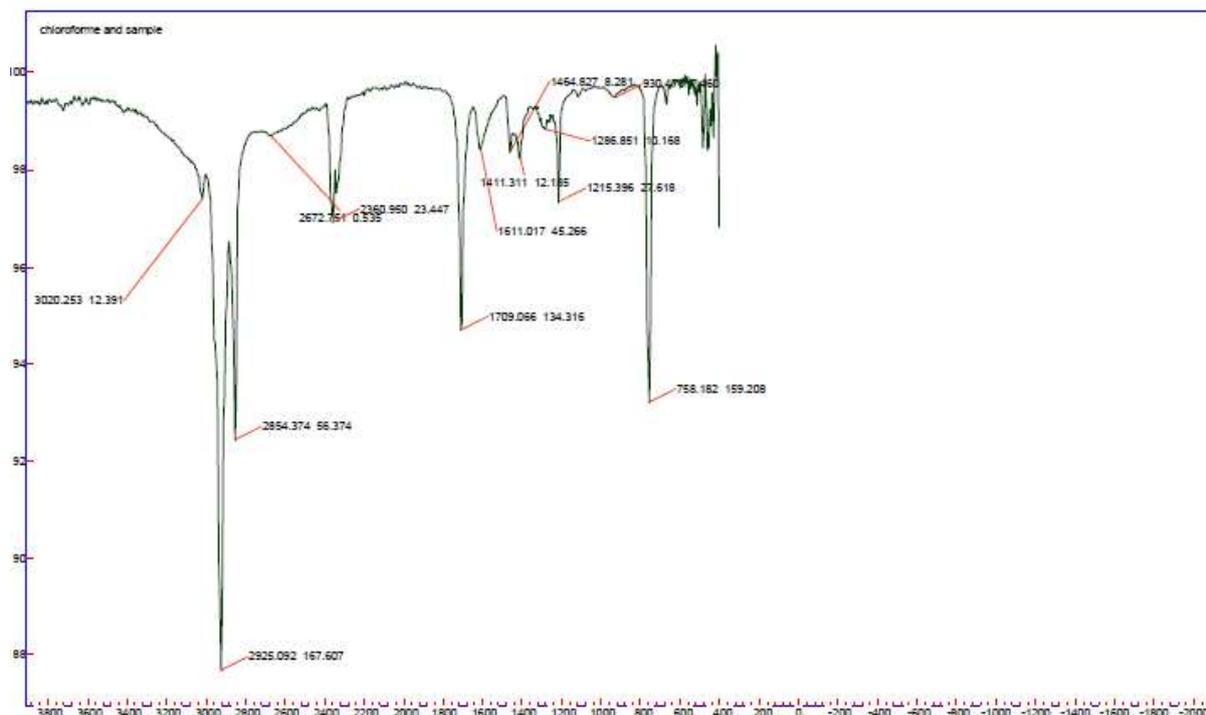


Figure IV.14 : Spectre infrarouge de nickel

Les spectres IR de nos ligands sont représentés sous les figures, parmi les bandes les plus importantes caractérisant nos ligands :

1. vibration 3020.25 cm : Vibration de valence (CH) aromatique (CH) cycle.
2. vibration 2925.092cm : Vibration de valence symétrique d'un groupement (ch)cp3.
3. vibration 2854.37cm : Vibration de valence asymétrique (ch)cp3.
5. vibration 1709.066 cm : Vibration de valence d'un groupement c=o carbonique.
6. vibration 1611.017cm : Vibration de valence d'un groupement c=c.
7. vibration 1411.311 cm : Vibration de valence déformée d'un groupent ch.

IV.3.3.4. Forme géométrique du complexe

En 2018, Benalia Houria a étudié Extraction par solvant du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide caprique, elle a trouvé çala formation des complexes de caprate du nickel(II) monomériques(mononucléaires) est du type, NiL2.4HL et les spectres électroniques et infrarouge de ces espèces métalliques suggèrent la géométrie octaédrique[3].

Si on base sur ce qu'on possède, la forme géométrique du complexe que nous avons obtenu est octaédrique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion

Dans ce travail nous avons séparé le nickel (II) en milieu sulfate par la méthode d'extraction liquide-liquide, en utilisant l'acide dodécanoïque (HL) comme extractant.

Ce travail a été étudié en fonction des paramètres suivants:

Le pH de la phase aqueuse : l'efficacité de l'extraction du nickel(II) augmente en augmentant le pH de la phase aqueuse. l'extraction du cuivre (II) a été effectuée dans le domaine du pH 3.8-6.

La Concentration de l'extractant: l'efficacité de l'extraction augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide dodécanoïque.

Les résultats de l'analyse par l'infrarouge et L'UV- Visible montrent la formation d'un complexe organométallique dans la phase organique, la forme géométrique du complexe extrait est octaédrique.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. A. Aidi et D. Barakat. Extraction liquide-liquide du Ni(II) et Co(II) par une hydroxy base de Schiff type salicylidèneaniline [N-(2-hydroxybenzylidene) aniline].(introduction générale)[Thèse de doctorat] Faculté des Sciences et de la technologie, Département de Chimie Industrielle, Université de Biskra, BP 145, Biskra, Algérie.2018.
- [2]. A. Guerdouh. Effet du Solvant sur L'extraction Liquide-liquide du Cuivre(II) et du Chrome(III) par L'acide Laurique et La Salicylidèneaniline [Doctorat LMD] Université Mohamed Khider – Biskra Faculté des Sciences et de la technologie.2017.
- [3]. H. Benalia. Extraction par solvant du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide caprique (introduction générale)[thèse de doctorat]. Université Mohamed Khider – Biskra Faculté des Sciences et de la technologie.2018.
- [4]. CH. Korichi et L. Mezaour. Extraction Liquide-liquide des Métaux de transition par la Base de Schiff Bidentée(définition)[Mémoire de master].Université Kasdi Merbah Ouargla Faculté des sciences appliquées.2019.
- [5]. S. Rouaiguia. Extraction liquide-liquide (Différents types d'extraction liquide liquide) (principe). Guelma, Université Guelma. 2015.
- [6]. S.Cheikh et D. Marouf. Extraction du cuivre(II) en milieu nitrate par la salicylidène o-chloroaniline (Extraction simple)[mémoire master] Université Kasdi Merbah Ouargla Faculté des sciences appliquées.2021.
- [7]. D. Haghshenas Fatmehsari, D. Darvishi, S. Etemadi, A.R. Eivazi Hollagh, E. Keshavarz Alamdari, & A. A. Salardini, Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction : A thermodynamic and empirical approach. J.Hydrometallurgy, 98,(2009), 143-147.
- [8]. Z. Benfettouma. Synthèse et Caractérisation de Base de Schiff Tétradentées. [Mémoire de magister]. 2015. Université Mohammed Boudiaf, Oran.
- [9]. M. Hadj Youcef. Extractions synergiques du cuivre(II) à l'aide d'ortho-hydroxy-bases de Schiff, en présence d'agents surfactants; étude dans des systèmes à deux phases aqueuses et aqueuse-organique (Paramètres d'extraction) [Thèse doctorat]. Oran: Université Oran, Faculté des Sciences de chimie. 2013/2014.
- [10]. S. Almi. Extractions synergiques du cuivre(II), cobalt(II) et du nickel(II) par la salicylidène ortho, méta et para-toluidine (classification des mécanisme) [Thèse de doctorat]. Biskra: Université Biskra, Faculté des Sciences et de la technologie.2017.

- [11]. M. Bouzgou. Effet du substituant sur l'extraction liquide-liquide des métaux de transition par la N-(2-hydroxybenzylidène) aniline (Extraction par échanges de cations) [Thèse de doctorat] Université Biskra, Faculté des Sciences et de la technologie. 2019.
- [12]. J. Haddaoui. Propriétés complexantes, extractants et de transport des calix[4]arènes couronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins [Thèse de Doctorat], Université Louis Pasteur, Strasbourg. 2004.
- [13]. S. Djebabra. Epouse Fattah Effet du milieu aqueux sur l'extraction liquide-liquide des métaux de transition par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (les diluants et leur rôle) [Thèse de doctorat]. Biskra: Université Biskra, Faculté des Sciences et de la technologie. 2016.
- [14]. S. Benkacem. L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par la N-salicylidèneaniline(Eléments bibliographiques) [mémoire de magister] Université Mohamed Khider – Biskra Faculté des Sciences et de la technologie. 2012.
- [15]. F. Ghebghoub. Effet du diluant sur l'extraction du cuivre (II), cobalt(II), et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique(Eléments bibliographiques) [Thèse de doctorat]. Biskra: Université Biskra, Faculté des Sciences et de la technologie ; 2012.
- [16]. F.M. Doyle, D. Pouillon, Solvent extraction of metals with carboxylic acids — Coextraction of base metals with Fe(III) and characterization of selected carboxylate complexes. *Hydrometallurgy*, 19, 289-308, 1988.
- [17]. A. Bara. Effet du milieu aqueuse sur l'extraction du cuivre (II) par l'acide caprique (Eléments bibliographiques) [Mémoire de Magister]. Biskra: Université Biskra ; 2011.
- [18]. M.P. Elizalde, J.M. Castresana, M.C. Alonso, Extraction of Ni(II) by n-dodecanoic acid dissolved in toluene. *Polyhedron*, 4, 2097-2101, 1985.
- [19]. F. Cherdoud. Synthèse et caractérisation des ligands bases de Schiff et leurs application biologiques. (Généralités sur les métaux lourds) [mémoire master] UNIVERSITE Mouhamed Boudiaf - M'sila. Département de chimie. 2017.
- [20]. Thi My Dung Huynh. Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante / Ver de terre/ Microflore tellurique. (Classification du métaux lourds) [Thèse de Doctorat] Université Paris est école Doctorale science de la Vie et de la sante. 2009.
- [21]. Letemps. le métaux lourdes sont aussi d'origine naturelle (origine naturelle) déposé le 25/08/1989 à 02:00.

- [22]. Animation omer7-a. polluants métaux lourdes. (Origine anthropiques).
Brevet n 1051258 déposé le 22/02/2010.
- [23]. La Région . Circ vol 18. (Généralité du nickel). 018.
- [24]. Z. Boukhemikhem. Recuparation du nickel et du Manganese Dans les Effluents Industriels. (Introduction du nickel) [Mémoire Magister] . Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene Algérienne Faculite de chimie .21/12/2010.
- [25]. A. Gasmi et M. Amama. Détermination des parmètres d'extraction liquide_liquide de Cuivre et nickel par diphényle_thiocarbazone. (propriétés physiques).[Mémoire master en chimie].Université Ahmed Draia Adrar departement des Sciences de la matiere.2015.
- [26].<https://www.google.com/search?q=Fichetox&oq=Fichetox&aqs=chrome..69i57j5i7i44.1561j0j4&sourceid=chrome&ie=UTF-8>. 2021. 11:04.
- [27]. Government of Canada .ca/fr.htm (Uillisatione).12/05/2022. 15.00.
- [28]. Lenntech.lenntech usa llc (amériques). (dangers du nickel).copyright 1998_2022 lenntech B.V. All rights reserved.
- [29]. Contraste Digital. INBW. (Normes de l'OMS). 22Page. 2018.
- [30]. Maëlle Mosser.Acides carboxyliques et dérivés. (Généralités sur les acides carboxyliques).09 mars 2020.
- [31]. <https://byjus.com/chemistry/carboxylic-acid-properties> .
- [32]. Sch_206_carboxylic_acid pdf.(Nomenclature des acides carboxyliques). page 48
26/05/2022 23:17.
- [33]. Gérard Dupuis.Cours de chimie Organique. (Propriétés physiques de les acide carboxyliques).Lycée Faidherbe de LILLE avril 2014.
- [34]. <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/ACCARBOXYL.html>. 8/05/2022
23:47.
- [35]. S Sandhya. Joyeeta Talukdar and Debabrat Bhaishya Ph.d. Chemical and Biological Properties of Lauric Acid. (Propriétés chimiques de l'acide laurique) Department of Bioengineering and Technology, Gauhati University Institute of Science and Technology (GUIST), Guwahati- 781 014, Assam, India.2016.
- [36]. A. BARI. Effet du solvant sur l'extraction liquide-liquide du cuivre(II) par L'acide laurique.[mémoire Master].(propriétés chimiques et propriétés physiques).Université Mohamed Khider – Biskra Faculté des Sciences et de la technologie.2016.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[37]. <https://fr-academic.com/dic.nsf/frwiki/48956>. (Stabilité/ Toxicologie/ Information pour le transport). 2022.

[38]. Hô Chi Minh. Texte d'une conférence prononcée au Lauric Oils Symposium. (Les utilisations non alimentaires). 1996.