

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département : Chimie industrielle  
Réf : .....



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

Thèse présentée en vue de l'obtention

Du diplôme de

**Doctorat en :**

**Science et génie de l'environnement**

**Spécialité (Option) :**

**Génie des procédés de l'environnement**

Présentée par :

**LOUICHAOU TASSADIT**

**Thème**

**Extraction sélective des métaux divalents par D2EHPA**

Soutenue publiquement le 21.10.2024

**Devant le jury composé de :**

Pr. Omari Mahmoud	Professeur	Président	Université de Biskra
Pr. Barkat Djamel	Professeur	Directeur de thèse	Université de Biskra
Dr. Ghebghoub Fatima	MCA	Co-directeur	Université de Biskra
Pr Bouguettoucha Abdallah	Professeur	Examineur	Université de Sétif 1
Pr.Chebli Derradji	Professeur	Examineur	Université de Sétif 1

### *Remerciements et dédicace*

Avant toute chose, je tiens à exprimer ma gratitude envers Dieu, pour la force et la persévérance qu'il m'a accordées durant ce parcours, ainsi que pour les nombreuses bénédictions qui m'ont permis de surmonter les obstacles et d'arriver à ce jour.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur et co-directeur de thèse, professeur **Barkat Djamel** et docteur **Ghebghoub Fatima**, pour leur encadrement rigoureux, leur confiance, leurs conseils avisés et leur encouragement m'ont permis de mener ce travail avec motivation et détermination.

Je remercie également professeur **Omari Mahmoud**, président du jury, pour l'honneur de présider cette soutenance. Son expertise, son regard bienveillant et ses remarques précieuses.

Je remercie également les membres du jury, professeur **Bougattoucha Abdallah** et **Derradji Chebli**, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'évaluer cette thèse et pour leurs observations constructives, qui ont permis d'enrichir ce travail.

Je remercie chaleureusement **ma famille** pour son soutien indéfectible, sa patience et ses encouragements constants. À **mes chers parents**, qui m'ont inculqué le goût de l'effort et m'ont toujours encouragé à poursuivre mes rêves, aucune quantité de mots ne peut exprimer ma gratitude envers vous. À mes frères **Nabil et Hicham**, à ma belle sœur **Kenza**, leur présence, leur soutien inconditionnels et leurs encouragements continus, cette réalisation n'aurait pas été possible sans eux, et à mes adorables **Islem et Malek**.

Mes pensées vont également à madame **Adaika Kaltoum** et à mes chères copines **Kenza, Amel et Chams**, pour leur soutien quotidien, leur écoute, et leur précieuse aide. Les échanges et discussions avec chacune d'entre eux ont enrichi cette recherche, et leur amitié a rendu les défis plus légers à porter.

Enfin, je dédie ce travail à tous ceux qui ont cru en moi et m'ont accompagné tout au long de ce parcours. Que ce travail soit à la hauteur de l'espoir que chacun de vous y a placé et de la confiance que vous m'avez accordée.

**Dr. Louichaoui Tassadit**

## ***RESUME***

L'extraction par solvant du cuivre(II), cobalt (II) et du nickel (II) dans un milieu sulfate à l'aide de l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) dilué dans le chloroforme a été étudiée en absence et en présence de l'agent synergique 1-octanol selon les paramètres suivants : pH, concentrations de l'extractant et du 1-octanol.

La réaction d'extraction du cuivre(II), cobalt (II) et du nickel (II) avec le mélange synergique a été déterminée à l'aide de l'analyse des pentes en présence de 1-octanol. Les courbes d'extraction montrent plusieurs espèces de complexes qui dépendent de la concentration de 1-octanol. Pour des concentrations très faibles, les complexes extraits sont de type  $ML_{2(org)}$ . Pour des concentrations élevées, les complexes extraits sont  $ML_{2(org)}(1-octanol)_{(org)}$  et  $ML_{2(org)}(1-octanol)_{3(org)}$ .

L'extraction sélective du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II), par D2EHPA dilué dans le chloroforme, a montré que l'ordre d'extraction de ces trois métaux est comme suit :



Par contre l'ordre d'extraction de ces trois métaux dans le mélange D2EHPA/1-octanol dilué dans le chloroforme est le suivant:



**Mots clés :** Extraction liquide-liquide, sélectivité, synergie, métaux divalents, D2EHPA, 1-octanol.

## ***ABSTRACT***

The solvent extraction of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from a sulfated medium using di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) diluted in chloroform was studied in the absence and presence of the synergistic agent 1-octanol according to the following parameters: pH, extractant and 1-octanol concentrations.

The extraction reaction of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) with the synergistic mixture was determined using slope analysis in the presence of 1-octanol. The extraction curves show several complex species, depending on the 1-octanol concentration. At very low concentrations, the extracted complexes are  $ML_{2(org)}$ . At high concentrations, the extracted complexes are  $ML_{2(org)}(1-octanol)(org)$  and  $ML_{2(org)}(1-octanol)_3(org)$ .

Selective extraction by chloroform-diluted D2EHPA of copper(II), cobalt and nickel(II), the order of extraction of these three metals is as follows:



However, the order of extraction of these three metals in the D2EHPA/1-octanol mixture diluted in chloroform is as follows:



**Key words:** Liquid-liquid extraction, selectivity, synergy, divalent metals, D2EHPA, 1-octanol.

## *Sommaire*

*Liste des figures et des tableaux*

<b>Introduction générale</b> .....	2
<b>Chapitre I : GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX DIVALENTS</b>	
<b>I.1 GENERALITES SUR LES METAUX DIVALENTS</b> .....	5
I.1.1 Introduction .....	5
I.1.2 Caractéristiques du Cuivre, du Cobalt et du Nickel .....	5
I.1.2.1 Propriété physico-chimique du cuivre.....	5
I.1.2.2 Propriété physico-chimique du cobalt.....	6
I.1.2.3 Propriété physico-chimique du nickel.....	7
I.1.3 Pollution par les métaux .....	8
<b>I.2 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE</b> .....	9
I.2.1 Introduction.....	9
I.2.2 Extraction en hydrométallurgie (extraction des métaux) .....	10
I.2.3 Principe de l'extraction liquide-liquide .....	10
I.2.3.1 Coefficient de distribution.....	11
I.2.3.2 Efficacité d'extraction .....	12
I.2.3.3 Facteur de séparation.....	12
I.2.4 Différents mécanisme d'extraction.....	13
I.2.4.1 Extraction à l'aide d'un agent solvant.....	13
I.2.4.2 Extraction par échange cationique (extractants acides) .....	13
I.2.4.3 Extraction par échange anionique (extractants basiques) .....	14
I.2.4.4 Extraction synergique (mélange d'extractants) .....	15
I.2.5 Les critères de sélection de l'extractant et du diluant .....	16
I.2.5.1 Pour le choix de l'extractant .....	16
I.2.5.2 Pour le choix de diluent .....	17
<b>I.3 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	19
I.3.1. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) .....	19
I.3.2 Rappels bibliographiques sur l'extraction synergique des métaux par D2EHPA .....	23
I.3.3 Eléments bibliographiques sur l'extraction sélective des métaux .....	27
<b>Références</b> .....	30
<b>CHAPITRE II : ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II), DU COBALT(II) ET DU NICKEL(II) PAR L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE (D2EHPA)</b>	
<b>II.1 L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE (D2EHPA)</b> .....	38
II.1.1. Description .....	38
II.1.2. Caractéristiques physico-chimique.....	38

<b>II.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE</b> .....	40
II.2.1. Produits et solutions.....	40
II.2.2 Techniques et appareillage utilisés .....	41
<b>III.3 DISCUSSION DES RESULTATS</b> .....	42
II.3.1 Etude de l'extraction du cuivre (II): .....	43
II.3.1.1 Influence de pH initial sur l'extraction du cuivre(II) .....	43
II.3.1.2 Influence de la concentration en extractant sur l'extraction du cuivre(II) .....	44
II.3.1.3 Détermination de la constante d'extraction du cuivre ( $K_{ex,Cu}$ ), et la structure de complexe extrait .....	45
II.3.2 Etude de l'extraction du cobalt (II) .....	
II.3.2.1 Influence de pH sur l'extraction du cobalt(II).....	
II.3.2.2 Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cobalt(II) .....	
II.3.2.3 Détermination de la constante d'extraction du cobalt ( $K_{ex,Co}$ ), et la structure de complexe extrait .	
II.3.3 Etude de l'extraction du nickel(II) .....	50
II.3.3.1 Influence de pH sur l'extraction du nickel(II) .....	50
II.3.3.2 Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du nickel(II) .....	51
II.3.3.3 Détermination de la constante d'extraction du nickel ( $K_{ex,Ni}$ ), et la structure de complexe extrait .....	52
II.3.4 Efficacité de l'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA .....	53
II.3.5 Mécanisme d'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA .....	55
<b>II.4 Conclusion</b> .....	57
<b>Références</b> .....	58
<b><i>CHAPITRE III : EXTRACTION SYNERGIQUE DU CUIVRE(II), DU COBALT(II) ET DU NICKEL(II) PAR LE MELANGE D2EHPA/1-OCTANOL</i></b>	
<b>III.1 1-OCTANOL</b> .....	60
III.1.1 Propriétés chimiques et physiques de 1-octanol .....	60
<b>III.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE</b> .....	61
III.2.2 Techniques et appareillage utilisés .....	61
<b>III.3 DISCUSSION DES RESULTAT</b> .....	61
III.3.1 Etude de l'extraction synergique du cuivre (II) .....	62
III.3.1.1 Influence du pH d'équilibre sur l'extraction synergique du cuivre(II) non défini .....	62
III.3.1.2 Influence de la concentration de 1-octanol sur l'extraction synergique du cuivre(II) ....	63
III.3.1.3 Détermination de la constante d'extraction synergique du cuivre ( $K_{ex,S,Cu}$ ), et la structure de complexe extrait.....	64
III.3.1.4. Influence de l'agent synergique sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II).....	65
III.3.2. Etude de l'extraction synergique du cobalt (II) .....	66
III.3.2.1. Influence du pH d'équilibre sur l'extraction synergique du cobalt(II).....	67

III.3.2.2. Influence de la concentration de 1-octanol sur l'extraction synergique du cobalt(II) ...	68
III.3.2.3. Détermination de la constante d'extraction synergique du cobalt ( $K_{ex,S,Co}$ ), et la structure de complexe extrait.....	69
III.3.2.3. Influence de l'agent synergique sur l'efficacité d'extraction du cobalt(II) .....	72
III.3.3. Etude de l'extraction synergique du nickel (II) .....	73
III.3.3.1. Influence du pH d'équilibre sur l'extraction synergique du nickel(II).....	73
III.3.3.2. Influence de la concentration de 1-octanol sur l'extraction synergique du nickel(II) .....	74
III.3.3.3. Détermination de la constante d'extraction synergique du nickel ( $K_{ex,S,Ni}$ ), et la structure de complexe extrait.....	75
III.3.4.3. Influence de l'agent synergique sur l'efficacité d'extraction du nickel(II) .....	76
III.4 Spectroscopie infrarouge de D2EHPA en présence et en absence de 1-octanol .....	77
III.5 Mécanisme d'extraction synergique .....	78
III. 6 Conclusion .....	79
Références .....	80
<b><i>CHAPITRE IV : EXTRACTION SELECTIVE DU CUIVRE(II), DU COBALT(II) ET DU NICKEL(II) PAR D2EHPA EN ABSENCE ET EN PRESNECE DE 1-OCTANOL</i></b>	
IV.1. DISCUSSION DES RESULTATS .....	83
IV.2 Etude théorique de l'extraction sélective du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) .....	83
IV.2.1 Extraction sélective du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA .....	83
IV.2.2 Extraction sélective du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par le mélange D2EHPA/1-octanol.....	85
IV.3 Etude théorique de l'extraction sélective du cobalt(II) et du nickel(II).....	87
IV.3.1 Extraction sélective du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA.....	87
IV.3.2 Extraction sélective du cobalt(II) et du nickel(II) par le mélange D2EHPA/1-octanol.....	89
IV.4 Etude expérimentale de l'extraction sélective du mélange cuivre (II), cobalt(II) et nickel par D2EHPA .....	91
IV.5 Conclusion.....	92
Références .....	93
<b><i>Conclusion générale</i></b> .....	95

***LISTES***  
***DES FIGURES ET DES TABLEAUX***

## **LISTE DES FIGURES**

### **CHAPITRE I**

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I-1</b>	Répartition des domaines d'application du cuivre.	6
<b>I-2</b>	Répartition d'applications du Cobalt.	7
<b>I-3</b>	Répartition d'applications du Nickel.	8
<b>I-4</b>	Schéma représentatif de principe de l'extraction par solvant d'un métal ( $M^{+2}$ ).	11
<b>I-5</b>	Mécanisme des extractants acides.	14
<b>I-6</b>	Mécanisme générale de l'extraction des métaux à l'aide d'un système synergique d'extractants.	15
<b>I-7</b>	Structure dimérique du D2EHPA.	20
<b>I-8</b>	Structure de cobalt(II) extrait (a) dans le chloroforme et (b) dans le 1-octanol.	21

### **CHAPITRE II**

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>II-1</b>	Structure de D2EHPA	38
<b>II-2</b>	Agrégation de D2EHPA en dimère dans un diluant apolaire	39
<b>II-3</b>	Schéma représentatif de la procédure analytique de l'extraction.	41
<b>II-4</b>	Influence du pH initial sur le coefficient de distribution dans l'extraction du cuivre par D2EHPA dilué dans chloroforme.	44
<b>II-5</b>	Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D lors de l'extraction du cuivre par D2EHPA dilué dans chloroforme	45
<b>II-6</b>	Spectre visible du complexe extrait D2EHPA-Cu(II) en phase organique.	46
<b>II-7</b>	Influence du pH initial sur le coefficient de distribution D dans l'extraction du cobalt par D2EHPA dilué dans chloroforme.	47
<b>II-8</b>	Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D lors de l'extraction du cobalt par D2EHPA dilué dans chloroforme.	48
<b>II-9</b>	Photo illustrative de changement de couleur du cobalt(II) dans la phase aqueuse et (b) la phase organique (chloroforme).	49
<b>II-10</b>	Spectre visible du complexe extrait Co(II)-D2EHPA en phase organique.	50

<b>II-11</b>	Influence du pH initial sur le coefficient de distribution dans l'extraction du nickel par D2EHPA dilué dans chloroforme.	51
<b>II-12</b>	Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D lors de l'extraction du nickel par D2EHPA dilué dans chloroforme.	52
<b>II-13</b>	Spectre visible du complexe extrait Ni(II)-D2EHPA en phase organique.	53
<b>II-14</b>	Variation de l'efficacité d'extraction du Cu(II), du Co(II) et du Ni(II) en fonction du pH par D2EHPA.	54
<b>II-15</b>	Mécanisme d'extraction des métaux divalents par D2EHPA dans le chloroforme. ( $R=C_8H_{17}$ ; $M^{2+}=Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ ).	56

### **CHAPITRE III**

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>III-1</b>	Influence du pH d'équilibre sur l'extraction synergique du cuivre(II), par le mélange [D2EHPA]=0.01M et 1-octanol dans le chloroforme.	64
<b>III-2</b>	Influence de la concentration de 1-octanol sur l'extraction synergique du cuivre(II), par le mélange [D2EHPA]=0.01M et 1-octanol dans le chloroforme.	65
<b>III.3</b>	Spectre visible du complexe extrait D2EHPA-Cu(II) en phase organique.	66
<b>III-4</b>	Variation de l'efficacité d'extraction du Cuivre(II) en fonction du pH en absence et en présence de 1-octanol.	67
<b>III-5</b>	Influence du pH d'équilibre sur l'extraction synergique du cobalt(II), par le mélange [D2EHPA]=0.01M et 1-octanol dans le chloroforme.	68
<b>III-6</b>	Influence de la concentration de 1-octanol sur l'extraction synergique du cobalt(II), par le mélange [D2EHPA]=0.02M et 1-octanol dans le chloroforme.	69
<b>III-7</b>	Photo illustrative de changement de couleur du cobalt(II) lors de l'extraction par le mélange D2EHPA/1-octanol.	71
<b>III-8</b>	Spectre visible du complexe extrait D2EHPA-Co(II) en phase organique, système synergie : [D2EHPA]=0.02M/[1-octanol]=3M.	72
<b>III-9</b>	Spectre visible du complexe extrait D2EHPA-Co(II) en phase organique, système synergie : 0.02M de D2EHPA + 0.02M de 1-octanol.	72
<b>III-10</b>	Variation de l'efficacité d'extraction du Cobalt(II) en fonction du pH en absence et en présence de 1-octanol.	73
<b>III-11</b>	Influence du pH d'équilibre sur l'extraction synergique du nickel(II), par le mélange [D2EHPA]=0.01M et 1-octanol dans le chloroforme.	74
<b>III-12</b>	Influence de la concentration de 1-octanol sur l'extraction synergique du nickel(II), par le mélange [D2EHPA]=0.02M et 1-octanol dans le chloroforme.	75
<b>III.13</b>	Spectre visible du complexe extrait D2EHPA-Ni(II) en phase organique, système synergie : [D2EHPA]=0.02M/[1-octanol]=3M.	77

<b>III-14</b>	Variation de l'efficacité d'extraction du Nickel(II) en fonction du pH en absence et en présence de 1-octanol.	78
<b>III-15</b>	IR de la phase organique lors de l'extraction du métal par D2EHPA en absence et en présence de 1-octanol.	79
<b>III-16</b>	Mécanisme d'extraction synergique du nickel par le système D2EHPA-octanol ; où R = C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> et R' = C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> .	80

#### *CHAPITRE IV*

<b>FIGURE</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>IV-1</b>	Extraction sélective du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA (0.02M), [Cu]=100ppm, [Co]=[Ni]=400ppm.	84
<b>IV-2</b>	Extraction sélective du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par le mélange [D2EHPA]= 0.02M et [1-octanol]=3M, [Cu]=100ppm, [Co]=[Ni]=400ppm	86
<b>IV-3</b>	Séparation du cobalt(II) et du nickel(II) dans chloroforme et 1-octanol par D2EHPA (0.02M), [Co]=[Ni]=400ppm.	88
<b>IV-4</b>	Variation du logD <sub>Co</sub> -logD <sub>Ni</sub> en fonction du pH dans le chloroforme.	89
<b>IV-5</b>	Variation du logD <sub>Co</sub> -logD <sub>Ni</sub> en fonction du pH dans le 1-octanol.	89
<b>IV-6</b>	Séparation du cobalt(II) et du nickel(II) par le mélange : [D2EHPA]=0.02M et [1-octanol]= 3M, [Co]=[Ni]=400ppm.	91
<b>IV-7</b>	Variation du logD <sub>Co</sub> -logD <sub>Ni</sub> en fonction du pH par le mélange D2EHPA/1-octanol.	92
<b>IV-8</b>	Extraction sélective à partir d'un mélange de cuivre(II), de cobalt(II) et de nickel(II) par D2EHPA dilué dans le chloroforme.	93

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **CHAPITRE I**

Tableau	Titre	Page
<b>I-1</b>	Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide	10
<b>I-2</b>	Exemples de quelques des extractants les plus utilisés.	16
<b>I-3</b>	Propriétés et Solubilité de quelques solvants organiques dans l'eau	18
<b>I-4</b>	Déférence entre l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans chloroforme et 1-octanol	21
<b>I-5</b>	Constantes d'extraction du cuivre, cobalt et du nickel, dans un milieu nitrate par D2EHPA dans l'heptane et le toluène.	22
<b>I-6</b>	Constantes d'équilibre du D2EHPA	23
<b>I-7</b>	Effet de l'agent synergique sur l'extraction du chrome (III).	24
<b>I-8</b>	Influence de diluant sur le $pH_{1/2}$ de cobalt(II) et nickel(II) par D2EHPA.	28

### **CHAPITRE II**

Tableau	Titre	Page
<b>II-1</b>	Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.	40
<b>II-2</b>	Les contractions du cuivre (II), du cobalt(II) et du nickel(II) avec leurs absorbances maximales utilisés lors de l'extraction.	42
<b>II-3</b>	Variabilité de l'efficacité de l'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA dans le chloroforme à différents pH. $[D2EHPA] = 0.02M$ , $[Cu^{2+}] = 100ppm$ , $[Co^{2+}] = [Ni^{2+}] = 400ppm$ à $25C^{\circ}$ .	45

### **CHAPITRE III**

Tableau	Titre	Page
<b>III-1</b>	Propriétés physico-chimiques du 1-octanol.	61
<b>III-2</b>	Le processus d'extraction synergique et les valeurs des constantes des équilibres du cobalt (II) avec le mélange D2EHPA et le 1-octanol dans chloroforme.	70
<b>III-3</b>	Le processus d'extraction synergique et les valeurs des constantes des équilibres du nickel (II) avec le mélange D2EHPA et le 1-octanol dans chloroforme.	76

## CHAPITRE IV

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>IV-1</b>	Les valeurs de $\Delta\text{pH}_{0.5}$ et $\text{pH}_{0.5}$ correspondant à différentes concentration de D2EHPA, pour la séparation du Cu/Co et Cu/Ni.	85
<b>IV-2</b>	Les valeurs de coefficient de distribution D et facteur de séparation du Cu/Co et Cu/Ni à différentes concentration de D2EHPA dilué dans chloroforme, à $\text{pH}=5.25$ .	85
<b>IV-3</b>	Les valeurs de $\Delta\text{pH}_{0.5}$ et $\text{pH}_{0.5}$ correspondant à différentes concentration de 1-octanol avec $[\text{D2EHPA}]=0.02\text{M}$ , pour la séparation du Cu/Ni et Cu/Co.	87
<b>IV-4</b>	Les valeurs de coefficient de distribution D et facteur de séparation du Cu/Ni et Cu/Co à différentes concentration de 1-octanol avec $[\text{D2EHPA}]=0.02\text{M}$ , dilué dans chloroforme, à $\text{pH}=5$ .	87
<b>IV-5</b>	Les valeurs de coefficient de distribution D et facteur de séparation du Ni/Co à différentes concentration de 1-octanol avec $[\text{D2EHPA}]=0.02$ , dilué dans chloroforme, à $\text{pH}=6$ .	90

# *Introduction générale*

# Introduction générale

---

De nombreux métaux lourds, largement utilisés dans nos applications quotidiennes telles que les ordinateurs, les téléphones et les batteries, présentent des risques d'approvisionnement en raison de la répartition inégale des gisements rentables à travers le monde. Parmi ces métaux couramment utilisés dans l'industrie, on trouve le nickel, le plomb, le cobalt, le cadmium, l'arsenic, le chrome hexavalent, le cuivre et le mercure. La question de la séparation des métaux est cruciale dans diverses industries qui utilisent des techniques hydrométallurgiques, notamment l'extraction liquide-liquide, pour la séparation des métaux [1].

L'extraction liquide-liquide est l'une des techniques de séparation les plus pratiques, permettant de séparer et de récupérer une grande variété d'éléments métalliques, y compris les métaux de transition, les lanthanides et les métaux lourds. Bien que l'hydrométallurgie soit son domaine de prédilection, cette technique trouve également des applications importantes dans d'autres domaines tels que le nucléaire (purification des déchets radioactifs), la pétrochimie (séparation des hydrocarbures aromatiques) et l'environnement (recyclage des métaux toxiques). Cependant, les applications industrielles les plus courantes de l'extraction liquide-liquide en chimie minérale concernent principalement les solutions acides, comme la lixiviation acide des minerais et les bains usés de traitement de surface [2].

Le choix de l'extractant est essentiel dans le processus d'extraction des métaux. Il doit être précis et éventuellement sélectif par rapport au soluté. Quelle que soit la nature et la composition des solutions aqueuses traitées, il est nécessaire de satisfaire ces propriétés.

L'estimation de l'efficacité d'extraction liquide-liquide d'un composé chimique, ainsi que la valeur de son rapport de partage entre les phases présentes dans le mélange, sont les facteurs les plus déterminants de l'opération d'extraction. Cet organisme est différent dépend d'un certain nombre de paramètres spécifiques, la nature du milieu et du composant extrait, la concentration des différents composés présents dans la solution, leur pH ainsi que le coefficient de partage de la substance extraite entre les deux phases.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes penchés sur l'étude de l'extraction sélective des métaux divalents en particulier du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) en milieu sulfaté par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA).

# Introduction générale

---

Le travail réalisé, outre l'introduction générale, sera structuré de la façon suivante :

- ✓ Le premier chapitre relatera principalement sur des généralités et rappels bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux divalents.
- ✓ L'étude de l'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II), par D2EHPA seul dans un milieu sulfate fera l'objet de second chapitre.
- ✓ Le troisième chapitre concerne l'étude de l'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par le mélange D2EHPA et 1-octanol.
- ✓ Le quatrième chapitre traite la sélectivité d'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA seul et par le mélange D2EHPA/1-octanol.
- ✓ Une conclusion viendra enfin clore ce travail, mettant en exergue les principaux résultats obtenus.

*Chapitre I*

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

## I.1 GENERALITES SUR LES METAUX DIVALENTS

### I.1.1 Introduction

Les métaux représentent environ deux tiers de tous les éléments chimiques naturellement présents sur terre et, en raison de leurs propriétés spécifiques, sont fréquemment utilisés dans différents domaines, tels que l'énergie, la technologie, les transports, la construction, etc [3].

Les métaux divalents sont des éléments chimiques qui forment des cations avec une charge de +2. Ils peuvent avoir des effets négatifs sur l'environnement en raison de leur toxicité et de leur capacité à accumuler dans les organismes vivants et les écosystèmes.

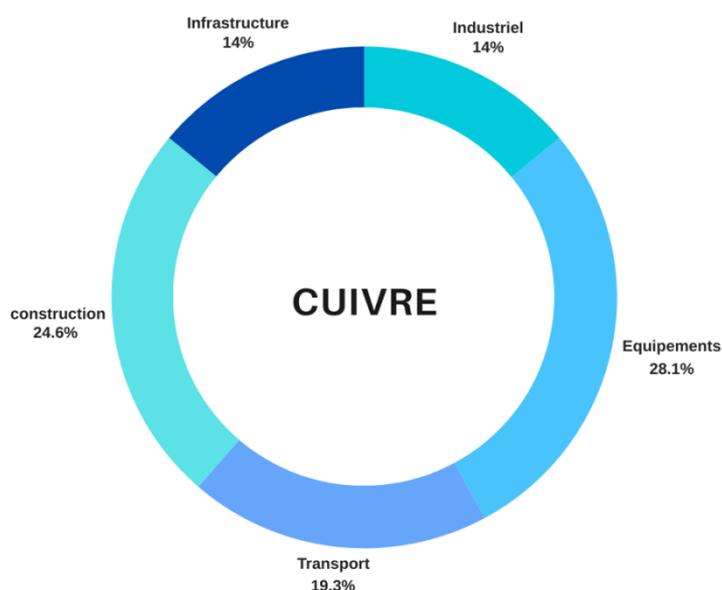
### I.1.2 Caractéristiques du Cuivre, du Cobalt et du Nickel

#### I.1.2.1 Propriété physico-chimique du cuivre

Le cuivre a été l'un des premiers métaux extraits et utilisés par l'homme, et il est présent dans l'environnement en raison d'une production et d'une utilisation croissantes à travers le monde. Le métal est diffusé dans l'environnement grâce à l'exploitation minière, à la production de métaux, de bois, de fertilisants et de fongicides. Il y a des accumulations sur les bords des fleuves et des mers sous forme de boues à cuivre. Ce métal est extrait à partir de minéraux naturels, soit d'une mine de sulfure de cuivre (comme la chalcopirite) ou d'un minéral d'oxyde de cuivre. Ces mines sont extraites, écrasées et transformées pour faire du cuivre.[4,5]

Ce métal est de symbole chimique Cu, il fait partie des métaux de transition, avec son électron de valence dans la sous-couche d, avec sept isomères nucléaires et 29 isotopes connus dont les masses varient de 52 à 80. Le  $^{63}\text{Cu}$  et le  $^{65}\text{Cu}$  sont les seuls isotopes stables, représentant environ 70 % du cuivre naturel. Ils possèdent une masse atomique standard de  $63,546 \text{ g.mol}^{-1}$ . [6,7]

Le cuivre se distingue par ses multiples applications (voire figure I-1) dans des domaines aussi variés que les équipements électriques tels que les câbles et les barres. En effet, il conduit très bien la chaleur et l'électricité et peut être étiré en fils. Il est également utilisé dans la construction (par exemple pour les toitures et la plomberie) et dans les machines industrielles (comme les échangeurs de chaleur) [8].



**Figure I-1 :** Répartition des domaines d'application du cuivre.

La contamination par le cuivre de diverses ressources en eau est très préoccupante en raison des effets toxiques qu'elle a sur les êtres humains et sur d'autres animaux et plantes dans l'environnement. L'élimination du cuivre toxique ou la réduction de ses concentrations aux niveaux autorisés avant la décharge est importante et devient de plus en plus importante avec l'augmentation des activités industrielles [9].

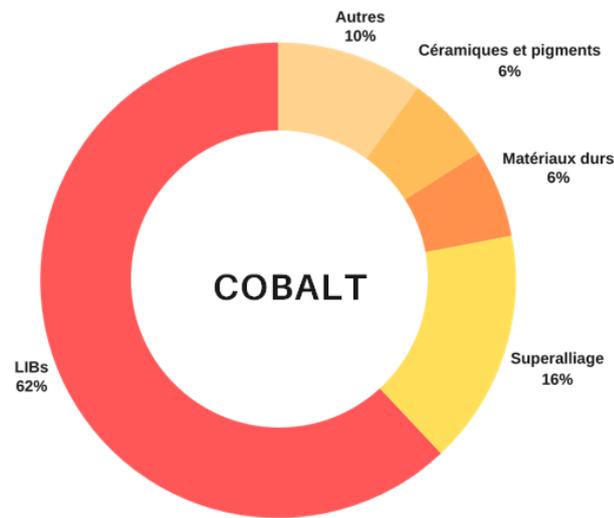
### I.1.2.2 Propriété physico-chimique du cobalt

Le cobalt se trouve naturellement dans l'environnement : dans l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Les poussières soufflées par le vent peuvent se retrouver dans l'air et l'eau et se déposer sur le sol. Les eaux de surface peuvent être enrichies en cobalt par le ruissellement des eaux de pluies à travers la terre et les roches contenant du cobalt.

Le cobalt est un élément chimique dont le numéro atomique est 27 et qui est représenté par le symbole "Co" dans le tableau périodique. Il est classé parmi les éléments de transition et appartient au groupe 9 (IX) du tableau périodique. Ce métal est présent dans les minéraux cobaltite, smaltite et érythrite et est souvent associé aux minerais de nickel, d'argent, de plomb, de cuivre et de fer, dont il est le plus souvent un sous-produit [10].

Le cobalt est l'un des métaux les plus recherchés et les plus utilisés dans l'industrie. Il existe de nombreuses autres utilisations, mais seules quelques-unes sont abordées ci-dessous (Figure I-2). Le cobalt est utilisé pour tailler le verre, fabriquer des carreaux, la céramique et la

poterie. Il est largement utilisé dans la défense et l'aérospatiale comme élément d'alliage pour les applications à haute température [11–13].



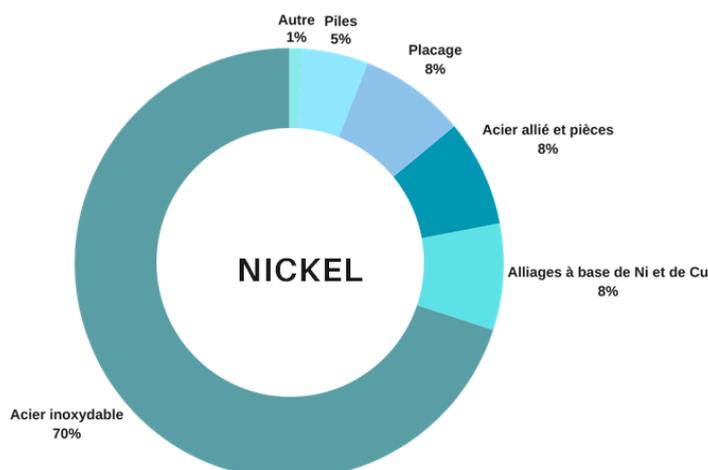
**Figure I-2 :** Répartition d'applications du Cobalt.

Les isotopes radioactifs du cobalt ne se trouvent pas dans la nature, mais sont émis lors du fonctionnement des centrales nucléaires. Ils ne sont pas particulièrement nocifs en raison de leur demi-vie limitée. Une fois dans l'environnement, le cobalt ne peut pas être détruit. Il peut interagir avec différentes particules ou adhérer à l'eau ou au sol. La majorité du cobalt finira par se retrouver dans les sols et les sédiments, et il ne se mobilisera que dans les environnements acides.

Donc ce métal passe rapidement du statut de métal miracle à celui de poison mortel, car l'élimination des déchets toxiques détruit les paysages, contamine l'eau et les cultures.

### **I.1.2.3 Propriété physico-chimique du nickel**

Le nickel est un métal qui a toujours joué un rôle important dans l'histoire de l'humanité et qui a été largement utilisé dans la vie quotidienne. La production de nickel a été utilisée dans le domaine des matériaux métalliques, comme la fabrication d'acier inoxydable, d'acier allié résistant à la chaleur et d'autres alliages. Le nickel a également été utilisé dans de nombreux domaines importants tels que l'énergie des batteries, les téléphones portables, les colorants chimiques, les catalyseurs et les produits pétroliers, les superalliages, etc [14]. Sur la base du scénario actuel, diverses applications de Ni sont présentées dans la figure I-3 [11].



**Figure I-3 :** Répartition d'applications du Nickel.

En ce qui concerne la production et la technologie métallurgique, de nombreux chercheurs ont mené des travaux d'exploration à long terme sur l'électrolyse du nickel, les méthodes électrochimiques, les méthodes de précipitation chimique, les méthodes d'extraction par solvant et les méthodes d'échange d'ions.

Le nickel est le 24<sup>ème</sup> métal le plus abondant dans l'écorce terrestre et le 5<sup>ème</sup> élément le plus abondant en poids. Le nickel est très mobile dans des conditions acides et oxydantes. Dans l'eau (+ 3 et + 4) naturelle, le nickel existe dans l'un ou l'autre des trois états d'oxydation (+ 2, + 3 et + 4), bien que le  $Ni^{2+}$  domine. Les sources anthropogéniques de nickel comprennent les engrais, les aciéries, la métallisation et le monnayage, la combustion de combustibles, les déchets industriels, la chaux, les engrais, les boues d'épuration et les détergents [15].

De nombreux composés de nickel se dissolvent assez facilement dans l'eau et ont une couleur verte.

### I.1.3 Pollution par les métaux

Les effluents liquides métallifères les plus importants pour lesquels l'extraction par solvant pourrait être appliquée proviennent des diverses opérations de finition des métaux: placage, décapage, gravure, et les eaux de lavage provenant du nettoyage des pièces, quelques exemples de sources [12]:

1. Eaux de mine, lixiviats de résidus solides provenant du traitement des minéraux primaires, tels que les résidus de flottation et de lixiviation, et de décharges ;

2. Traitement des métaux, y compris le revêtement (zinc), le placage (chrome, nickel, cuivre), les boues de neutralisation provenant des industries de placage, le décapage (acide fluorhydrique, fer), les solutions de gravure, y compris les eaux de rinçage ;

3. Déchets chimiques provenant d'autres industries : tannage (chrome), photographie (argent), électronique (cuivre, argent, or, nickel, plomb, cadmium).

4. Il existe d'autres déchets solides contenant des métaux qui peuvent être lixiviés s'ils sont éliminés dans le sol : catalyseurs usés (cobalt, nickel, vanadium) ; piles usagées (nickel, cadmium, lithium, plomb) ; cendres de combustion, poussières de combustion provenant d'aciéries et d'usines de laiton, cendres et ferrailles provenant de la production industrielle, etc.

Les déchets contenant des métaux étant très différents en termes de nature et de complexité, les techniques de séparation sélective telles que l'extraction par solvant sont appelées à prendre de plus en plus d'importance.

## **I.2 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE**

### **I.2.1 Introduction**

L'extraction liquide-liquide ou bien extraction par solvant (SX) est l'une des techniques de séparation les plus appréciées en raison de sa simplicité, de sa rapidité et de son large champ d'application. Elle est souvent utilisée en hydrométallurgie pour obtenir un métal hautement purifié et concentré. Cette technique de séparation spécifique a été introduite dans le cadre du projet Manhattan au début des années 1950 pour produire de l'uranium pur. Plus tard, la première usine commerciale d'extraction de cuivre par solvant a été mise en service en 1968 [16]. Par la suite, l'intérêt pour l'extraction par solvant s'est accru en tant qu'opération unitaire utilisée pour la récupération d'un grand nombre de métaux. Le processus de séparation est constamment amélioré par le développement de nouveaux extractants et équipements.

Quelques avantages et inconvénients de procédés de l'extraction liquide-liquide sont cités dans le tableau suivant [17,18] :

**Tableau I-1** : Avantages et inconvénients de l'extraction liquide-liquide

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"><li>• Possibilité de séparation des métaux à partir de solutions peu concentrées ou de gisements de composition non conventionnelle, grande pureté des produits.</li><li>• Récupération de métaux à partir de flux de déchets complexes, de matériaux recyclés.</li><li>• Possibilité de construire de petites installations (également mobiles).</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Dégradation de la phase organique lors de l'extraction, transport d'impuretés vers l'interface.</li><li>• Risque d'incendie lié à l'utilisation de solvants hydrocarbonés.</li><li>• Toxicité de certains solvants.</li></ul>

### I.2.2 Extraction en hydrométallurgie (extraction des métaux)

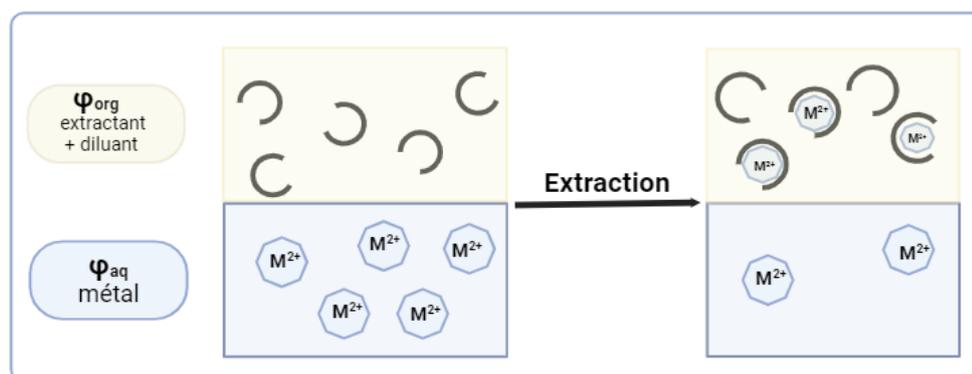
L'utilisation de l'extraction par solvant en hydrométallurgie s'étend à une large gamme de métaux provenant de différentes sources, notamment les minerais à faible teneur, les déchets, les lixiviats de déchets et les solutions aqueuses diluées. Cette technologie a d'abord été utilisée dans le domaine de la technologie nucléaire. Ensuite, certaines technologies d'extraction par solvant de métaux de grande valeur (par exemple, les métaux du groupe précieux) sont devenues commercialement viables et ont été développées et utilisées. Après la mise au point de réactifs acides chélateurs sélectifs (extractants), l'extraction par solvant a pu concurrencer les opérations classiques de séparation-concentration dans l'hydrométallurgie [10].

### I.2.3 Principe de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une méthode de séparation des métaux qui implique le contact par agitation, d'un sel métallique présent dans une phase aqueuse avec une phase organique non miscible à l'eau. Le sel métallique, ou l'un des ions qui le composent, se déplace entre les deux phases liquides présentes. Les phases peuvent se séparer en raison de leur immiscibilité et de leur différence de densité.[16,19,20]

La phase organique se compose généralement d'un extractant dissous dans un diluant, mais parfois aussi, d'un modifiant et d'un agent synergique.

Par contre la phase aqueuse, sa composition comprend les cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , etc.), et d'anions complexant ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.) en fonction de sa nature. La figure I-4 montre une représentation schématique du principe d'extraction liquide-liquide.



**Figure I-4 :** Schéma représentatif de principe de l'extraction par solvant d'un métal ( $M^{+2}$ ).

Dans l'analyse des phénomènes d'extraction liquide-liquide, on utilise généralement les formalismes. Il s'agit des trois grandeurs les plus couramment employées dans le domaine de l'extraction liquide-liquide, et plus spécifiquement lors de développement de nouveaux composés. Toutefois, elles sont influencées par de nombreux paramètres spécifiques aux conditions opératoires mises en place, comme la température, la composition du diluant, le pH, la teneur en ligand, la concentration initiale de l'espèce extraite, et ainsi de suite. Il est difficile de comparer formellement les coefficients de distribution de plusieurs ligands pour un cation donné lors de l'extraction liquide-liquide. Effectivement, la variété des conditions d'extraction lors d'une phase peut parfois compliquer la comparaison des performances de plusieurs ligands entre eux.

### I.2.3.1. Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution (D) décrit la quantité du composant métallique qui se répartit entre les deux phases après la solution aqueuse (contenant le métal d'intérêt) est mise en équilibre avec la phase organique. En d'autres termes, D indique l'efficacité de l'agent d'extraction. L'obtention d'une valeur de distribution élevée signifie que qu'une grande quantité de métal est extraite de la phase aqueuse vers la phase organique, ce qui favorise l'étape d'extraction.



La constante d'équilibre pour la réaction (I.1), peut s'écrire comme indiqué dans l'équation (I.2) :

$$D = \frac{[\text{M}]_{(\text{org})}}{[\text{M}]_{(\text{aq})}} \quad (\text{I.2})$$

Pour être clair,  $[\text{M}]_{(\text{org})}$  et  $[\text{M}]_{(\text{aq})}$  sont les concentrations de métal dans la phase organique et dans la phase aqueuse, respectivement.

D dépend de différents facteurs tels que : la température, la composition des phases respectives, la nature du solvant, etc [21].

### I.2.3.2 Efficacité d'extraction

L'efficacité ou bien le rendement d'extraction d'un cation métallique  $\text{M}^{n+}$  est mesuré par le rapport entre la quantité de cation extraite et la quantité de cation initiale avant l'extraction. Il donne une indication de l'affinité du ligand envers un cation spécifique lors de la formation d'une démixtion. Dans l'extraction liquide-liquide, L'efficacité n'est en aucun cas représentative de la concentration du cation en phase organique en raison de la diversité de celle-ci. Cependant, lorsque les deux phases sont séparées correctement à l'équilibre, et seulement dans ce cas, il y a une corrélation entre le coefficient de distribution et le rendement d'extraction.

$$E(\%) = \frac{D}{D + \frac{V_{(\text{aq})}}{V_{(\text{org})}}} \quad (\text{I.2})$$

Dans le cas où :  $V_{(\text{aq})} = V_{(\text{org})}$ , l'équation (I-2) devient:

$$E(\%) = \frac{D}{D+1} \quad (\text{I-3})$$

### I.2.3.3 Facteur de séparation

Le facteur de séparation  $\beta$  est le rapport des coefficients de distribution pour les deux composants métalliques i et j à extraire, décrit par :

$$\beta_{(i/j)} = \frac{D_i}{D_j} \quad (\text{I.4})$$

Où  $D_i$  et  $D_j$  sont les coefficients de distribution des espèces (i) et (j). Le facteur de séparation ou bien de sélectivité est une indication de la facilité ou de la difficulté d'une séparation. Plus la différence des coefficients de distribution des composants est grande, meilleure est la séparation. Ainsi, une séparation est possible si  $\beta$  n'est pas égal à l'unité.

La raison pour laquelle l'extraction par solvant est un processus de séparation approprié pour séparer et purifier certains métaux est que leurs coefficients de distribution sont très différents, ce qui se signifie un grand facteur de séparation [21,22].

#### I.2.4 Différents mécanisme d'extraction

L'extraction se déroule essentiellement dans les trois étapes suivantes :

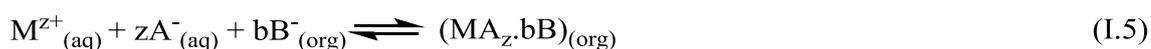
- Formation d'un complexe non chargé ou d'une espèce extractible ;
- Distribution du complexe ou de l'espèce extractible ;
- Interaction du complexe ou de l'espèce avec la phase organique.

Afin de discuter de manière systématique des divers systèmes d'extraction utilisés pour extraire de différents ions métalliques, nous devons les classer dans certains groupes basés sur des approches différentes. Ces systèmes sont généralement basés sur le type d'extractants ou sur les réactions chimiques impliquées dans l'extraction.

##### I.2.4.1 Extraction à l'aide d'un agent solvant

L'extraction par solvant est l'un des processus d'extraction dans lequel un extractant neutre extrait une espèce neutre. Si l'extractant neutre est coordinativement insaturé, il forme une espèce hydratée  $MA_z(H_2O)_x$ . Si le ligand A n'est pas un extractant, cette espèce hydratée ne se répartit pas dans la phase organique. Cependant, si les molécules aqueuses sont remplacées par des molécules organiques neutres, la lipophilie de l'adduit augmentera considérablement.

Le mécanisme d'extraction par solvation se produit comme suit :



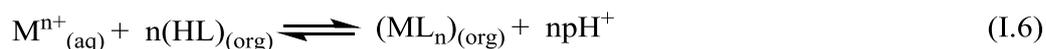
La solvation augmente la solubilité des espèces inorganiques dans la phase organique. La grande variété de molécules solvants peut être regroupée en deux catégories distinctes, à savoir :

- Réactifs contenant de l'oxygène lié au carbone, tels que les éthers, les esters, les alcools et les cétones ;
- Réactifs contenant de l'oxygène ou du soufre lié au phosphore, par exemple alkylphosphates ou alkylthiophosphates.

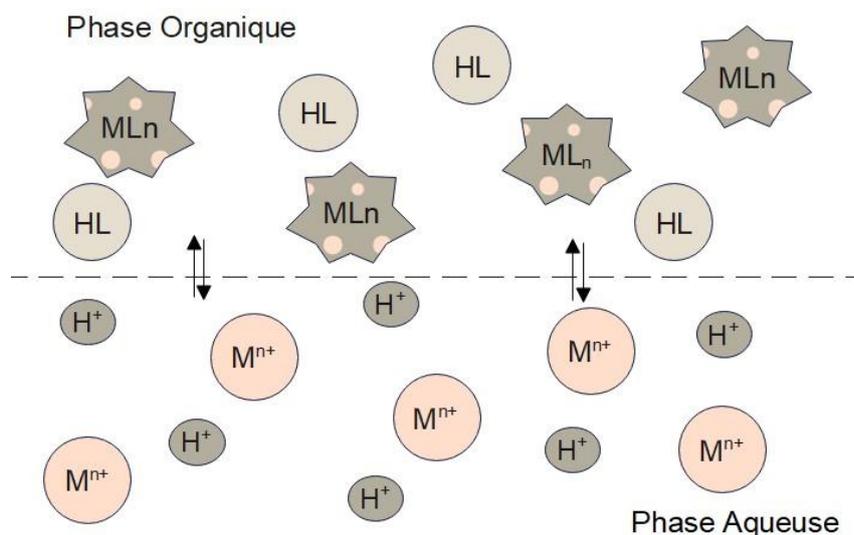
Les solvants oxygénés solvatent le proton et les espèces inorganiques neutres dans la phase organique, ce qui rend possible l'extraction réalisable.

### I.2.4.2 Extraction par échange cationique (extractants acides)

Les extractants qui entrent dans cette catégorie sont appelés échangeurs de cations liquides. Ces extractibles fonctionnent, au moins formellement, par l'échange des ions  $H^+$  du composé organique acide avec le cation présent dans la phase aqueuse, comme indiqué dans l'équation suivante :



Le cation métallique  $M^{n+}$  est combiné avec le ligand anionique L pour former un complexe neutre  $(ML_n)_{org}$ , qui se dissout de préférence dans la phase organique, comme le montre la figure I-5. Le mécanisme d'extraction des extraits acides est dépendant du pH qui est l'étape clé dans les processus d'extraction [11,23]



**Figure I-5 :** Mécanisme des extractants acides.

Ces systèmes d'extraction par échange de cations peuvent être classés dans les trois catégories suivantes :

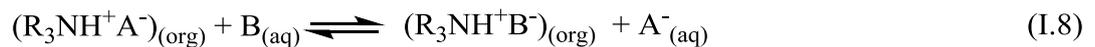
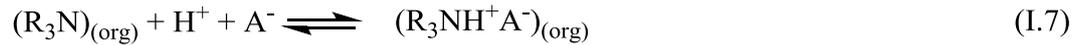
- Extraction par agents chélateurs ;
- Extraction par organophosphorés acides ;
- Extraction par des acides carboxyliques.

### I.2.4.3 Extraction par échange anionique (extractants basiques)

Dans cette catégorie, il s'agit principalement de l'extraction d'une espèce formée par

l'interaction entre une espèce métallique anionique en phase aqueuse et le cation fourni par une base organique.

Le mécanisme d'extraction des extractants basiques peut comprendre l'échange d'anions ou la formation d'adduits les équations (I.7) (formation du sal) et (I.8) (échange d'anion), représentent le mécanisme général d'extraction avec l'amine tertiaire ( $R_3N$ ) et l'acide minéral (HX) pour extraire l'espèce métallique anionique souhaitée ( $MY^-$ ) [23].



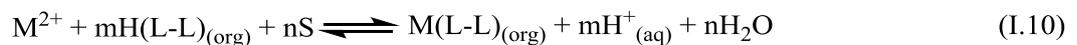
#### I.2.3.4 Extraction synergique (mélange d'extractants)

Un système d'extraction par solvant synergique implique le mélange de deux extractants, ce qui peut entraîner une extraction plus importante et plus sélective d'un ion métallique (M) par rapport à l'extraction obtenue en utilisant les deux extractants séparément. L'effet synergique peut être analysé par le biais du facteur synergique ( $F_S$ ), qui est défini par l'équation (I.9).

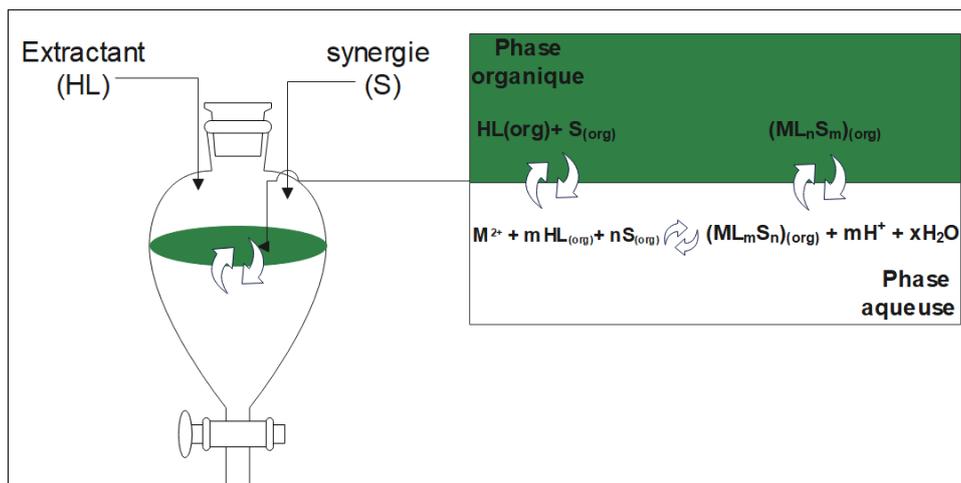
$$F_S = \frac{D_{AB}}{D_A + D_B} \quad (I.9)$$

Un  $F_S > 1$  indique une extraction synergique, tandis qu'un  $F_S < 1$  dénote un effet antagoniste.

Le mélange d'un extractant acide avec un extractant solvatant est l'un des systèmes les plus fréquents. Un métal divalent peut être extrait par un extractant acide monobasique bidenté (HL-L) sous forme de complexe  $M(L-L)_2(H_2O)_2$ . Dans ce système, les molécules d'eau sont remplacées par un extractant solvatant (S), ce qui donne un complexe  $M(L-L)_mS_n$  (I.10). Qui a une nature plus lipophile et augmente donc le taux de distribution du métal, ce qui produit un effet synergique [24].



La figure I-6 montre le mécanisme général de l'extraction des métaux à l'aide d'un système synergique des extractants.



**Figure I-6 :** Mécanisme générale de l'extraction des métaux à l'aide d'un système synergique des extractants.

Le tableau I-1 récapitule quelques extractants les plus utilisés dans l'extraction des métaux, classés selon leur type avec leur formule chimiques[11].

**Tableau I-1 :** Exemples de quelques des extractants les plus utilisés.

Type d'extractant	Extractant	Nom chimique	Formule
Acide	Cyanex 272	Acide bis(2,4,4-triméthylpentyle) phosphinique	$C_{16}H_{35}O_2P$
	Cyanex 302	Acide bis-(2,4,4-triméthylpentyle) monothiophosphinique	$C_{16}H_{35}OPS$
	D2EHPA	Acide di (2-éthylhexyl) phosphorique	$C_{16}H_{35}O_4P$
	Ionquest 801	Ester mono-2-éthylhexyle de l'acide phosphonique 2-éthylhexyle	$C_{16}H_{35}O_3P$
	Versatic 10 acid	Acide néodécanoïque	$C_{10}H_{20}O_2$
	LIX63	5,8-diéthyl-7-hydroxy-6-dodécane-oxime	$C_{16}H_{33}NO_2$
Base	Alamine 308	Tri-n-octylamine	$C_{24}H_{51}N$
	Aliquat 336	Chlorure de méthyltrioctylammonium	$C_{25}H_{54}ClN$
	TMA	Triméthylamine	$C_3H_9N$
Solvant	1-octanol	1-octanol	$C_8H_{18}O$
	TBP	Phosphate de tributyle	$C_{12}H_{27}O_4P$
	TOPO	L'oxyde de trioctylphosphine	$C_{24}H_{51}OP$

### I.2.5 Les critères de sélection de l'extractant et du diluant

Il est essentiel de prendre en compte l'extractant et le diluant pour garantir l'efficacité et la sélectivité du processus d'extraction liquide-liquide, ils dépendent fortement des propriétés chimiques et physiques des substances à séparer. Voici les critères essentiels à considérer lors de la sélection de ces éléments [25–27] :

#### I.2.5.1 Pour le choix de l'extractant

- a) Sélectivité :
  - Affinité pour le soluté : L'extractant doit avoir une forte affinité pour le soluté cible tout en étant peu soluble dans la phase aqueuse pour éviter les pertes.
  - Coefficient de partage : Coefficient de partage élevé pour le soluté cible est souhaitable, indiquant une meilleure extraction.
- b) Compatibilité chimique :
  - Stabilité chimique : L'extraction doit être stable et ne pas se dégrader ou réagir avec les substances présentes dans la solution.
  - Non-réactivité : Il ne doit pas réagir avec le diluant ou les autres composants de la solution.
- c) Facilité de séparation :
  - Facilité de régénération : L'extraction doit pouvoir être facilement séparé et régénéré pour une utilisation répétée.
  - Viscosité : Une viscosité appropriée facilite la manipulation et la séparation des phases.
- d) Sécurité et impact environnemental :
  - Toxicité et sécurité : l'extractant doit être non toxique et sûr à manipuler.
  - Impact environnemental : Il doit avoir un impact minimal sur l'environnement, être biodégradable ou recyclable.

#### I.2.5.2 Pour le choix de diluent :

- a) Solubilité et miscibilité :
  - Immiscibilité avec la phase aqueuse : Le diluant doit être immiscible avec la phase aqueuse pour permettre une séparation une séparation claire des phases.
  - Solubilité de l'extractant : Il doit dissoudre l'extractant de manière efficace sans altérer ses propriétés d'extractant.

b) Propriétés physiques :

- Densité : La densité du diluent doit être différente de celle de la phase aqueuse pour faciliter la séparation par décantation.
- Viscosité : Une viscosité faible permet une meilleure diffusion du soluté et facilite la séparation des phases.

c) Compatibilité chimique :

- Stabilité : Le diluent doit être stable et ne pas réagir avec l'extractant ou les solutés.
- Non-volatilité : Un faible point d'ébullition est préférable pour minimiser les pertes par évaporation.

d) Sécurité et impact environnemental :

- Non-toxicité : Le diluent doit être non toxique et sûr à manipuler
- Impact environnemental : Il doit être écologiquement acceptable, idéalement biodégradable et non polluant.

À titre d'exemple, propriétés et solubilité de quelques solvants organiques dans l'eau sont présentées dans le tableau I-3.

**Tableau I-3** : Propriétés et Solubilité de quelques solvants organiques dans l'eau[28,29]

Solvant	Moment dipolaire (Debye)	Constante diélectrique	Solubilité dans l'eau à 25°C %mas.
<b>c-Hexane</b>	0	2.02	0.0055
<b>n-Hexane</b>	0.09	1.88	0.00123
<b>n-Octane</b>	~0	1.95	$6.6 \times 10^{-7}$
<b>n-Dodecane</b>	~0	2.00	$3.7 \times 10^{-9}$
<b>Benzène</b>	0.	2.27	0,179
<b>Toluène</b>	0.31	2.38	0.0515
<b>Ethylbenzène</b>	0.37	2.40	0.0152
<b>Dichlorométhane</b>	1.14	8.93	1.30
<b>Chloroforme</b>	1.15	4.89	0.815(20°C)
<b>Chlorobenzène</b>	1.69	5.62	0.0488(30°C)
<b>1,2-Dichlorobenzène</b>	2.50	9.93	0.0156
<b>1-Butanol</b>	1.75	17.51	7.45

<b>1-Hexanol</b>	1.55	13.39	0.7061
<b>1-Octanol</b>	1.76	10.34	0.0538
<b>2-Ethyl-1-hexanol</b>	1.74	4.4	0.07(20°C)
<b>Ether diéthylique</b>	1.15	4.20	6.04
<b>Bis(2-chloroéthyl) éther</b>	2.58	21.20	1.02(20°C)
<b>Méthyle éthyle cétone</b>	2.76	18.11	24.0(20°C)
<b>Méthyle isobutyl cétone</b>	2.70	13.11	1.7
<b>Cyclohexanone</b>	3.08	15.5	2.3(20°C)
<b>Acétylacétone</b>	2.78	25.7	16.6(20°C)
<b>Ethyl acétate</b>	1.78	6.02	8.08
<b>Nitrobenzène</b>	4.22	34.78	0.19(20°C)
<b>Tri-<i>n</i>-butyl phosphate</b>	2.18	8.95	0.039

### I.3 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

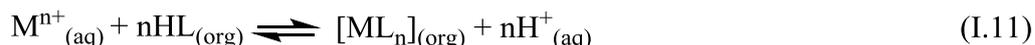
L'extraction liquide-liquide est une technique importante pour la récupération des métaux, avec de faibles coûts opérationnels, qui a été largement appliquée pour la séparation du cuivre (II), du Cobalt(II) et du Nickel(II) des effluents aqueux.

La sélection de l'extractant est un élément crucial du processus d'extraction. Il doit extraire rapidement et séparer le soluté, quelle que soit la nature et la composition des solutions aqueuses traitées.

#### I.3.1. Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par l'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)

L'utilisation de ligands phosphorés tels que les extractants organophosphorés dans l'extraction liquide-liquide n'a cessé de croître. Les extractants organophosphorés, en particulier leurs formes acides, ont une efficacité et une sélectivité élevées pour les métaux. L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est l'un des extractants acides les plus populaires en raison

de sa sélectivité, de sa polyvalence et de sa disponibilité commerciale, de ses bonnes propriétés physicochimiques et de sa stabilité chimique [30]. Depuis des décennies, D2EHPA a été utilisé pour l'extraction et la séparation des métaux, du cuivre [31–33], du nickel et du cobalt [34,35], du cadmium[36] de l'indium et du gallium [37], du zinc[38,39], du vanadium [40]. En tant qu'agent d'extraction acide, le D2EHPA extrait les ions métalliques par le biais du mécanisme réactionnel (simplifié) suivant[36]:



Sur la base de l'équation (I.11), le D2EHPA libère les ions  $H^+$  au cours du processus d'extraction par solvant. Par conséquent, l'augmentation du pH de la solution accroît l'extraction des ions métalliques de la solution aqueuse.

Le comportement du D2EHPA est influencé par la polarité du liquide qui l'entoure [41]. La polarité du diluant a un effet considérable sur l'efficacité de l'extraction. En général, les extractants sont polymérisés ou auto-associés dans les solvants non polaires et se présentent sous forme de monomères dans les solvants polaires [42,43].

En conséquence, dans les solvants non polaires, le D2EHPA se présente habituellement sous forme de dimère [39] :

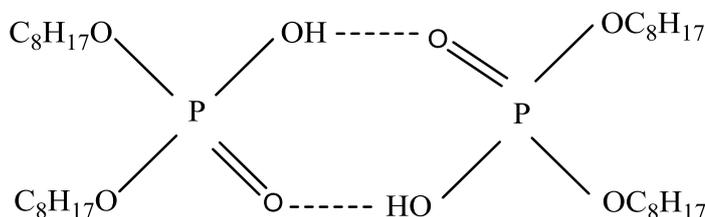


Figure I-7 : Structure dimérique du D2EHPA.

Et dans les solvants polaires, se présente sous forme de monomère.

Les recherches sur les propriétés acido-basiques du D2EHPA montrent que la valeur du pKa suit l'ordre croissant suivant : 1-octanol < toluène < chloroforme. Une différence de 1,76 dans les valeurs de pKa est observée entre le chloroforme et le 1-octanol, probablement due à la différence de polarité des diluants. Cet écart varie en fonction de la polarité des diluants [44,45].

Traditionnellement, les diluants étaient utilisés pour modifier les propriétés physiques des extractants, comme la viscosité, la gravité spécifique et la tension superficielle des mélanges. En outre, la structure chimique d'un diluant peut avoir un effet sur le développement de complexes acide-extracteur en phase organique [46].

Des recherches ont été menées pour examiner l'effet de certains diluants alcools tels que le 2-éthylhexyl alcool et l'isodécanol sur l'extraction du cobalt et du nickel dans le milieu nitrate, comme l'ont fait I.Komazawa et al[47]. Ils ont observé que le diluant a la capacité de se combiner avec le complexe extrait dans le système Co(II)-D2EHPA, et de remplacer les molécules neutres d'extractant dans le complexe de nickel. L'extraction de nickel a été améliorée en substituant les molécules d'eau par les molécules du diluant d'alcool, ce qui est le même phénomène pour l'extraction du cobalt (II).

F. Ghebghoub et D. Barkat [31,48] ont testé l'effet du diluent voir polaire (MIBK et 1-octanol) et non polaire (le chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane) sur l'extraction du cuivre (II) et du cobalt(II) à partir d'un milieu sulfaté. Ils ont constaté que l'extraction a diminué en fonction de l'ordre suivant :

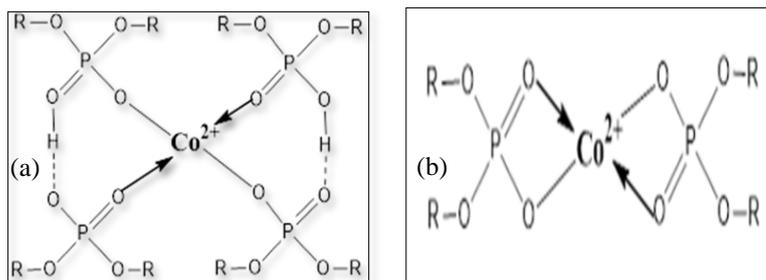
1-octanol > cyclohexane > méthylisobutylcétone > tétrachlorure de carbone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène. Ce qui indique que l'extraction est meilleure dans le cas de 1-octanol en comparaison à d'autres diluants étudiés.

Ainsi que, les espèces extraites avec le D2EHPA se sont révélées être  $ML_2$  dans les solvants polaires et  $ML_2 \cdot 2HL$  dans les solvants non polaires. Prends l'étude de l'extraction du cobalt(II) qui est résumé dans le tableau I-4 [48].

**Tableau I-4 :** Déférence entre l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans chloroforme et 1-octanol

Diluant	L'équilibre d'extraction	$\log K_{ex}$
Chloroforme	$Co^{2+} + 2 (HL)_{2(org)} \xrightleftharpoons{K_{ex1}} CoL_2 2(HL)_{(org)} + 2H^+$	-7.23
1-octanol	$Co^{2+} + 2 (HL)_{2(org)} \xrightleftharpoons{K_{ex2}} CoL_{2(org)} + 2H^+$	-5.22

Les structures suggérées de complexe de cobalt (II) extrait dans la phase organique par D2EHPA dilué dans le chloroforme et le 1-octanol sont illustrés dans la figure I-8.



**Figure I-8 :** Structure de cobalt(II) extrait (a) dans le chloroforme et (b) dans le 1-octanol

Le D2EHPA a été utilisé par I.Komasawa et al. [49] pour extraire du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) en milieu nitrate en utilisant différents diluants tels que n-heptane, benzène et toluène,  $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$ ,  $\text{CoL}_2(\text{HL})_2$  et  $\text{NiL}_2(\text{HL})_2$  sont les composés organométalliques extraits de la phase organique. Et les constantes d'extraction  $K_{\text{ex}}$  sont indiquées dans le tableau (I-5).

**Tableau I-5 :** Constantes d'extraction du cuivre, cobalt et du nickel, dans un milieu nitrate par D2EHPA dans l'heptane et le toluène.

Diluants	Métal	$K_{\text{ex}}$
Heptane	Cu	$8,91 \cdot 10^{-4}$
	Co	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	Ni	$4,5 \cdot 10^{-8}$
Toluène	Cu	$6,02 \cdot 10^{-5}$
	Co	$4,5 \cdot 10^{-6}$
	Ni	$1,5 \cdot 10^{-9}$

Leur analyse a également porté sur la répartition de D2EHPA dans le système n-heptane et  $0.1 \text{ mol/dm}^3$   $(\text{Na}, \text{H})\text{NO}_3$ . Les constantes d'équilibre de D2EHPA incluent la dimérisation, la distribution et la dissociation, avec  $K_2=1.33 \times 10^4$ ,  $K_d=1.69 \times 10^3$  et  $K_a=3.10 \times 10^{-2}$  respectivement.

N.K. Batchu, K. Binnemans [50] ont ainsi étudié l'effet de 11 différents diluants pour l'extraction du néodyme(III) à partir d'un milieu chlorure par l'acide bis(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA). Les diluants comprenaient différents aliphatiques, mixtes aliphatiques, aliphatiques-aromatiques et aromatiques. Les résultats obtenus ont révélés que les diluants aliphatiques ont donné des rendements d'extraction plus élevés, tandis que les diluants aromatiques peuvent supprimer la formation d'émulsions.

L'étude de S. Djebabra et D. Barkat [32] porte sur l'effet du pH, de la concentration de D2EHPA et de la force ionique sur le processus d'extraction du cuivre(II) à partir de milieux sulfatés et nitrates. Ils révèlent la formation du complexe  $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$ .

Le travail publié par R. K. Biswas et al. [51] porte sur la détermination des constantes d'équilibres du D2EHPA, y compris les constantes de dimérisation ( $K_2$ ), de distribution ( $K_d$ ) et de dissociation acide ( $K_a$ ), ainsi que de l'extraction du Mn(II) dans un système kérosène/ $(\text{Na}^+, \text{H}^+) \text{Cl}^-$ , ils ont tiré de ces constantes d'équilibres que les molécules D2EHPA existent sous forme de dimères dans des solvants non polaires comme le kérosène. Il met également en évidence la composition des espèces extraits en  $\text{MnR}_2(\text{RH})_2$  dans la phase organique et la constante d'équilibre d'extraction ( $K_{\text{ex}}$ ) pour cette réaction qui est égale à  $3.281 \times 10^{-3}$ .

D'autres travaux similaires obtenus dans différents milieux tels que le perchlorate, le nitrate et le sulfate, qui sont répertoriés dans le tableau I-6. En comparant les valeurs dans différents milieux, les chercheurs peuvent identifier des modèles dans le comportement du D2EHPA, ce qui peut fournir des informations sur sa dimérisation et ses constantes de dissociation acide.

**Tableau I-6 :** Constantes d'équilibre du D2EHPA.

Phase aqueuse	Diluant	pKa	log $K_2$	log $K_d$	Sources
$(\text{Na}^+, \text{H}^+) \text{Cl}^-$	kérosène	1.70	4.53	3.22	[51]
$(\text{Na}^+, \text{H}^+) \text{ClO}_4^-$	toluène	0.47	5.10	4.79	[52]
	n-hexane	1.30	4.53	3.48	[53]
	isooctane	1.30	4.59	3.37	
	n-octane	1.30	4.53	3.48	
	Chloroforme	1.30	4.32	4.80	
$(\text{Na}^+, \text{H}^+) \text{NO}_3^-$	n-heptane	1.49	4.50	3.20	[49]
$(\text{Na}^+, \text{H}^+) \text{SO}_4^{2-}$	kérosène	1.27	4.42	3.54	[54]

Une étude comparative entre le D2EHPA et le Cyanex 272 réalisé par V. Innocenzi et F. Veglio [55], pour la séparation du Mn et du Zn du Ni en utilisant un lixiviat de batteries NiMH usagées, ils ont trouvé que le D2EHPA était un extractant plus efficace que le Cyanex 272 pour séparer le Mn et le Zn du Ni dans des conditions d'extraction optimisées. Une efficacité

d'extraction de 99,99% pour le Zn et 95% pour le Mn avec une coextraction de 20% du Ni a été atteinte après une extraction en deux étapes avec 0,6 M de D2EHPA à pH= 2,5.

### I.3.2 Rappels bibliographiques sur l'extraction synergique des métaux

L'utilisation d'un système d'extraction mixte dans l'extraction liquide-liquide d'ions métalliques a connu un développement important. Une augmentation de l'efficacité de l'extraction a été observée en raison d'une amélioration synergique.

En ce qui concerne l'extraction liquide-liquide, la synergie ou l'effet synergique se traduit par une amélioration des propriétés extractantes, ce qui permet une extraction plus efficace des espèces métalliques. L'efficacité de l'extraction synergique est beaucoup plus élevée que celle de l'effet additif normal de chaque agent d'extraction [30].

Ces dernières années, la technologie d'extraction synergique par solvant a été largement développée pour la récupération et la séparation des métaux.

L'influence de divers extractants synergiques sur l'extraction du chrome (III) a été étudiée par Zhang et al[56]. Le tableau I-7 montre que les alcools et le MIBK ont un effet synergique sur l'extraction du chrome (III).

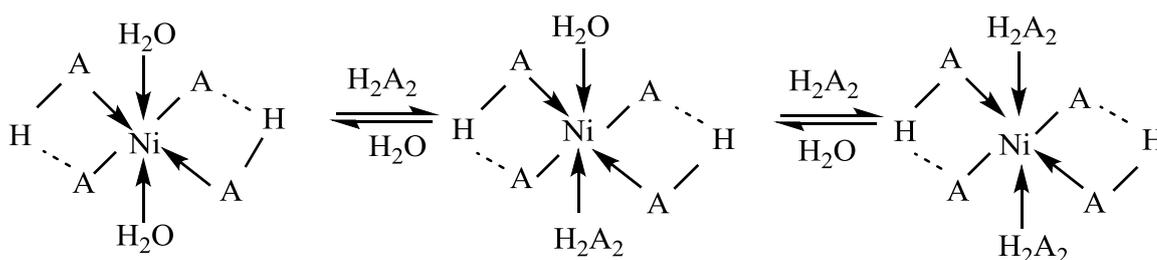
**Tableau I-7 :** Effet de l'agent synergique sur l'extraction du chrome (III).

Agent synergique	E(%) du chrome	D
Aucun	55.4	1.24
Isooctanol	63.8	1.76
1-Decanol	63.6	1.75
2-Octanol	63.3	1.72
1-Octanol	63.1	1.71
MIBK	57.8	1.37
Cyclohexanone	52.8	1.12
Xylene	50.9	1.04
Aliquat 336	0	0

L'effet synergique de Cyanex 302 sur l'extraction des solvants de nickel et de cadmium à partir d'une solution de sulfate avec D2EHPA dilué dans le kerosène a également été étudié par Babakhani et al[57]. Des expériences ont été menées dans une plage de pH de 0,1 à 5,0 en utilisant des mélanges D2EHPA/Cyanex 302 et D2EHPA seuls dans des rapports différents. En présence du seul D2EHPA, le pourcentage d'extraction du cadmium et du nickel a augmenté avec l'augmentation du pH d'équilibre. L'extraction de Cd avec D2EHPA implique cependant la co-extraction du nickel. L'ajout de Cyanex 302 à D2EHPA a provoqué un effet synergique et a déplacé la courbe d'extraction du cadmium et du nickel vers la gauche et la droite, respectivement. En conséquence, une séparation optimale a été trouvée avec un rapport de Cyanex 302 à D2EHPA de 0,1M/0,5M, et l'augmentation des rapports de Cyanex 302 et D2EHPA dans la phase organique a entraîné un déplacement à gauche de l'isotherme d'extraction du cadmium et à droite d'un déplacement de la isotherme à extraction du nickel.

Dans le but d'optimiser l'efficacité de l'extraction, M. Jumain Jalil et al.[58] ont mélangé l'acide di-(2éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) avec l'isodécane dilué dans le kérosène pour récupérer de l'Au (III) à partir d'une solution en phase aqueuse, ils ont constaté que l'extraction synergique D2EHPA-isodécane est réussie car elle donne un %E plus élevé que dans le cas d'extraction par D2EHPA seul, ainsi qu'en présence d'isodécane, le D2EHPA dimérique se dissocie en deux molécules monomériques.

La structure de complexe métallique peut donc être représentée comme suit suivante[59]



Un nouvel agent d'extraction synergique (acide di-2-éthylhexyl phosphorique (D2EHPA)-décane) a été développé Li. Y et al [60], pour recycler le Ni(II) des effluents de nickelage. Les résultats montrent que le mélange D2EHPA-décane a un effet synergique significatif dans le processus. Lorsque du kérosène sulfoné ou de l'huile de graines de tournesol ont été utilisés comme diluant, l'efficacité d'extraction unique du Ni(II) a atteint 97,8%.

Plusieurs travaux ont démontré que le TBP est un important extractant et modificateur qui a de nombreuses applications dans l'hydrometallurgie. L'ajout de TBP au D2EHPA peut améliorer l'efficacité de la séparation et la séparation des phases. En utilisant le TBP comme

modificateur, moins d'étapes pourraient être utilisées pour obtenir la récupération requise du zinc et sa séparation des solutions contenant des métaux, principalement du cadmium [61,62].

Ils ont trouvé aussi que l'ajout de phosphate de trin-butyle (TBP) à la phase organique, améliore l'efficacité de la séparation. En d'autres termes, le TBP peut influencer le mécanisme d'extraction et provoquer un décalage des courbes d'extraction[61,63,64].

Haghshenas, F. D. et al [65], ont investigué à l'étude de l'effet synergique du TBP sur le système D2EHPA/kerosense/ $M^{2+}$ , en ce qui concerne l'extraction de certains métaux de transition. Les résultats empiriques montrent que les courbes d'extraction se déplacent vers la droite en raison de l'ajout de TBP et de l'effet compensatoire du M2EHPA. Les résultats indiquent que la concentration équivalente de D2EHPA diminue en fonction de la concentration de TBP en raison de la formation de liaisons hydrogène entre le TBP et le D2EHPA.

Les mélanges d'extractants organophosphorés D2EHPA et TBP étudié par Srirachat W et al [66], ont un effet synergique pour les ions  $Ni^{2+}$  cibles mais ont un effet antagoniste en ce qui concerne l'extraction des ions  $[Au(CN)_2]$  non cibles. Ils ont démontré que l'effet synergique du mélange D2EHPA/TBP dans l'amélioration de l'extraction du  $Ni^{2+}$  est proposé via le remplacement de deux molécules de D2EHPA dans le complexe  $Ni \cdot (D2EHPA)_4$  par deux molécules de TBP pour former des adduits avec les complexes de  $Ni \cdot (D2EHPA)_2(TBP)_2$ .

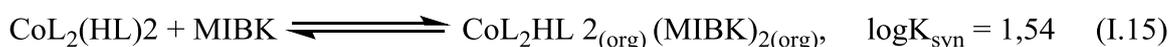
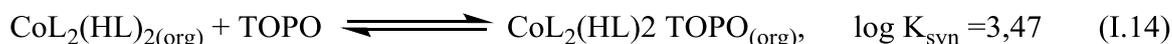
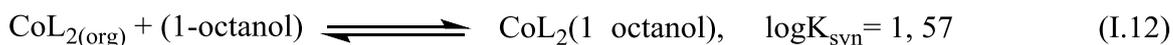
La molécule de TBP peut facilement remplacer la molécule de D2EHPA dans le complexe  $Ni \cdot (D2EHPA)_4$  [67].

Un effet synergique significatif s'est produit lorsque l'octanol a contribué à détruire la structure dimérique du D2EHPA pour le mécanisme d'échange de cations avec les ions nickel, a été démontré par Sulaiman. RNR et Othman.N[68]. Ont trouvé aussi que les mélanges binaires du système D2EHPA-octanol sont capables d'extraire le nickel des eaux usées de nickelage chimique réel jusqu'à 90 % avec un rapport de distribution maximal de 8,8 dans les meilleures conditions de 0,7 M D2EHPA et 15 % (v/v) d'octanol dans l'huile de palme.

J. Sigit et al [69], ont utilisé le 1-octanol comme modificateur dans l'extraction synergique du zinc et du cadmium des milieux de sulfate, de nitrate et de per-chlorate avec des mélanges de sels de 1-phényl-3-méthyl-4-benzoyl-pyrazol-5-ol et de n-dodécyle-ammonium. Un effet synergique a été observé et une émulsion stable apparaît dans la phase aqueuse au contact d'une phase organique claire. Les auteurs ont remarqué que l'ajout de n-octanol ou de 4-nonylphénol dans la phase organique transforme l'émulsion en micro-émulsion.

S.Almi et al [70], ont démontré que l'effet synergique du 1-octanol et du MIBK est inférieur à celui observé avec le TOPO, ils ont l'expliquer par les fortes interactions du modificateur (1-octanol) avec le HSA et aussi le MIBK avec l'acide caprice, qui s'expriment

dans le fait que les systèmes deviennent plus basiques. En présence de 1-octanol, une synergie a été observée. Il a été constaté qu'une molécule de l'agent synergique 1-octanol est coordonnée à l'espèce extraite. Cet agent additif a été significativement amélioré l'extraction de Co(II) du milieu sulfate par HSA. Les chercheurs ont constaté qu'aucune formation de la troisième phase, donc le 1-octanol est un modifiant de phase et un agent synergique. Pour mieux expliquer l'effet synergique de l'agent synergique dans chaque système, les auteurs ont utilisé les constantes synergiques des équilibres suivants :



D.Barkat et Derriche.Z [71], ont étudié l'extraction par solvant du zinc(II) et du cadmium(II) du milieu sulfate par 1-phényl-3-méthyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en présence de MIBK dans le chloroforme. Ils ont montré qu'une synergie importante était observée lorsque la concentration de MIBK dans le chloroforme est supérieure à 1 mmol / ml. Mais à de très faibles concentrations de MIBK, un effet nul a été observé pour le zinc et un effet antagoniste a été observé pour le cadmium.

### I.3.3 Eléments bibliographiques sur l'extraction sélective des métaux

Dans l'extraction sélective par solvant, le facteur de séparation est une mesure de la sélectivité d'un composant par rapport à un autre. Un facteur de séparation supérieur à un indique que la séparation est favorisée et peut se produire.

Le D2EHPA permet d'extraire facilement le zinc, le calcium et le manganèse à pH 3 sans recourir à l'extraction du cobalt et du nickel. Il est donc envisageable de séparer le zinc du cobalt et du nickel. Cependant, le D2EHPA ne facilite pas la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) [72].

La recherche étudiée par Devi. NB et al. [56] se concentre sur l'extraction et la séparation des ions Mn (II) et Co (II) des solutions de sulfate à l'aide de sels de sodium de D2EHPA, PC 88A et Cyanex 272 dans du kérosène. L'étude a révélé que l'augmentation du pH d'équilibre entraînait une augmentation du pourcentage d'extraction des ions métalliques, le manganèse étant extrait de préférence au cobalt. Le facteur de séparation pour les deux ions métalliques était

le plus élevé avec 0,05 M de NaD2EHPa, ce qui indique son efficacité dans le processus de séparation.

Il est évident que les interactions entre l'agent d'extraction et le diluant, ainsi que les molécules extractantes, entraînent une diminution de l'efficacité du système pour extraire les métaux [73].

Omelchuk K [74] a signalé qu'il est possible d'atteindre la sélectivité en ajustant le diluant du solvant d'extraction. Les propriétés du diluant, telles que le moment dipolaire, la solubilité et la constante diélectrique, ont un impact sur l'extraction des métaux. Le tableau I-8 montre l'influence du diluant sur le  $pH_{1/2}$  d'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) à 20°C.

**Tableau I-8 :** Influence de diluant sur le  $pH_{1/2}$  de cobalt(II) et nickel(II) par D2EHPA.

Diluent	$\epsilon$	$pH_{1/2}$		$\Delta pH_{1/2}$
		Cobalt(II)	Nickel(II)	
<b>Xylène</b>	2.57	3.68	4.11	0.43
<b>Heptane</b>	1.90	3.47	3.68	0.21

Belkhouche.N et al.[75] a étudié la séparation du nickel et du cuivre par extraction par solvant à l'aide d'un mélange synergique à base de D2EHPA. L'efficacité de la séparation du cuivre (II) dans le mélange synthétique des deux métaux diminue lorsque la concentration de D2EHPA augmente. Une bonne extrahilité du cuivre (II) (93%) par rapport au nickel (II) (83%) a été obtenue à 4,8 mmol.l<sup>-1</sup> de D2EHPA dans le n-heptane.

Il a été observé par Correa. M et al.[76], que l'extraction du cuivre par rapport au nickel par D2EHPA dilué dans le kérosène était améliorée avec l'augmentation du pH et de la concentration de D2EHPA. Pour l'extraction du cuivre les paramètres adoptés étaient les suivants : pH de 3,5, rapport A/O de 1:1 et 20% (v/v) de D2EHPA.

Bien que de nombreux autres systèmes d'extractants synergiques aient été étudiés pour séparer le Co/Ni, comme le D2EHPA-Cyanex 272 [77], D2EHPA-Cyanex 302 [77] et LIX63 - extractant organophosphoré (D2EHPA)[78].

Dans d'autres travaux, Zhang et al.[79] ont étudié l'extraction synergique du nickel et du cobalt avec un mélange de D2EHPA et de 5-dodécyl. salicyl-aldoxime (LIX 860). Ils ont trouvé que  $\Delta pH_{50} = pH_{50}^{D2EHPA} - pH_{50}^{D2EHPA+LIX860}$  était de 0,89 pour le cobalt et de 1,49 pour le nickel. Ils ont également constaté que la séparation  $\Delta pH_{50(Ni-Co)}$  insatisfaisant de 0,24 pour un mélange de

D2EHPA et de LIX 860 ; bien qu'il ait été affirmé que le cobalt et le nickel pouvaient être séparés l'un de l'autre en raison de différences dans leurs taux.

Des recherches ont été menées pour développer une méthode d'extraction sélective pour séparer le Co(II) du Ni(II) avec le Cyanex 272 [17]. La valeur de pH supérieure à 6 semble être la plus appropriée pour l'extraction sélective du cobalt(II) du mélange avec le nickel(II). Cependant, à un pH de 6,0 et plus, la phase organique devient visqueuse et il est impossible de séparer complètement les phases et d'obtenir des produits propres. Par conséquent, en tenant compte à la fois d'un coefficient de séparation élevé et d'une bonne séparation des phases, un pH compris entre 5,2 et 5,5 semble être le meilleur compromis pour la poursuite des recherches sur l'extraction sélective du Co(II).

Une généralisation similaire peut être faite pour l'augmentation du rapport molaire Cyanex 272:D2EHPA. On peut attribuer la sélectivité du mélange à la différence entre les valeurs de  $pH_{0,5}$  des deux métaux. Les données obtenues pour le  $pH_{0,5}$  et le  $\Delta pH_{0,5}$  du cobalt et du nickel sont reprises dans le tableau 1. Ceci indique que ces mélanges ont permis une meilleure séparation du cobalt et du nickel et qu'un mélange D2EHPA/Cyanex 302 est légèrement meilleur que le mélange D2EHPA/Cyanex 302 [80].

## Références

- [1] Aguilar M, Cortina JL, editors. Solvent Extraction in the Hydrometallurgical Processing and Purification of Metals: Process Design and Selected Applications. Solvent Extraction and Liquid Membranes. 0 ed., CRC Press; 2008, p. 159–218. <https://doi.org/10.1201/9781420014112-11>.
- [2] Jordan Rutledge and Corby G. Anderson Tannins in Mineral Processing and Extractive Metallurgy Reprinted from: Metals 2015, 5(3), 1520–1542; doi: 10.3390/met5031520.
- [3] Gleich A von, Ayres RU, Gössling-Reisemann S, editors. Sustainable metals management: securing our future - steps towards a closed loop economy. Dordrecht: Springer; 2006.
- [4] Northey, S.; Mohr, S.; Mudd, G.M.; Weng, Z.; Giurco, D. Modelling future copper ore grade decline based on a detailed assessment of copper resources and mining. Resour. Conserv. Recycl. 2014, 83, 190–201. n.d.
- [5] Ciacci L, Vassura I, Passarini F. Urban Mines of Copper: Size and Potential for Recycling in the EU. Resources 2017;6:6. <https://doi.org/10.3390/resources6010006>.
- [6] C. Flemming, A, J. T. Trevors. "Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. "Water, Air, & Soil Pollution. (1989) 143-158. n.d.
- [7] F. Cotton. G. Wilkinson, A. C. Murillo. M. Bochmann, A. Advanced inorganic chemistry. (1999). n.d.
- [8] Sanger MC, Hill MA, Lattanzi GD, Padgett BD, Larsen CS, Culleton BJ, et al. Early metal use and crematory practices in the American Southeast. Proceedings of the National Academy of Sciences 2018;115:E7672–9. <https://doi.org/10.1073/pnas.1808819115>.
- [9] Halim SFA, Hua CS, Mustapa AN. Extraction of Cu(II) from aqueous solution using di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA) diluted in cooking palm oil: Optimization using response surface methodology (RSM) 2012.
- [10] Chizhova NV, Kumeev RS, Mamardashvili NZh. Synthesis and spectral properties of cobalt(II) and cobalt(III) tetraarylporphyrinates. Russ J Inorg Chem 2013;58:740–3. <https://doi.org/10.1134/S0036023613060089>.
- [11] Alvial-Hein G, Mahandra H, Ghahreman A. Separation and recovery of cobalt and nickel from end of life products via solvent extraction technique: A review. Journal of Cleaner Production 2021;297:126592. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126592>.
- [12] Wang, Shijie (2006). "Cobalt—Its recovery, recycling, and application". Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. n.d.
- [13] Virolainen S, Fini MF, Laitinen A, Sainio T. Solvent extraction fractionation of Li-ion battery leachate containing Li, Ni, and Co. Separation and Purification Technology 2017;179:274–82. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.010>.
- [14] Chauhan S, Patel T. A Review on Solvent Extraction of Nickel. International Journal of Engineering Research 2014;3.
- [15] Meshram P, Abhilash, Pandey BD. Advanced Review on Extraction of Nickel from Primary and Secondary Sources. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 2019;40:157–93. <https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1514300>.
- [16] Kihlblom C. Separation of Cobalt and Nickel using CYANEX 272 for Solvent Extraction.
- [17] Janiszewska M, Markiewicz A, Regel-Rosocka M. Hydrometallurgical separation of Co(II) from Ni(II) from model and real waste solutions. Journal of Cleaner Production 2019;228:746–54. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.285>.
- [18] Regel-Rosocka, M., Alguacil, F.J., 2013. Recent trends in metal extraction. Rev. Metal. Madrid 49, 292e315.
- [19] ZANTE, Guillaume et BOLTOEVA, Maria. Review on hydrometallurgical recovery of metals with deep eutectic solvents. *Sustainable Chemistry*, 2020, vol. 1, no 3, p. 238-255.

- [20] Rydberg J, editor. Solvent extraction principles and practice. 2nd ed., rev.expanded. New York: M. Dekker; 2004.
- [21] Venkatachalam S. Hydrometallurgy. Narosa Publishing House; 1998.
- [22] Nadimi H, Amirjani A, Fatmehsari DH, Firoozi S, Azadmehr A. Effect of tartrate ion on extraction behavior of Ni and Co via D2EHPA in sulfate media. *Minerals Engineering* 2014;69:177–84. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.08.008>.
- [23] Parhi, P.K., Padhan, E., Palai, A.K., Sarangi, K., Nathsarma, K.C., Park, K.H., 2011. Separation of Co (II) and Ni (II) from the mixed sulphate/chloride solution using NaPC-88A. *Desalination* 267, 201e208. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.026> n.d.
- [24] Aguilar, M., Cortina, J.L., 2008. Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials. CRC press, New York. n.d.
- [25] Löfström-Engdahl E, Aneheim E, Ekberg C, Foreman M. Diluent effects in solvent extraction 2010.
- [26] Regadío M, Batchu NK, Binnemans K. Selection criteria of diluents of tri-n-butyl phosphate for recovering neodymium(III) from nitrate solutions. *Chemical Engineering Research and Design* 2020;161:304–11. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.07.016>.
- [27] Marcus, Y. The Properties of Solvents, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [28] Kislik VS. Solvent extraction: classical and novel approaches. 1st ed. Amsterdam Boston: Elsevier; 2012.
- [29] Riddick, J.A., Bunger, W.B. and Sakano, T.K. (1986) Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification. 4th Edition, Wiley-Interscience, New York. n.d.
- [30] Grigorieva NA, Fleitlikh IYu, Tikhonov AYa, Mamatyuk VI, Karpova EV, Logutenko OA. Recovery of indium from sulfate solutions with D2EHPA in the presence of organic proton-donor additives. *Hydrometallurgy* 2022;213:105925. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105925>.
- [31] Ghebghoub F, Barkat D. The effect of diluents on extraction of copper(II) with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Journal of Coordination Chemistry* 2009;62:1449–56. <https://doi.org/10.1080/00958970802588265>.
- [32] Djebabra S, Barkat D. Study of the extraction liquid-liquid of copper (II) in the aqueous media: sulphate and nitrate with Di-2-ethyl hexyl phosphoric acid 2015.
- [33] P. Venkateswaran, A.N. Gopalakrishnan, and K. Palanivelu, “Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid–coconut oil supported liquid membrane for the separation of copper ions from copper plating wastewater”, *J. Environ. Sci.*, vol. 19, pp. 1446–1453, 2007 n.d.
- [34] K. Sarangi, B.R. Reddy, R.P. Das, Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272.: Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures, *Hydrometallurgy*. 52 (1999) 253–265 n.d.
- [35] Cerpa A, Alguacil FJ. Separation of cobalt and nickel from acidic sulfate solutions using mixtures of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DP-8R) and hydroxyoxime (ACORGA M5640). *J of Chemical Tech & Biotech* 2004;79:455–60. <https://doi.org/10.1002/jctb.960>.
- [36] V. Kumar, M. Kumar, M.K. Jha, J. Jeong, and J.C Lee, “Solvent extraction of cadmium from sulfate solution with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid diluted in kerosene”, *Hydrometallurgy*, vol. 96, pp. 230–234, April 2009 n.d.
- [37] M.S. Lee, J.G. Ahn, E.C. Lee, Solvent extraction separation of indium and gallium from sulphate solutions using D2EHPA, *Hydrometallurgy*. 63 (2002) 269–276, n.d.
- [38] Vahidi E, Rashchi F, Moradkhani D. Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA. *Minerals Engineering* 2009;22:204–6. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.05.002>.

- [39] D.D. Pereira, S.D.F. Rocha, M.B. Mansur, Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid), *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 89–96 n.d.
- [40] G. Hu, D. Chen, L. Wang, J. Liu, H. Zhao, Y. Liu, T. Qi, C. Zhang, P. Yu, Extraction of vanadium from chloride solution with high concentration of iron by solvent extraction using D2EHPA, *Sep. Purif. Technol.* 125 (2014) 59–65 n.d.
- [41] S. N. BHATTACHARYYA et B. GANGULY, «*Journal of Colloïde and interface science*». 118(1), 1519, (1987). n.d.
- [42] Berthon, L., Testard, F., Martinet, L., Zemb, T., Madic, C., 2010. Influence of the extracted solute on the aggregation of malonamide extractant in organic phases: Consequences for phase stability. *Comptes Rendus Chim.* 13, 1326–1334. doi:10.1016/j.crci.2010.03.024 n.d.
- [43] Chiarizia, R., McAlister, D., Herlinger, A., 2001. Solvent extraction by dialkyl-substituted diphosphonic acids in a depolymerizing diluent. II. Fe(III) and actinide ions. *Solvent Extr. Ion Exch.* 19, 415–440. doi:10.1081/SEI-100103278 n.d.
- [44] S. DJEBABRA. Effet du milieu aqueux sur l'extraction liquide-liquide des métaux de transition par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique. Thèse de Doctorat. Université de Biskra (2016) n.d.
- [45] F. Ghebghoub, Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique. Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2011) n.d.
- [46] Antony FM, Wasewar K, De BS. Efficacy of tri- *n* -octylamine, tri- *n* -butyl phosphate and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid for reactive separation of protocatechuic acid. *Separation Science and Technology* 2019;54:3100–14. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1556692>.
- [47] Komasaawa I, Otake T, Hattori I. Extraction of nickel and cobalt with 2-ethylhexyl-phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. *J Chem Eng Japan / JCEJ* 1983;16:210–7. <https://doi.org/10.1252/jcej.16.210>.
- [48] Ghebghoub F, Barkat D. Solvent Effect on the Extraction of Cobalt(II) Using Bis(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid. *Analytical Chemistry Letters* 2019;9:104–12. <https://doi.org/10.1080/22297928.2019.1578688>.
- [49] I. Komasaawa, T. Otaka, Y. Higaki,. EQUILIBRIUM STUDIES OF THE EXTRACTION OF DIVALENT METALS FROM NITRATE MEDIA WITH DI-(2ETHYLHEXYL) PHOSPHORIC ACID 1981;43, 3351–6.
- [50] Batchu NK, Binnemans K. Effect of the diluent on the solvent extraction of neodymium(III) by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA). *Hydrometallurgy* 2018;177:146–51. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.03.012>.
- [51] Biswas RK, Habib MA, Islam MN. Some Physicochemical Properties of (D2EHPA). 1. Distribution, Dimerization, and Acid Dissociation Constants of D2EHPA in a Kerosene/0.10 kmol m<sup>-3</sup> (Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>)Cl<sup>-</sup> System and the Extraction of Mn(II). *Ind Eng Chem Res* 2000;39:155–60. <https://doi.org/10.1021/ie9902535>.
- [52] Liem, D. H. (1972). Studies of the complex formation between di-2-ethylhexyl-phosphate (HDEHP) and tributylphosphate (TBP) or trioctylamine (TOA) in toluene. *Acta. Chem. Scand*, 26, 191. n.d.
- [53] Ulyanov, V. S.; Sviridova, R. A. Determination of the Values of the Dimerization, Distribution and Acid Dissociation Constants of Dialkyl Phosphoric Acids and the Constants of Association with Tributyl Phosphate and Trioctyl Phosphine Oxide in Various Diluents. *Radiokhimiya* 1970, 12, 47 n.d.
- [54] Huang, T. C.; Juang, R. S. Extraction Equilibrium of Zinc from Sulfate Media with Bis(2-ethyl hexyl)Phosphoric Acid. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1986, 25, 752. n.d.

- [55] Innocenzi, V., Veglio, F., 2012. Separation of manganese, zinc and nickel from leaching solution of nickel-metal hydride spent batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 129 (130), 50\_58. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.08.003>. n.d.
- [56] Zhang G, Chen D, Zhao W, Zhao H, Wang L, Wang W, et al. A novel D2EHPA-based synergistic extraction system for the recovery of chromium (III). *Chemical Engineering Journal* 2016;302:233–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.063>.
- [57]. Babakhani A, Rashchi F, Zakeri A, et al. Effect of different parameters on synergistic separation of nickel and cadmium from sulfate solution using D2EHPA and Cyanex302. *Electrometallurgy and Materials Characterization*. 2012:697–705 n.d.
- [58] Jumain Jalil M, Halimi Mohd Azam Zaki H, Suhada Azmi I, Aminuddin Ahmad Zulkifli A, Hazim Abu Bakar M, Bin Mohd Rashid A. Recovery of Gold from Pregnant Thiourea Leaching Solution by Synergistic Extraction. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng* 2020;778:012046. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012046>.
- [59] Preston JS. Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids I. Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphonic acid systems. *Hydrometallurgy* 1982;9:115–33. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(82\)90012-3](https://doi.org/10.1016/0304-386X(82)90012-3).
- [60] Li Y, Luo X, Wang Z, Guan Q, Ni C, Zhang J, et al. A novel green synergistic extraction formulation based on D2EHPA for recovering nickel from nickel plating effluent. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2023;33:1282–95. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66182-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66182-5).
- [61] Alamdari, E.K., Darvishi, D., Sadrnezhaad, S.K., Haghshenas, D.F., 2005. Synergistic effect of TBP on separation of zinc and cadmium with D2EHPA. *Proc. Int. Solvent Extraction Conference (ISEC) Beijing, China*. (unpublished; available on CD). n.d.
- [62] Forrest, V.M.P., Scargill, D., Spickernell, D.R., 1969. The extraction of zinc and cadmium by tri-n-butyl phosphate from aqueous chloride solutions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 31, 187–197. n.d.
- [63] Alamdari, E.K., Darvishi, D., Sadrnezhaad, S.K., Shabestari, Z.M., O'hadizadeh, A., Akbari, M., 2002. Effect of TBP as a modifier for extraction of zinc and cadmium with a mixture of DEHPA and MEHPA. In: Sole, K.C., Cole, P.M., Preston, J.S., Robinson, D.J. (Eds.), *Proc. Int. Conf. Solvent Extraction Conference*. S. Afr. Inst. Min & Metall., Johannesburg, vol. 1, pp. 1052–1057. n.d.
- [64] Harington, T., Hossain, Md.M., 2008. Extraction of lactic acid into sunflower oil and its recovery into an aqueous solution. *Desalination* 218, 287–296. n.d.
- [65] Haghshenas Fatmehsari D, Darvishi D, Etemadi S, Eivazi Hollagh AR, Keshavarz Alamdari E, Salardini AA. Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach. *Hydrometallurgy* 2009;98:143–7. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.010>.
- [66] Srirachat W, Usapein P, Kheawhom S, Pancharoen U. Selective separation of trace nickel(II) and gold(I) ions via hollow fiber supported liquid membrane enhanced by synergistic extractants D2EHPA/TBP. *Arabian Journal of Chemistry* 2021;14:103427. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103427>.
- [67] Gajda, B., Bogacki, M.B., 2007. The effect of tributyl phosphate on the extraction of nickel(ii) and cobalt(ii) ions with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 41, 145–152. n.d.
- [68] Sulaiman RNR, Othman N. Solvent extraction of nickel ions from electroless nickel plating wastewater using synergistic green binary mixture of D2EHPA-octanol system. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2018;6:1814–20. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.035>.

- [69] Sigit, J.; Kalemblevicz, M. J. F. Leroy, J.P. Brunette. Synergistic extraction of cadmium and zinc with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol-5-ol and n-dodecylamine mixtures, emulsion formation. *J.Sol. Extr. Ion Exch.* 1991, 9, 769-786. n.d.
- [70] Sana Almi, Mihad Bouzgou, Fatima Adjal & Djamel Barkat (2019): Methylisobutyl ketone and 1-octanol as synergistic agents and phase modifiers in solvent extraction of cobalt(II) by the N-(2-hydroxybenzylidene)aniline from sulfate medium, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, DOI: 10.1080/24701556.2019.1661454 n.d.
- [71] Barkat, D.; Derriche, Z. Synergistic solvent extraction of Zinc (II) and Cadmium (II) from sulfate medium by a mixture of 1-Phenyl-3-methyl-4-Benzoylpyrazol-5-one and methylisobutyl Ketone. *Turk. J. Chem.* 2001, 25, 381–389. n.d.
- [72] Sole, K. C., and P.M Cole. 2002. "Purification of Nickel by Solvent Extraction." In *Ion Exchange and Solvent Extraction*. Vol. 15. New York: Marcel Dekker. n.d.
- [73] Kuipa, Pardon K., and Michael A. Hughes. 2002. "Diluent Effect on the Solvent Extraction Rate of Copper." *Separation Science and Technology* 37 (5):1135–52. <https://doi.org/10.1081/SS-120002246>. n.d.
- [74] Omelchuk K. Etude physicochimique de nouveaux agents d'extraction pour la récupération du cobalt, du nickel et du manganèse en milieu chlorure par extraction liquide-liquide 2018.
- [75] Belkhouche N, Amine Didi M, Villemin D. Separation of Nickel and Copper by Solvent Extraction Using Di-2 Ethylhexylphosphoric Acid-Based Synergistic Mixture. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 2005;23:677–93. <https://doi.org/10.1081/SEI-200066290>.
- [76] Correa MMJ, Silvas FPC, Aliprandini P, Moraes VTD, Dreisinger D, Espinosa DCR. SEPARATION OF COPPER FROM A LEACHING SOLUTION OF PRINTED CIRCUIT BOARDS BY USING SOLVENT EXTRACTION WITH D2EHPA. *Braz J Chem Eng* 2018;35:919–30. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180353s20170144>.
- [77] Darvishi D, Haghshenas DF, Alamdari EK, Sadrnezhad SK, Halali M. Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy* 2005;77:227–38. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.02.002>.
- [78] Liu Y, Lee M. Separation of Co and Ni from a chloride leach solutions of laterite ore by solvent extraction with extractant mixtures. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015;28:322–7. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.010>.
- [79] Zhang P, Yokoyama T, Suzuki TM, Inoue K. The synergistic extraction of nickel and cobalt with a mixture of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and 5-dodecylsalicylaldoxime 2001.
- [80] Darvishi D, Haghshenas DF, Alamdari EK, Sadrnezhad SK, Halali M. Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy* 2005;77:227–38. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.02.002>.

## ***CHAPITRE II***

### ***ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II), COBALT(II) ET DU NICKEL(II) PAR L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE (D2EHPA)***

Notre étude concentre l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et du nickel(II) en milieu sulfate en utilisant l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique D2EHPA. Nous avons procédé pour cela à l'étude de l'influence du pH et de la concentration de l'extractant sur les propriétés extractives de celles-ci. L'objectif de cette étude est également d'optimiser les paramètres d'extraction, y compris la stœchiométrie des espèces organométalliques extraites, ainsi que la détermination des constantes conditionnelles d'extraction pour chaque métal par D2EHPA.

## II.1. L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE (D2EHPA)

### II.1.1. Description

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, également connu sous le nom DEHPA ou HDEHPA, est une molécule organophosphorée avec la formule chimique  $(C_8H_{17}O)_2PO_2H$ . Ce composé est un ester de l'acide phosphorique et de l'alcool 2-éthylhexanol. Le D2EHPA est un agent extrait polyvalent et largement disponible qui est principalement utilisé dans les procédés hydrométallurgiques, dans l'industrie nucléaire pour extraire l'uranium, les terres rares et divers autres métaux et substances chimiques, à partir de solutions aqueuses. La structure de D2EHPA est représentée sur la figure II-1 [1].

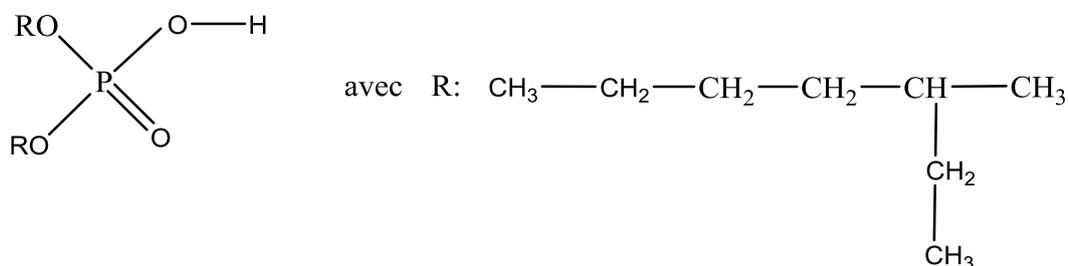
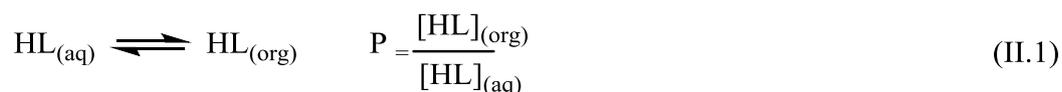


Figure II-1 : Structure de D2EHPA

### II.1.2. Caractéristiques physico-chimique

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est un liquide visqueux et incolore, possédant diverses propriétés physico-chimiques intéressantes pour l'industrie de l'extraction liquide-liquide. Voici quelques détails importants concernant ses caractéristiques physico-chimiques [2] :

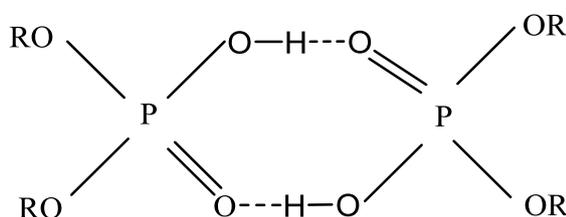
- **Non miscibilité** : D2EHPA forme une phase organique continue non miscible avec la phase aqueuse.
- **Constantes de partage (P)**: L'équilibre de partage de D2EHPA (HL) entre la phase organique et la phase aqueuse décrit comme suit :



- **Comportement acido-basique** : D2EHPA peut agir comme un échangeur cationique, engendrant une augmentation de l'acidité de la solution aqueuse pendant l'extraction. La constante de dissociation ( $K_a$ ) de D2EHPA dans l'eau est utilisée pour caractériser son comportement acido-basique. L'équilibre acido-basique de HL solubilisé en phase aqueuse se définit par :

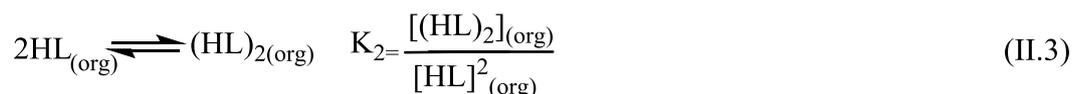


- **Dimérisation ou constantes d'agrégation ( $K_2$ )**: De petits agrégats et parfois des entités supramoléculaires sont créés par les extractants en interaction. Il existe de nombreux exemples dans la littérature où les extractants s'associent pour former des dimères (et/ou des trimères) dans des diluants [3–5]. De telles espèces sont particulièrement bien connues pour être formées par des acides organophosphorés. Comme le montre la Figure II-2, la formation de ces agrégats en dimère est due aux liaisons hydrogène.



**Figure II-2.** Agrégation de D2EHPA en dimère dans un diluant apolaire [4,6].

D2EHPA subit une dimérisation dans certaines conditions, ce qui affecte sa solubilité et sa performance en tant qu'extractant. L'équilibre de dimérisation de HL est donné par :



Le tableau II-1 résume d'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA [7].

**Tableau II-1.** Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.

Caractéristiques	Valeurs/ Unités
masse molaire	322.43 g/mol
masse volumique à 25°C	0.976-0.977 g/ml
pKa (Ka: constante d'acidité) dans l'eau	1.72
viscosité dynamique à 20°C	0.56 poise
Température d'ébullition à 0.015 torr	155 °C
Solubilité du D <sub>2</sub> EHPA dans l'eau à 20°C	0.01 % mas
Solubilité de l'eau dans le D <sub>2</sub> EHPA à 20°C	2.4 % mas
Polarisabilité	$34.88 \pm 0.5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$
Indice de réfraction $n_D^{20}$	1,442
Tension de surface	$34.0 \pm 3.0 \text{ dyne.cm}^{-1}$

## II.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

### II.2.1. Produits et solutions

- La phase aqueuse :
  - La solution de cuivre a été préparée à partir de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ ) (Alfa Aesar) et sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Fluka) utilisés comme milieu ionique.
  - La solution de cobalt a été préparée à partir de sulfate de cobalt ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ) (Alfa Aesar) et sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Fluka) utilisés comme milieu ionique.
  - La solution de nickel a été préparée à partir de sulfate de nickel ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ) (Alfa Aesar) et sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.
- La phase organique :
  - L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA, pureté 95%, Alfa Aesar) est utilisé comme extractant ( $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$ )
  - Diluant : le chloroforme.
- Solution de NaOH de 0.1M et 0.2M utilisé pour modifier le pH de la solution.

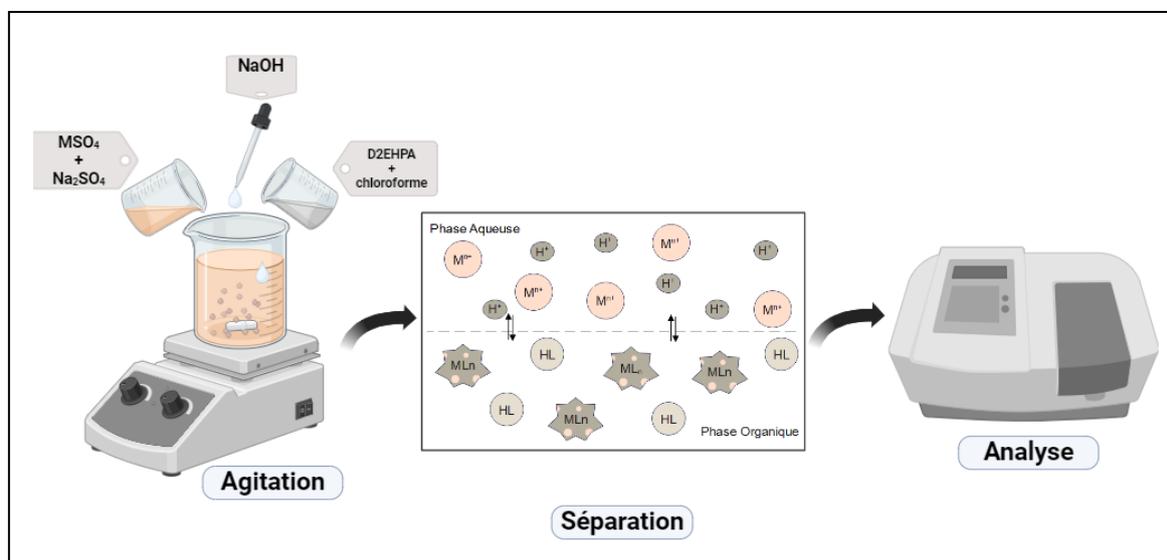
## II.2.2. Techniques et appareillage utilisés

- Les spectres UV et le dosage des métaux dans la phase aqueuse et la phase organique ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Lambda 25, Perkin Elmer).
- Le pH de la solution a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Nahita, modèle No. 903).

## II.2.3. Procédure analytique de l'extraction

La procédure expérimentale adoptée dans cette étude est schématisée dans la figure II-4 ; consiste à mélanger le même volume (25mL) d'une solution aqueuse qui contient le métal avec une solution organique qui contient l'extractant (D2EHPA) dilué dans le chloroforme. Les deux solutions ont été mises sous une agitation d'une vitesse constante de 820tr/min pendant 20min à 25C°, ce qui était suffisant pour atteindre l'équilibre. Le pH de la solution a été ajusté en ajoutant quelques gouttes de NaOH (0.1 M).

Ensuite, après la séparation, les prélèvements de la phase aqueuse sont effectués afin de mesurer et de déterminer le coefficient de distribution du chaque métal au pH considéré.



**Figure II-3** : Schéma représentatif de la procédure analytique de l'extraction.

Pour les concentrations utilisées pour chaque métal et leurs absorbances maximales ( $\lambda_{max}$ ) sont rassemblés dans le tableau II-2.

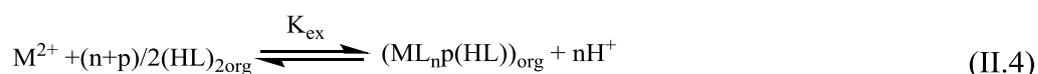
**Tableau II-2 :** Les contractions du cuivre (II), du cobalt(II) et du nickel(II) avec leurs absorbances maximales utilisés lors de l'extraction.

Métal	Concentration en mol/L	Concentration en ppm	Absorbance maximale (nm)
<b>Cuivre(II)</b>	$1.57 \times 10^{-3}$	100	810
<b>Cobalt(II)</b>	$6.78 \times 10^{-3}$	400	511
<b>Nickel(II)</b>	$6.8 \times 10^{-3}$	400	720

### II.3. DISCUSSION DES RESULTATS:

La stœchiométrie des complexes a été déterminée à partir de la mesure des coefficients de distribution  $D$  dans phase organique en fonction des concentrations en extractant [HL]. Afin d'établir les coefficients stœchiométriques du complexe organométallique extrait de la phase organique, nous avons employé la méthode des pentes. Cela implique de calculer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction du pH de la phase aqueuse et du logarithme de la concentration de l'extractant ( $\log[HL]$ ), en maintenant respectivement constante la concentration en extractant ou le pH de la solution aqueuse en équilibre avec la phase organique. En calculant les pentes des droites obtenues, nous pourrions déterminer la stœchiométrie de l'espèce extraite.

Dans le mécanisme d'extraction de cations, les ions métalliques tels que  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sont échangés avec l'agent d'extraction HL dans un solvant apolaire (chloroforme). Le processus d'extraction de cations est décrit par la formule suivante :



La constante d'extraction,  $K_{ex}$ , est définie comme suit :

$$K_{ex} = \frac{[ML_n p(HL)]_{(org)}}{[M^{2+}][HL]_{2(org)}^{(n+p)/2}} \quad (II.5)$$

Le coefficient de distribution des métaux est exprimé comme suit :

$$D = \frac{C_{(org)}}{C_{(aq)}} \quad (II.6)$$

En utilisant le logarithme dans les équations (II.5) et (II.6) puis en incorporant l'équation (II.6) dans (II.5), on obtient l'équation (II.7) :

$$\log D = \log K_{ex} + (n + p)/2 \log [(HL)_2] + npH \quad (II.7)$$

Le D2EHPA existe dans les solvants non polaires sous forme dimérique, la concentration initiale du D2EHPA est donc:

$$[(HL)_{2org}] = 0.5 (C_{HL} - [(HL)_{org}] - [HL] - [L^-]) \approx 0.5 C_{HL} \quad (II.8)$$

L'efficacité d'extraction a été calculée comme suit:

$$E(\%) = \frac{C_{(org)} \times V_{(org)}}{C_{(aq)} \times V_{(aq)} + C_{(org)} \times V_{(org)}} \times 100 \quad (II.9)$$

Avec :

$C_{(aq)}$  et  $C_{(org)}$  sont les concentrations de métal dans la phase aqueuse et dans la phase organique à l'équilibre, respectivement.

$V_{(aq)}$  et  $V_{(org)}$  désignent respectivement le volume de la phase aqueuse et celui de la phase organique.

En combinant les équations (II.6) et (II.9), l'efficacité de l'extraction peut être réécrite comme suit :

$$E(\%) = \frac{D}{D+1} \times 100 \quad (II.10)$$

Sachant que :  $V_{(aq)} = V_{(org)}$

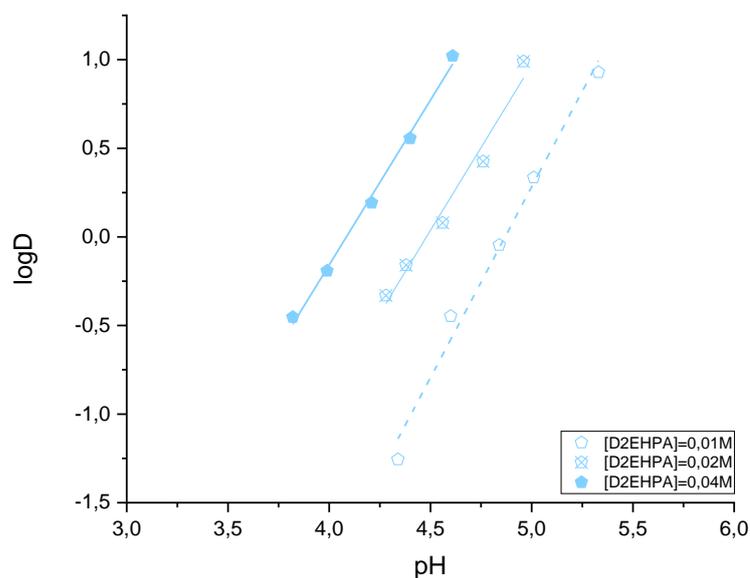
### II.3.1. Etude de l'extraction du cuivre (II):

L'étude de l'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA a été réalisée en faisant varier le pH et la concentration de l'extractant : 0.01M, 0.02M et 0.04M.

#### II.3.1.1. Influence de pH initial sur l'extraction du cuivre(II)

Des expériences ont été menées pour étudier l'influence du pH initial sur l'extraction du cuivre (II) par D2EHPA dans le chloroforme, en milieu sulfate de force ionique égale à l'unité et à une température ambiante ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ), en faisant varier le pH et en maintenant la concentration en extractant constante. La réalisation de l'étude a été effectuée en établissant les courbes logD en fonction du pH, pour différents concentrations en D2EHPA voire 0.01M, 0.02M et 0.04M.

Le résultat obtenu est représenté sur la figure II-5, on observe que les coefficients de distribution du cuivre(II) augmentent avec le pH de la phase aqueuse.



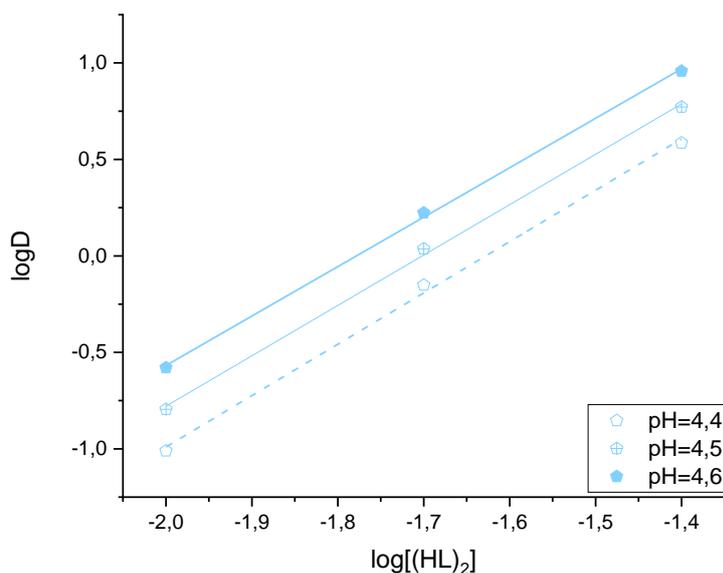
**Figure II-4:** Influence du pH initial sur le coefficient de distribution dans l'extraction du cuivre par D2EHPA dilué dans chloroforme.

Cette étude nous permet également d'évaluer le nombre de protons échangés. Les trois courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, donc  $n=2$ . Ceci indique que deux protons sont échangés entre l'extractant HL et le cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$  [6].

### II.3.1.2. Influence de la concentration en extractant sur l'extraction du cuivre(II):

Afin d'étudier l'influence de la concentration en D2EHPA, nous avons analysé les variations de  $\log D$  en fonction de  $[\text{HL}]_{\text{org}}$  à pH constant à 4,4, 4,5 et 4,6, lors de l'extraction du cuivre à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire dans le chloroforme et à une température ambiante ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

La figure II-5 illustre la variation de  $\log D = \log [(\text{HL})_2]$  aux trois valeurs de pH pour l'extraction du cuivre (II) par D2EHPA dans le chloroforme. L'augmentation de la concentration en extractant entraîne une augmentation des coefficients de distribution du cuivre(II).

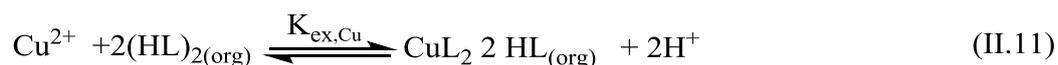


**Figure II-5 :** Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D lors de l'extraction du cuivre par D2EHPA dilué dans chloroforme

Le tracé des courbes logD en fonction du pH permet en outre de tirer le nombre de molécules dimériques de D2EHPA échangés lors du processus d'extraction. Les trois courbes obtenues s'avèrent être des droites de pentes voisines à 2, indiquant la participation de deux molécules de d'extractant ( $n+p/2 = 2$ ,  $n=2$ ) dans la formation du complexe extrait.

### II.3.1.3. Détermination de la constante d'extraction du cuivre ( $K_{ex,Cu}$ ), et la structure de complexe extrait

Comme mentionné précédemment, D2EHPA existe sous forme dimérique dans le chloroforme de type  $HL_2$ . D'après le résultat issu dans l'étude de l'influence du pH et la concentration du D2EHPA, l'équilibre d'extraction du cuivre décrite comme suit :



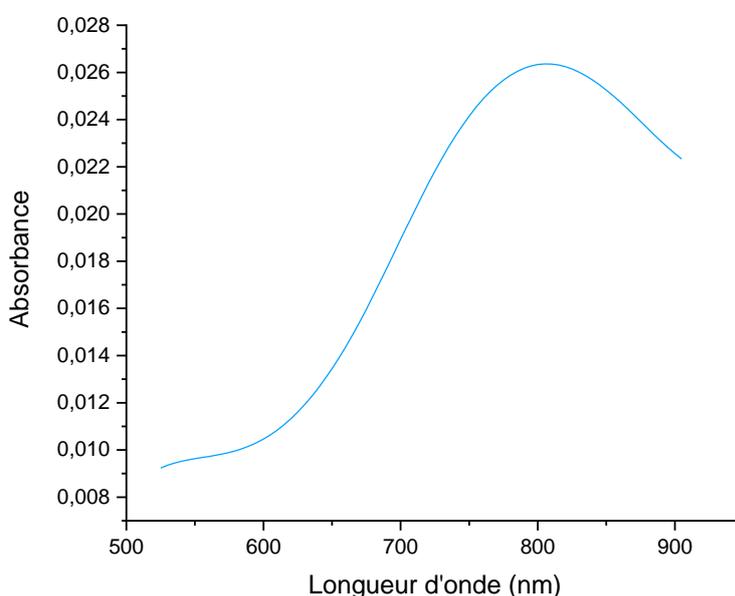
En utilisant cet équilibre, on peut déterminer la variation de  $\log K_{ex,Cu}$  en fonction du pH représenté par l'équation ci-dessous :

$$\log K_{ex,Cu} = \log D - 2\log[HL]_{org} - 2pH \quad (II.12)$$

Donc l'espèce organométallique extraite dans la phase organique a pour stoechiométrie  $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$  et la valeur de la constante d'extraction du cuivre ( $K_{\text{ex,Cu}}$ ) par D2EHPA dans le chloroforme (solvant polaire) a été calculé à partir de l'équation (II.10),  $K_{\text{ex,Cu}} = 9 \times 10^{-6}$ .

Le même résultat a été observé par S. Djebabra et al. [9], qui ont été étudié l'extraction de cuivre (II) en milieu sulfate et nitrate par D2EHPA dans chloroforme. Ils ont trouvé que l'espèce extraite du milieu sulfate et nitrate dans de chloroforme est de type  $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$  à la force ionique différente. Par contre dans les solvants non polaires comme 1-octanol et MIBK, l'espèce extraite de la phase organique présente une stoechiométrie de  $\text{CuL}_2$  [10].

Pour déterminer la géométrie de complexe extrait, nous avons réalisé pour cela le dosage par spectroscopie électronique de la phase organique du complexe de cuivre(II) dans chloroforme. La figure II-6 illustre le spectre visible du complexe extrait D2EHPA-Cu(II) en phase organique, ce qui suggère qu'il présente une géométrie plane carrée. La même configuration a été mentionnée par Ghebghoub, F et al.[9]



**Figure II-6 :** Spectre visible du complexe extrait D2EHPA-Cu(II) en phase organique.

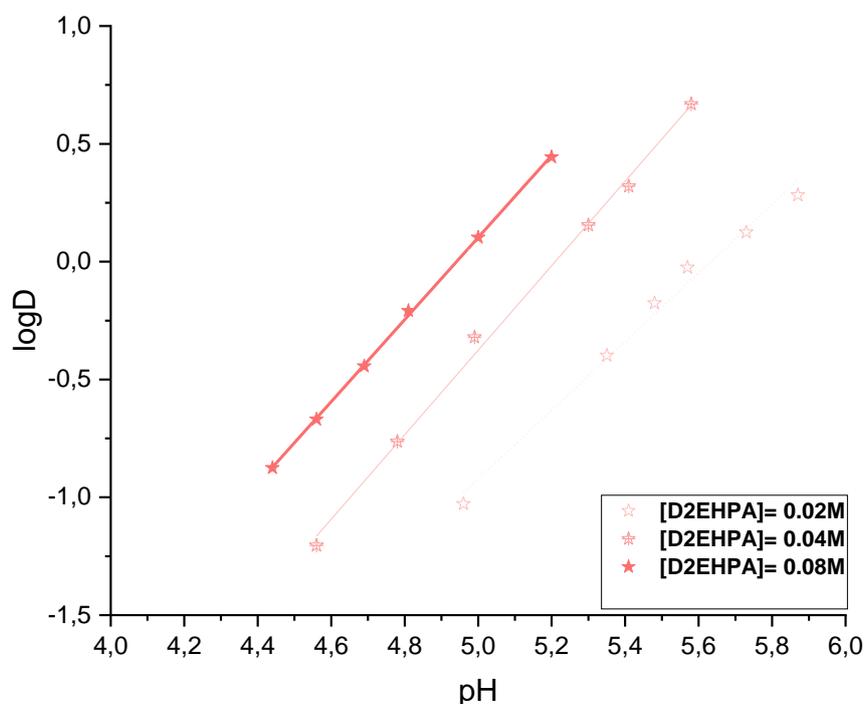
### II.3.2. Etude de l'extraction du cobalt (II)

L'étude de l'extraction du cobalt(II) par le D2EHPA a été réalisée en faisant varier le pH et la concentration de l'extractant : 0.02M, 0.04M et 0.08M.

### II.3.2.1. Influence de pH sur l'extraction du cobalt(II)

Afin d'étudier l'influence de pH initial sur l'extraction du cobalt, un certain nombre des expériences ont été réalisées avec un pH de solution ajusté entre 4.4 et 6, avec une concentration de l'extractant constante.

La figure II-7 reflète l'évolution des courbes logD en fonction de pH à trois différentes valeurs de la concentration de l'extractant (0.02M, 0.04M et 0.08M) lors de l'extraction du cobalt par D2EHPA dans le chloroforme, l'augmentation du pH de la solution entraîne une augmentation de l'extraction du cobalt.

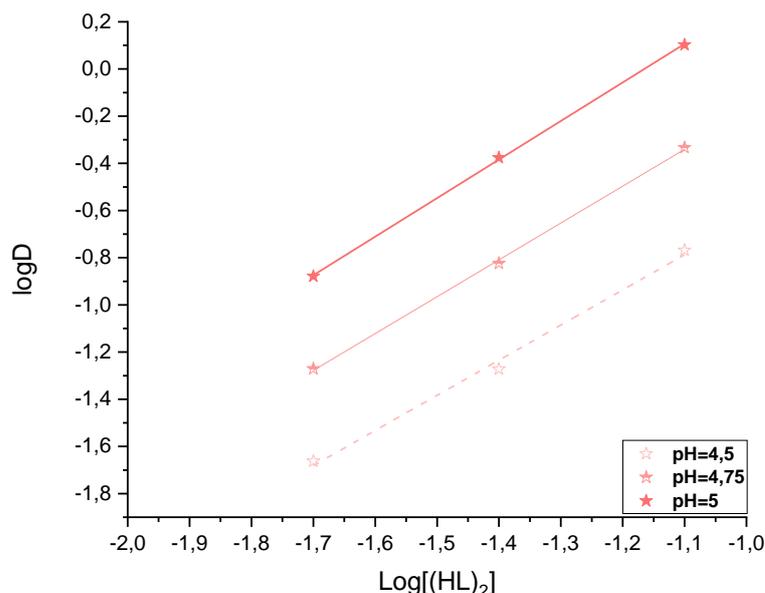


**Figure II-7 :** Influence du pH initial sur le coefficient de distribution D dans l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dilué dans chloroforme.

En outre, les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, ce qui met en évidence l'interaction entre deux protons de l'extractant et les ions  $\text{Co}^{2+}$  de la solution aqueuse.

### II.3.2.2. Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du cobalt(II):

L'influence de la concentration de D2EHPA sur l'extraction du cobalt dans chloroforme a été étudiée dans la gamme de 0.02M-0.08M aux trois valeurs de pH (4.5, 4.75 et 5). Le résultat de cette étude est représenté sur la figure II-8.



**Figure II-8 :** Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D lors de l'extraction du cobalt par D2EHPA dilué dans chloroforme.

Le résultat de la figure II-8 montre que l'extraction du cobalt par D2EHPA augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant. D'après les valeurs des pentes obtenues qui égale à 2 ( $n+p/2 = 2$ ,  $n=2$ ), on peut conclure que deux molécules de d'extractant qui participe à la coordination du métal extrait.

### II.3.2.3. Détermination de la constante d'extraction du cobalt ( $K_{ex,Co}$ ), et la structure de complexe extrait

Afin de pouvoir écrire l'équation (II.11) à l'équilibre lorsque le cobalt est extrait par D2EHPA, on a tracé les courbes qui donne la variation du logD en fonction de pH ainsi que la concentration du D2EHPA (voire figure II-8 et figure II-9) :

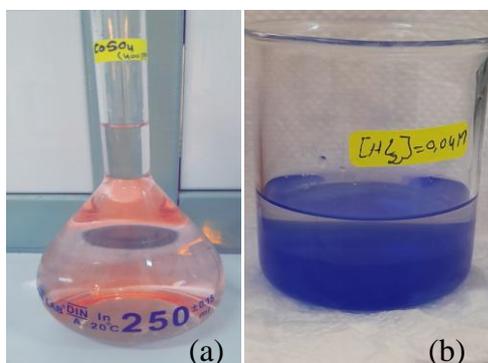


L'équation ci-dessous représente la variation de  $\log K_{\text{ex,Co}}$  en fonction du pH :

$$\log K_{\text{ex,Co(II)}} = \log D - 2\text{pH} - 2\log[\text{HL}]_{\text{org}} \quad (\text{II.14})$$

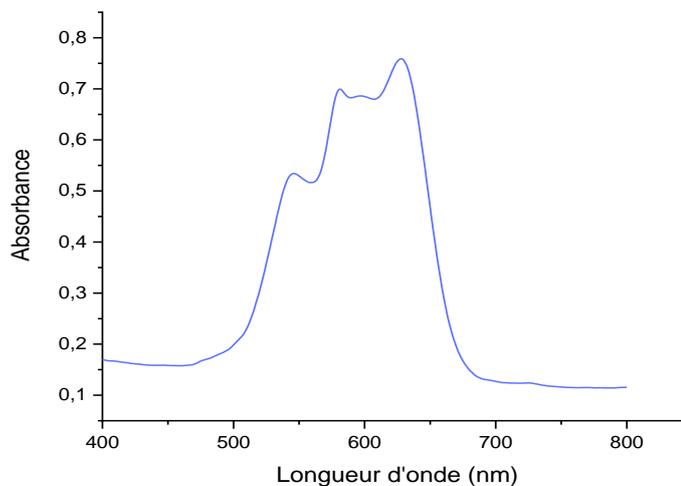
Le complexe qui se forme dans la phase organique est de la composition  $\text{CoL}_22(\text{HL})$ , avec une constante d'extraction qui égale à :  $K_{\text{ex,Co}} = 1.10^{-7}$

En plus des données expérimentales, on a pu constater d'autres modifications visuelles pendant le processus expérimental. Il est observé que la couleur du complexe de cobalt(II) réalisé dans le chloroforme est de couleur bleu comme illustré dans la figure II-9, alors que le cobalt dans la phase aqueuse est de couleur rose.



**Figure II-9** : Photo illustrative de changement de couleur du cobalt(II) dans la phase aqueuse et (b) la phase organique (chloroforme).

Afin de confirmer l'espèce organométallique extraite, nous avons effectué le spectre électronique de la phase organique dans le chloroforme. La figure II-10 représente le spectre visible du complexe extrait  $\text{Co(II)-D2EHPA}$  en phase organique.



**Figure II-10 :** Spectre visible du complexe extrait Co(II)-D2EHPA en phase organique.

La structure du complexe métallique dans la phase organique est suggérée par l'absorbance maximale des spectres, dans ce cas la longueur d'onde maximale est de 620nm. De la figure II-11, on observe que le complexe de cobalt(II) est de géométrie tétraédrique.

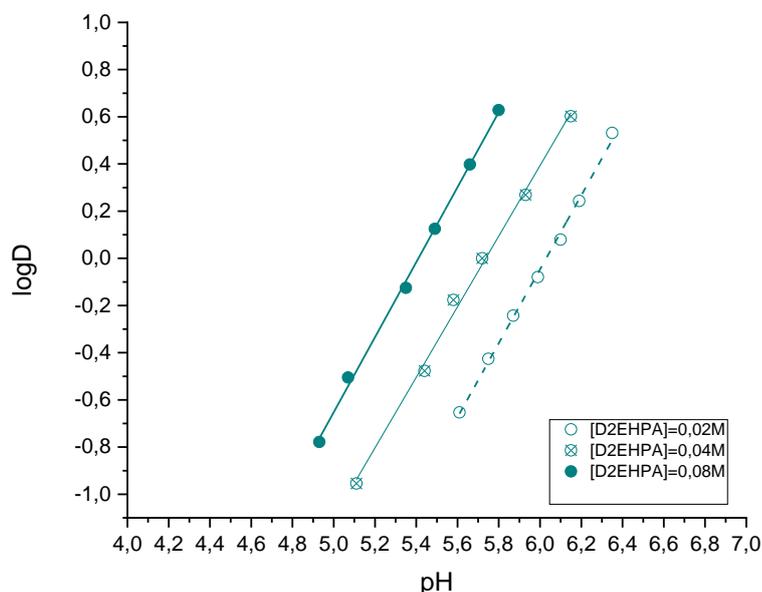
Van de Voorde et al [9] ont trouvé que dans la solution aqueuse de chlorure de cobalt (II) et dans le complexe Co(II)-D2EHPA formé dans le 1-décanol, les espèces de cobalt se révélées avoir une coordination octaédrique. En revanche, lorsque le même complexe s'est formé dans l'hexane, il présentait une coordination tétraédrique.

### II.3.3. Etude de l'extraction du nickel(II)

L'étude de l'extraction du nickel(II) par le D2EHPA a été réalisée en faisant varier le pH et la concentration de l'extractant : 0.02M, 0.04M et 0.08M.

#### II.3.3.1. Influence de pH sur l'extraction du nickel(II)

Les courbes d'extraction  $\log D=f(\text{pH})$  du nickel(II) en milieu sulfate, pour diverses concentrations de D2EHPA dans le chloroforme sont représentées sur la figure (II-12).



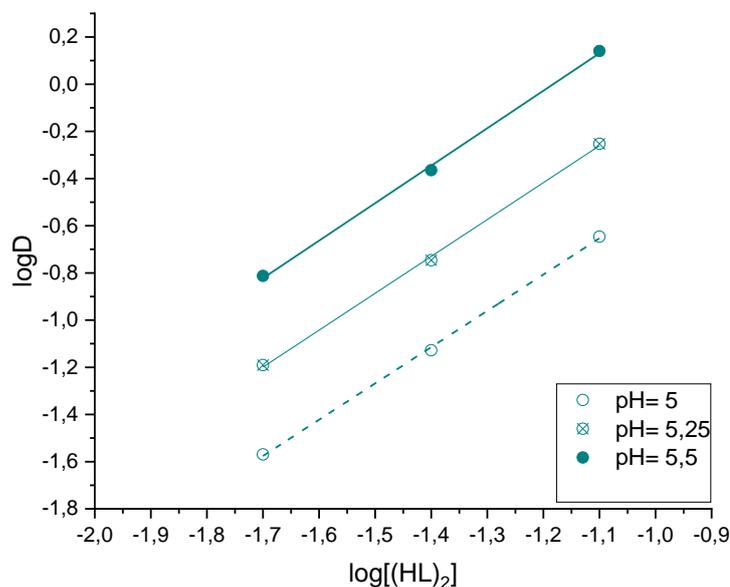
**Figure II.11 :** Influence du pH initial sur le coefficient de distribution dans l'extraction du nickel par D2EHPA dilué dans chloroforme.

De la figure II-11, on observe que le logarithme du coefficient de distribution des ions  $Ni^{2+}$  augmente avec le pH au cours du processus d'extraction du nickel (II) avec D2EHPA dans le chloroforme. Les courbes obtenues sont des droites de pentes voisines à deux, ce qui montre l'échange entre deux protons de l'extractant et les ions  $Ni^{2+}$  de la solution aqueuse.

### III.3.3.2. Influence de la concentration de l'extractant sur l'extraction du nickel(II)

Les variations de  $\log D$  ont été étudiées en fonction de  $\log[(HL)_2]$  à un pH constant.

On a procédé à l'extraction du nickel en milieu sulfate avec une force ionique unitaire dans le chloroforme, les résultats obtenus sont présentés sur la figure II-13.



**Figure II-12 :** Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D lors de l'extraction du nickel par D2EHPA dilué dans chloroforme.

Les courbes obtenues d'après la figure II-13, sont des droites de pente voisine à 2 ( $n+p/2 = 2$ ,  $n=2$ ). Cela confirme que deux molécules dimériques de D2EHPA participent à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique.

### II.3.3.3. Détermination de la constante d'extraction du nickel ( $K_{ex,Ni}$ ), et la structure de complexe extrait

Les deux courbes obtenus précédemment qui sont des droites de pente 2, confirme la participation de deux molécules d'extractant à la formation de l'espèce extraite, en accord avec l'équilibre suivant:



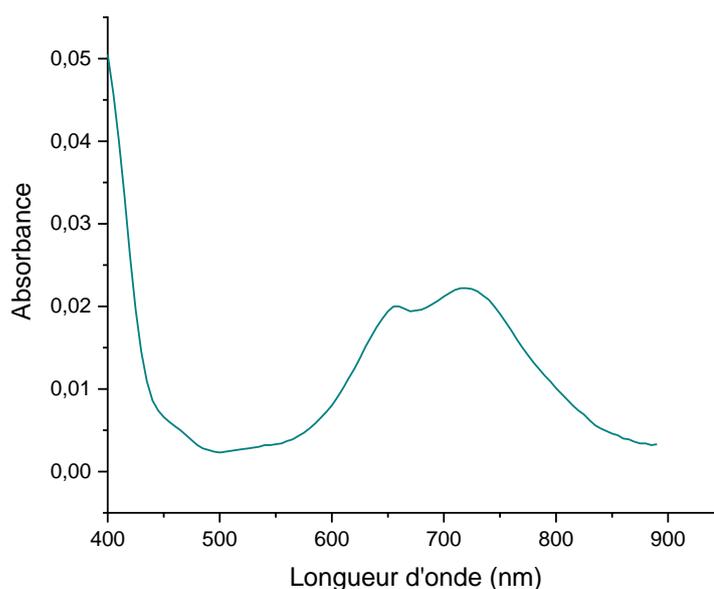
L'équation ci-dessous représente la variation de  $\log K_{ex,Ni}$  en fonction du pH :

$$\log K_{ex,Ni(II)} = \log D - 2pH - 2\log[HL]_{org} \quad (II.16)$$

La composition du complexe qui se forme dans la phase organique est de type  $NiL_2 \cdot 2(HL)$ , avec une constante d'extraction de:  $K_{ex,Ni} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ .

La réalisation du spectre électronique de la phase organique lors de l'extraction du nickel par D2EHPA dans le chloroforme a finalement confirmé l'établissement de la stoechiométrie finale de cette espèce organométallique qui été de type  $NiL_22HL$ .

Le spectre obtenu est illustré dans la figure II-14, il révèle que le complexe Ni(II)-D2EHPA dans le chloroforme présentait les caractéristiques d'une structure octaédrique.



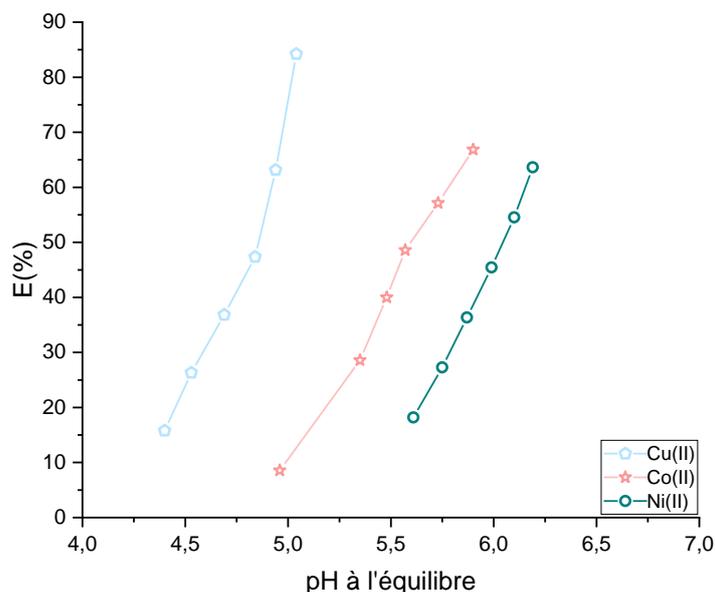
**Figure II-13** : Spectre visible du complexe extrait Ni(II)-D2EHPA en phase organique.

Le spectre des ions nickel dans la phase aqueuse présentait également les caractéristiques d'un complexe octaédrique, cela suggère que la structure du complexe était conservée lorsque les ions nickel étaient en phase organique. Même géométrie de coordination est observée par Van de Voorde et al [10] lors de l'extraction du nickel (II) par D2EHPA dans l'hexane.

### II.3.4 Efficacité de l'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA

Dans cette partie du manuscrit, l'intérêt s'est porté sur la détermination de l'efficacité de l'extraction par D2EHPA du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II).

La figure II-15 montre le pourcentage d'extraction du Cu, du Co et du Ni en fonction du pH en utilisant le D2EHPA (0.02 M) dilué dans le chloroforme à température ambiante.



**Figure II-14 :** Variation de l'efficacité d'extraction du Cu(II), du Co(II) et du Ni(II) en fonction du pH par D2EHPA.

Le tableau II-3 récapitule les différentes valeurs d'efficacité (E%) et le coefficient de distribution (D) en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre, du cobalt et du nickel par D2EHPA.

**Tableau II-3.** Variabilité de l'efficacité de l'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA dans le chloroforme à différents pH. [D2EHPA] = 0.02M, [Cu<sup>2+</sup>] = 100ppm, [Co<sup>2+</sup>] = [Ni<sup>2+</sup>] = 400ppm à 25C°.

Cuivre (II)						
<b>pH</b>	4.4	4.53	4.69	4.84	4.94	5.04
<b>D</b>	0.19	0.36	0.58	0.9	1.71	5.33
<b>E(%)</b>	16	26	37	47	63	84
Cobalt (II)						
<b>pH</b>	4.96	5.35	5.84	5.57	5.73	5.9
<b>D</b>	0.09	0.4	0.67	0.94	1.33	2.01
<b>E(%)</b>	8	29	40	49	57	67
Nickel (II)						
<b>pH</b>	5.61	5.75	5.87	5.99	6.1	6.19
<b>D</b>	0.22	0.37	0.57	0.83	1.2	1.75
<b>E(%)</b>	18	27	36	45	55	64

L'analyse de ce tableau et de la figure II-15 met en évidence les points clés suivants :

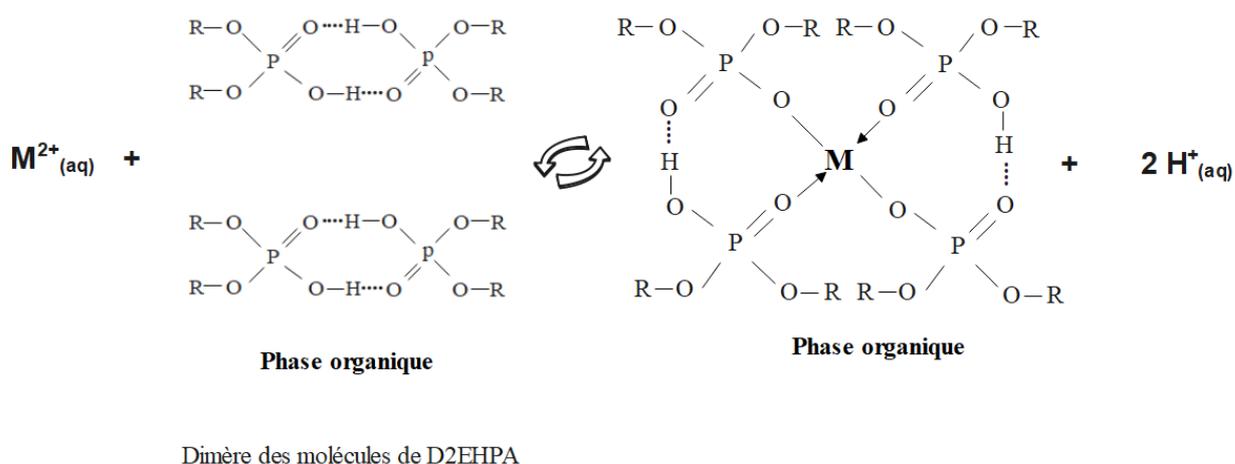
- L'efficacité d'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA s'exalte avec l'augmentation du pH.
- Plus de 80% du Cu est extrait autour du pH 5 ;
- le Co et le Ni ont un comportement d'extraction similaire.
- Le cuivre(II) a été extrait de manière optimale, suivi du cobalt(II) et du nickel(II) respectivement, ce qui a permis de définir l'ordre suivant :  
Cu (II) > Co (II) > Ni (II).

Azizi et al. [12] ont découvert que le D2EHPA présentait une bonne efficacité d'extraction du cuivre, 97,88 % du cuivre étant extrait en 10 minutes à des paramètres de fonctionnement spécifiques. Dans le même contexte,

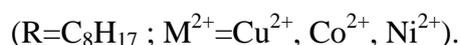
### **II.3.5. Mécanisme d'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA**

Dans les cas de faible acidité, l'extraction des ions métalliques avec D2EHPA est principalement réalisée par échange de cations entre les atomes d'hydrogène sur les groupes hydroxyles et les ions métalliques. Cependant, dans le processus d'extraction actuel, les molécules D2EHPA subissent une association intermoléculaire par l'hydrogène se lie pour former une structure de dimère dans laquelle deux liaisons O--H—O et O—H--O se forment entre deux molécules D2EHPA. Ce phénomène provoque la liaison des atomes d'oxygène aux atomes d'hydrogène, attirant presque tous les électrons disponibles dans les atomes d'hydrogène. [13].

Les réactions chimiques des ions métalliques avec la forme dimérique de l'extractant D2EHPA via un mécanisme d'échange de cations sont schématisées sur la figure II-15 [14,15].



**Figure II-15 :** Mécanisme d'extraction des métaux divalents par D2EHPA dans le chloroforme.



## II.4 Conclusion

L'utilisation de D2EHPA présente plusieurs avantages, notamment sa sélectivité élevée pour certains métaux, sa facilité d'utilisation et sa capacité à fonctionner dans une large gamme de conditions de pH, réduisant le temps et les coûts de traitement. L'extraction par D2EHPA repose sur un mécanisme de complexation où les ions métalliques dans la solution aqueuse forment des complexes organométalliques avec le D2EHPA. Cependant, des défis subsistent, notamment la nécessité de trouver un équilibre entre l'efficacité d'extraction et la sélectivité.

## Références

- [1] Alain JORDA, CONTRIBUTION A L'ETUDE ET A LA MISE EN OEUVRE DES SOLVANTS CATIONIQUES EXTRACTION DES IONS CUIVRE ET AMMONIUM PAR L'ACIDE DI-2 - ETHYLHEXYL PHOSPHORIQUE EN COLONNE PULSEE. 1981
- [2] Biswas RK, Habib MA, Islam MN. Some Physicochemical Properties of (D2EHPA). 1. Distribution, Dimerization, and Acid Dissociation Constants of D2EHPA in a Kerosene/0.10 kmol m<sup>-3</sup> (Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>)Cl<sup>-</sup> System and the Extraction of Mn(II). *Ind Eng Chem Res* 2000;39:155–60. <https://doi.org/10.1021/ie9902535>.
- [3] Wilson AM, Bailey PJ, Tasker PA, Turkington JR, Grant RA, Love JB. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. *Chem Soc Rev* 2014;43:123–34. <https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>.
- [4] Kolarik Z. Review: Dissociation, Self-Association, and Partition of Monoacidic Organophosphorus Extractants. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 2010;28:707–63. <https://doi.org/10.1080/07366299.2010.515172>.
- [5] Sarangi K, Reddy BR, Das RP. Extraction studies of cobalt žII/ and nickel žII/ from chloride solutions using Na-Cyanex 272. Separation of CožII/rNižII/ by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures 1999.
- [6] Correa MMJ, Silvas FPC, Aliprandini P, Moraes VTD, Dreisinger D, Espinosa DCR. SEPARATION OF COPPER FROM A LEACHING SOLUTION OF PRINTED CIRCUIT BOARDS BY USING SOLVENT EXTRACTION WITH D2EHPA. *Braz J Chem Eng* 2018;35:919–30. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180353s20170144>.
- [7] Buch A. ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU NICKEL(II) PAR LA 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET UN MELANGE DE 2-ETHYLHEXANAL OXIME ET D'ACIDE DI-2-(ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE n.d.
- [8] Oshima T, Fujiwara I, Baba Y. Extraction Behavior of Metal Ions Using D2EHPA in Cyclopentyl Methyl Ether. *SERDJ* 2015;22:119–25. <https://doi.org/10.15261/serdj.22.119>.
- [9] Djebabra S, Barkat D. Study of the extraction liquid-liquid of copper (II) in the aqueous media: sulphate and nitrate with Di-2-ethyl hexylphosphoric acid 2015.
- [10] Ghebghoub F, Barkat D. The effect of diluents on extraction of copper(II) with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Journal of Coordination Chemistry* 2009;62:1449–56. <https://doi.org/10.1080/00958970802588265>.

- [11] Van De Voorde I, Pinoy L, Courtijn E, Verpoort F. Influence of acetate ions and the role of the diluents on the extraction of copper (II), nickel (II), cobalt (II), magnesium (II) and iron (II, III) with different types of extractants. *Hydrometallurgy* 2005;78:92–106. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.02.008>.
- [12] Azizi A, Nozhati RA, Sillanpää M. Solvent Extraction of Copper and Zinc from Sulfate Leach Solution Derived from a Porcelain Stone Tailings Sample with Chemorex CP-150 and D2EHPA. *J Sustain Metall* 2020;6:250–8. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00271-w>.
- [13] Li Y, Luo X, Wang Z, Guan Q, Ni C, Zhang J, et al. A novel green synergistic extraction formulation based on D2EHPA for recovering nickel from nickel plating effluent. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2023;33:1282–95. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66182-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66182-5).
- [14] Datta A, Datta D, Chandra A. Separation and recovery of copper from aqueous solutions using tri-n-butyl phosphate in benzene. *Journal of Molecular Liquids* 2016;221:139–48. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.070>.
- [15] Srirachat W, Usapein P, Kheawhom S, Pancharoen U. Selective separation of trace nickel(II) and gold(I) ions via hollow fiber supported liquid membrane enhanced by synergistic extractants D2EHPA/TBP. *Arabian Journal of Chemistry* 2021;14:103427. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103427>.

### ***CHAPITRE III***

## ***EXTRACTION SYNERGIQUE DU CUIVRE(II), COBALT(II) ET DU NICKEL(II) PAR LE MELANGE D2EHPA /1-OCTANOL***

Dans le précédent chapitre, on a procédé à l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et du nickel(II) par l'extractant acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) seul dilué dans le chloroforme. En revanche, dans ce chapitre, nous avons utilisé le mélange synergique D2EHPA et 1-octanol dilué dans le chloroforme, afin d'examiner l'influence de cet agent synergique sur l'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) en milieu sulfate.

### III.1. 1-octanol

Le 1-octanol est un liquide incolore et transparent dont la formule chimique est  $C_8H_{18}O$ . Il s'agit d'un alcool gras constitué d'une chaîne linéaire saturée de huit atomes de carbone. Bien que le 1-octanol ne soit pas très soluble dans l'eau, il peut se dissoudre facilement dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Ce composé est couramment utilisé comme solvant, antimousse et additif pour les huiles lubrifiantes. Le 1-octanol présente un faible niveau de toxicité, mais il peut être irritant pour la peau et les yeux. Néanmoins, il est considéré comme sûr à utiliser dans des conditions normales en raison de sa faible pression de vapeur [1,2].

#### III.1.1. Propriétés chimiques et physiques de 1-octanol

Certaines des propriétés chimiques et physiques importantes de 1-octanol seront présentées plus en détail dans tableau III-1 [2-4].

**Tableau III-1.** Propriétés physico-chimiques du 1-octanol

Caractéristiques	Valeurs/ Unités
Masse molaire	130,2 (g /mol)
Solubilité dans l'eau	0,107 (g /l) à 23 °C
Densité	0,828 (g /cm <sup>3</sup> ) à 25 °C
Point de fusion/point de congélation	-13,5 (°C) à 1 atm
Point d'ébullition	194 (°C) à 1 atm (ECHA)
Point d'éclair	86,5 (°C) à 101,5 kPa
Viscosité cinématique	5,584 (mm <sup>2</sup> /s) à 40 °C

## III.2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

### III.2.1. Produits et solutions

En plus des produits et solutions utilisés dans le chapitre II, 1-octanol (pureté 99%, Honeywell) est utilisé comme agent synergique dans ce chapitre.

### III.2.2. Techniques et appareillage utilisés

Les Techniques et les appareillages utilisés sont identiques à ceux mentionnés dans le chapitre II.

### III.2.3. Procédure analytique de l'extraction synergique

Le cuivre (II), le cobalt (II) et le nickel (II) ont été extraits par le mélange D2EHPA et 1-octanol selon la même méthode analytique mentionnée dans le chapitre II.

## II.3. DISCUSSION DES RESULTATS

Dans ce contexte, un mélange synergique de D2EHPA et de 1-octanol dans le chloroforme est utilisé pour étudier son effet sur l'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel (II) en milieu sulfaté (I =1 M), et la même méthode mentionnée précédemment (II.3) est utilisée pour déterminer la stœchiométrie de la réaction d'extraction synergique.

Le mécanisme d'extraction synergique des ions métalliques tels que  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sont échangés avec l'agent synergique HL dans le chloroforme. Le processus d'extraction de cations est décrit par la formule suivante :



La constante d'extraction,  $K_{e,s}$ , est défini de la manière suivante :

$$K_{e,s} = \frac{[\text{ML}_2 2(\text{HL})_{(\text{org})} \cdot x(1\text{-octanol})_{(\text{org})}] [\text{H}^+]^2}{[\text{M}^{2+}] [(\text{HL})_{2(\text{org})}]^2 [(1\text{-octanol})_{(\text{org})}]^x} \quad (\text{III.2})$$

Le coefficient de distribution des métaux  $D_s$  est exprimé comme suit :

$$D_s = \frac{K_{e,s} ([HL]_{2(org)} \cdot [1\text{-octanol}]_{x(org)})}{[H^+]^2} \quad (III.3)$$

Après avoir utilisé le logarithme des deux côtés et en intégrant l'équation (III.3) dans (III.2), on obtient l'équation suivante :

$$\log D_{\text{mix}} = \log K_{e,s} + 2 \log [HL]_{2(org)} + x \log [1\text{-octanol}]_{(org)} + npH \quad (III.4)$$

Sachant que D2EHPA existe sous forme monomérique dans les solvants polaires tels que le 1-octanol, la formule suivante décrit l'équilibre d'extraction des cations métalliques :



Et la concentration initiale du D2EHPA est donc:

$$[(HL)_{org}] = C_{HL} - [HL] - [L^-] \approx C_{HL} \quad (III.6)$$

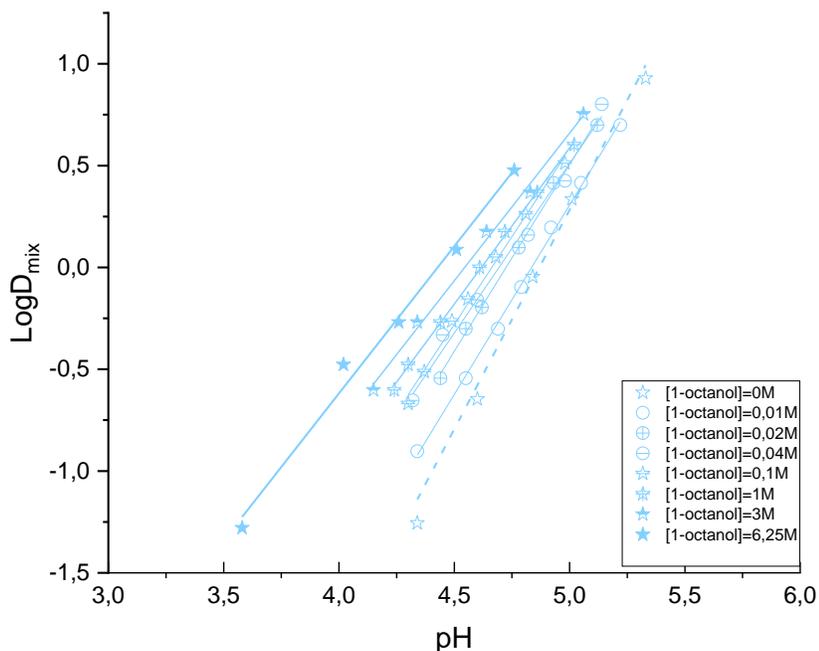
### III.3.1 Etude de l'extraction synergique du cuivre (II)

L'étude de l'extraction synergique du cuivre(II) par le mélange D2EHPA et 1-octanol a été réalisée en faisant varier le pH et la concentration de l'agent synergique : [0.01M- 6.25M] tout en gardant la concentration du D2EHPA (0.01M) constante.

#### III.3.1.1 Influence du pH d'équilibre sur l'extraction synergique du cuivre(II)

Dans le but d'analyser l'influence du pH initial sur l'extraction synergique du cuivre (II) par le mélange D2EHPA et 1-octanol dans le chloroforme, en milieu sulfate avec une force ionique égale à 1 et à une température ambiante ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ), on a effectué des expériences en ajustant le pH et en maintenant la concentration des extractants constantes. L'étude a été menée en établissant les courbes  $\log D_{\text{mix}}$  en fonction du pH pour une concentration de 0,01M en D2EHPA et différentes concentrations en 1-octanol [0.01M-6.25M].

A titre d'illustration, la figure III-1 représente la variation du  $\log D_{\text{mix}}$  en fonction du pH, Les droites de pente de toutes les courbes sont proches de 2, ce qui signifie que deux protons sont échangés entre l'extractant D2EHPA et le cation métallique  $\text{Cu}^{+2}$ .



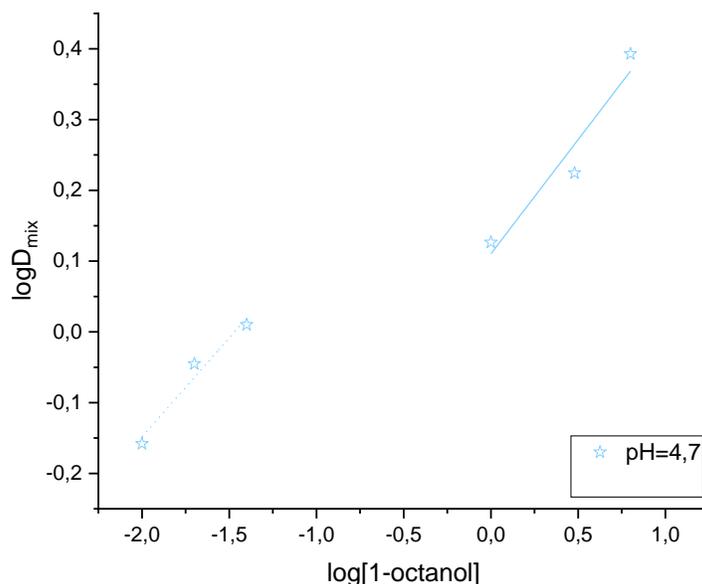
**Figure III-1 :** Influence du pH d'équilibre sur l'extraction synergique du cuivre(II), par le mélange [D2EHPA]=0.01M et 1-octanol dans le chloroforme.

Il est observé un léger déplacement des courbes d'extraction vers des pH plus inférieurs lorsque la concentration du 1-octanol augmente à partir de 0.02M.

### III.3.1.2 Influence de la concentration de 1-octanol sur l'extraction synergique du cuivre(II)

Afin d'étudier l'influence de 1-octanol sur l'extraction synergique du cuivre(II) par le mélange [D2EHPA]=0.01M et 1-octanol, nous avons analysé les variations de  $\text{log}D_{\text{mix}}$  en fonction de différentes concentration en 1-octanol tout en maintenant un pH constant de 4,7.

La figure III-2 illustre la variation de  $\text{log}D_{\text{mix}}$  en fonction du  $[1\text{-octano}]_{\text{org}}$ .



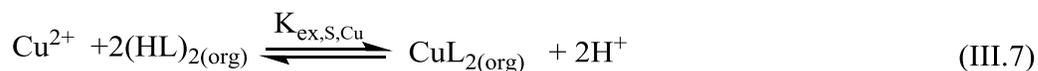
**Figure III-2 :** Influence de la concentration de 1-octanol sur l'extraction synergique du cuivre(II), par le mélange [D2EHPA]=0.01M et 1-octanol dans le chloroforme.

La courbe obtenue peut être interprétée comme un ensemble de droites avec une pente de 0,2 pour les faibles concentrations de 1-octanol compris entre 0,01 et 0,1M ; et une pente de 0,43 pour les fortes concentrations de 1-octanol allant de 1 à 6,25 M. Les pentes de ces droites déterminent le nombre de molécules de 1-octanol coordonnées au cuivre dans le complexe.

Dans ce cas, on a trouvé que les pentes voisinent à 0 ( $x \approx 0$ ), ce qui implique qu'aucune molécule de 1-octanol ne participe à la coordination du cuivre. Cela pourrait être dû à une interaction probable entre D2EHPA et 1-octanol de type soluté-solvant, ce qui empêcherait le remplacement des molécules d'eau par 1-octanol et limiterait son activité en tant qu'agent synergique.

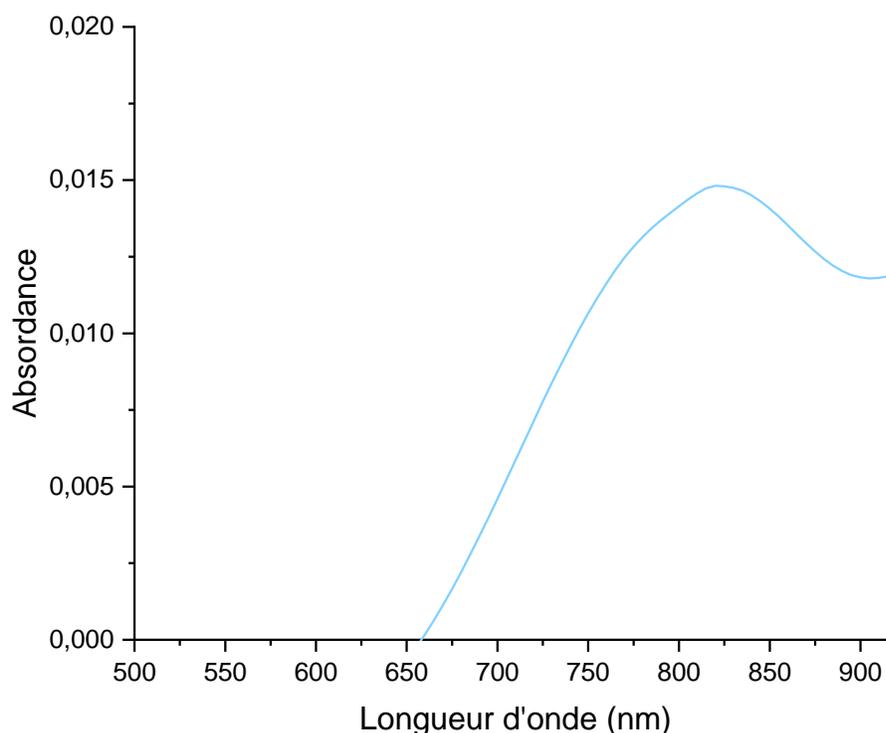
### III.3.1.3. Détermination de la constante d'extraction synergique du cuivre ( $K_{ex,S,Cu}$ ), et la structure de complexe extrait

En analysant les résultats obtenus en III.3.1.1 et III.3.1.2, on constate que l'équation générale de l'extraction du cuivre(II) par le mélange D2EHPA/1-octanol dilué dans le chloroforme peut être représentée par suit:



Avec une constante d'extraction synergique  $K_{\text{ex,S,Cu}} = 7.5 \times 10^{-6}$ , calculé à partir de l'équation (III.4).

Lors de l'extraction du cuivre par le mélange D2EHPA et 1-octanol, un changement de structure du plan carré à la structure tétraédrique a été trouvé, ce changement est lié à la forme dimérique et monomérique lors de l'ajout de 1-octanol. La figure III-4 représente le spectre visible du complexe extrait Cu(II)-D2EHPA en phase organique

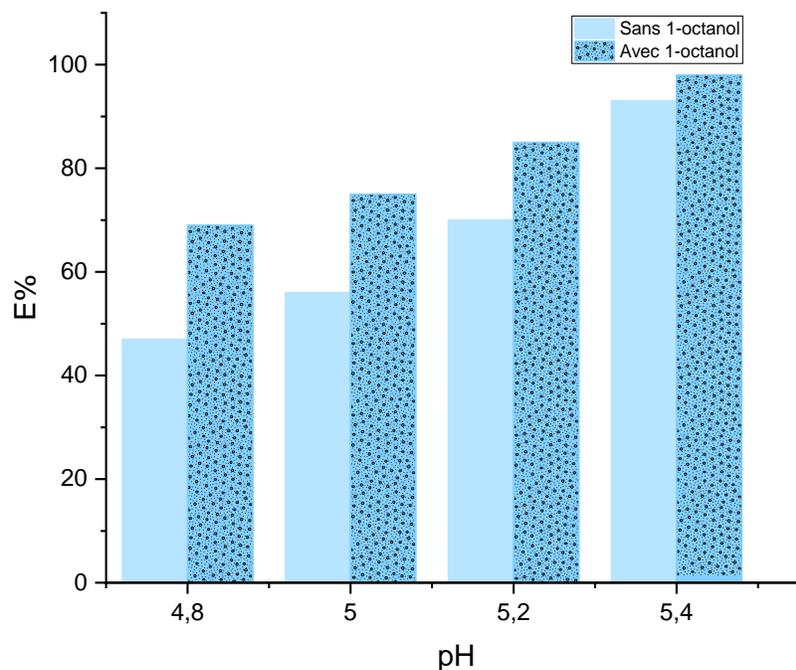


**Figure III-3** : Spectre visible du complexe extrait D2EHPA-Cu(II) en phase organique.

#### III.3.1.4. Influence de l'agent synergique sur l'efficacité d'extraction du cuivre(II)

Pour évaluer l'influence de l'ajout de l'agent synergique 1-octanol sur l'extraction du cuivre(II), on a calculé l'efficacité (E%) dans le cas de l'extraction avec D2EHPA tout seul et avec

le mélange D2EHPA/1-octanol (0.01M/ 3M), les résultats obtenues sont illustrés dans l'histogramme suivant (figure III-4).



**Figure III-4 :** Variation de l'efficacité d'extraction du Cuivre(II) en fonction du pH en absence et en présence de 1-octanol.

La figure III-4 représente un histogramme de l'efficacité de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA en absence et en présence de 1-octanol, une valeur optimale de 98% pour un pH de 5.4 en présence de 1-octanol alors qu'une même valeur proche est enregistrée en absence de 1-octanol au même pH. Au pH < 5.4, on remarque que l'efficacité est meilleure dans le cas de présence de 1-octanol c'est-à-dire par le mélange  $[D2EHPA]=0.01M/[1-octanol]=3M$ .

### III.3.2 Etude de l'extraction synergique du cobalt (II)

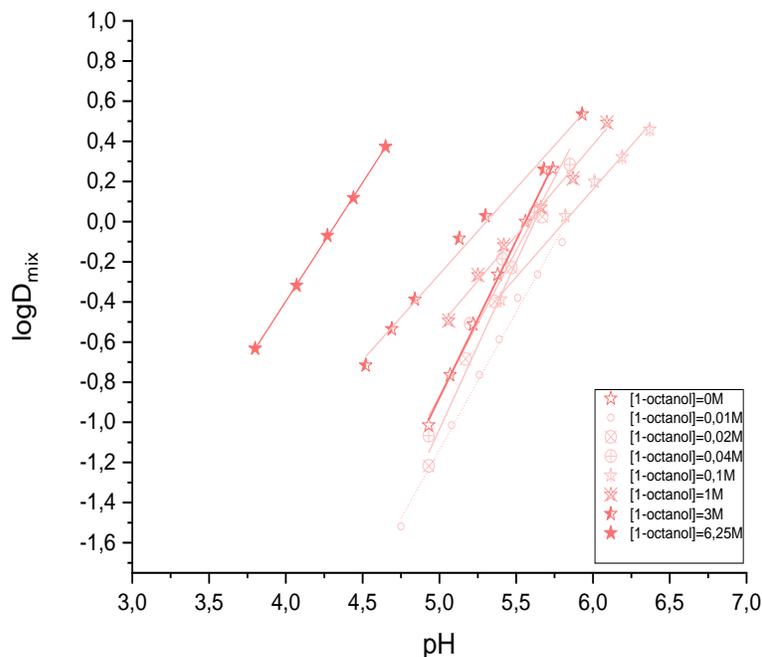
L'étude de l'extraction synergique du cobalt(II) par le mélange D2EHPA et 1-octanol a été réalisée en faisant varier le pH et la concentration de l'agent synergique :  $[0.01M- 6.25M]$  tout en gardant la concentration du D2EHPA (0.02M) constante.

### III.3.2.1. Influence du pH d'équilibre sur l'extraction synergique du cobalt(II)

On a effectué des expériences afin d'analyser l'influence du pH initial sur l'extraction synergique du cobalt (II) à l'aide du mélange D2EHPA et 1-octanol dans le chloroforme, dans un milieu sulfate avec une force ionique de 1 et à une température ambiante ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ). On a réalisé des variations de pH tout en maintenant la concentration en extractants constantes.

La figure III-5 présente la variation du  $\log D_{\text{mix}}$  en fonction du pH pour diverses concentrations de 1-octanol dans le chloroforme. Les courbes obtenues sont des droites de pente 2, ce qui signifie que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.

Selon la figure III-5, il est observé que les coefficients de distribution  $\log D_{\text{mix}}$  augmentent lorsque le pH du milieu augmente, tandis que lorsque la concentration en 1-octanol augmente, les courbes se déplacent vers des valeurs de pH plus basses.



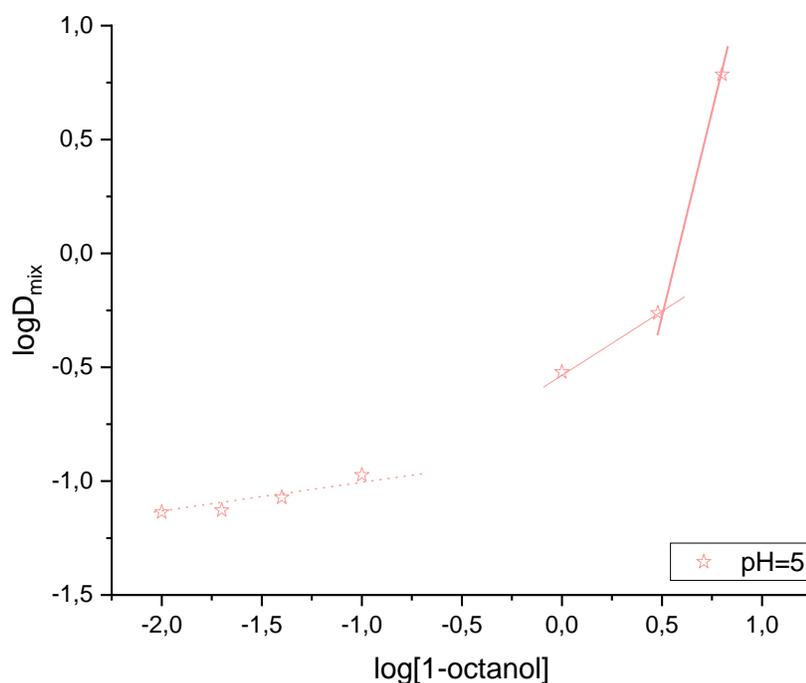
**Figure III-5:** Influence du pH d'équilibre sur l'extraction synergique du cobalt(II), par le mélange  $[\text{D2EHPA}]=0,01\text{M}$  et 1-octanol dans le chloroforme.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine à 2. Ces pentes est liée au coefficient stéchiométrique de l'ion hydrogène ( $\text{H}^+$ ) dans l'extraction (équation III.4).

Lorsque la concentration de 1-octanol est comprise entre 0,01 et 3 M, on constate l'apparition d'une troisième phase dans l'extraction synergique du cobalt(II). La présence d'un film à l'interface empêche l'analyse quantitative du système en raison de l'affinité du complexe métallique de  $\text{CoL}_{2(\text{org})}$  envers les molécules d'eau de la phase aqueuse.

### III.3.2.2. Influence de la concentration de 1-octanol sur l'extraction synergique du cobalt(II)

Une étude de la variation du  $\log D_{\text{mix}}$  en fonction du  $\log [1\text{-octanol}]_{(\text{org})}$  à un pH constant (pH=5) et à  $[\text{D2EHPA}] = 0,02 \text{ M}$  a été réalisée (Figure III-6), afin de déterminer le nombre de molécules de 1-octanol coordonnées au métal dans le complexe.



**Figure III-6:** Influence de la concentration de 1-octanol sur l'extraction synergique du cobalt(II), par le mélange  $[\text{D2EHPA}] = 0,02 \text{ M}$  et 1-octanol dans le chloroforme.

D'après la figure III-6, la courbe résultante peut être interprétée comme un ensemble de droites de pentes allant de 0 à 3, sont détaillées comme suit :

Pour des très faibles concentrations de 1-octanol (0.01M-0.1M), une pente voisine à 0 ce qui indique qu'aucune molécule de 1-octanol ne participe à la coordination du métal : un effet de synergie nul pour le cobalt(II) est observé.

Pour des concentrations de 1 M à 3 M de 1-octanol, une pente voisine à 1, ce qui indique qu'une seule molécule participe à la coordination du métal.

Pour des concentrations très élevées de 1-octanol plus de 3M, une pente voisine à 3 est déterminée, ce qui implique que trois molécule de 1-octanol.

Les résultats sont similaires à ce qui a été trouvé par D. Barkat [5], lors de l'extraction synergique zinc(II) et cadimium(II) dans un milieu sulfaté par HPMBP et MIBK.

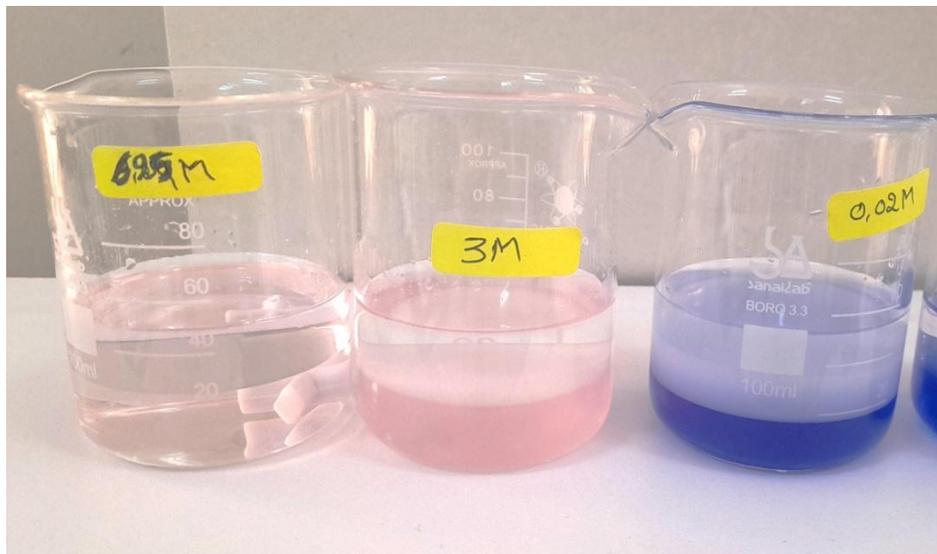
### III.3.2.3. Détermination de la constante d'extraction synergique du cobalt ( $K_{ex,S,Co}$ ), et la structure de complexe extrait

D'après les résultats obtenus dans (III.3.2.1) et (III.3.2.1), on trouve que les complexes extrait de cobalt(II) avec le mélange D2EHPA/1-octanol sont de type  $CoL_{2(org)}$ ,  $CoL_2S_{(org)}$  et  $CoL_2S_{3(org)}$ . Les valeurs des constantes des équilibres du cobalt (II) avec ce mélange sont présentés dans le tableau III-2.

**Tableau III-2 :** Le processus d'extraction synergique et les valeurs des constantes des équilibres du cobalt (II) avec le mélange D2EHPA et le 1-octanol dans chloroforme.

Equilibres	$\log K_{ex,S,Co}$
$Co^{2+} + 2 (HL)_{2(org)} \rightleftharpoons CoL_{2(org)} + 2H^+$	-7.54
$Co^{2+} + 2 (HL)_{2(org)} + 1\text{-octanol} \rightleftharpoons CoL_2(1\text{-octanol})_{(org)} + 2H^+$	-7.38
$Co^{2+} + 2 (HL)_{2(org)} + 3(1\text{-octanol}) \rightleftharpoons CoL_2(1\text{-octanol})_{3(org)} + 2H^+$	-8.26

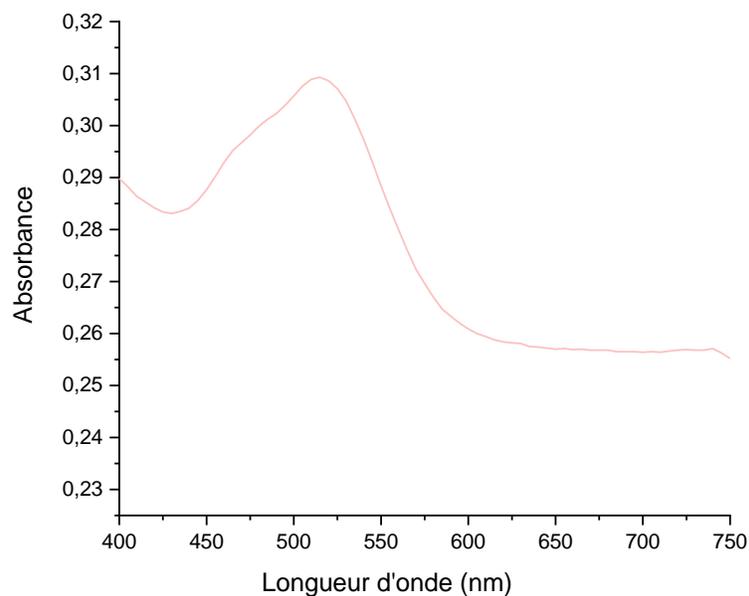
Lors de l'étude de l'influence de la concentration de 1-octanol sur l'extraction synergique de cobalt(II), on a observé ces changements de couleur de la phase organique qui sont répertoriés dans la figure III-7 :



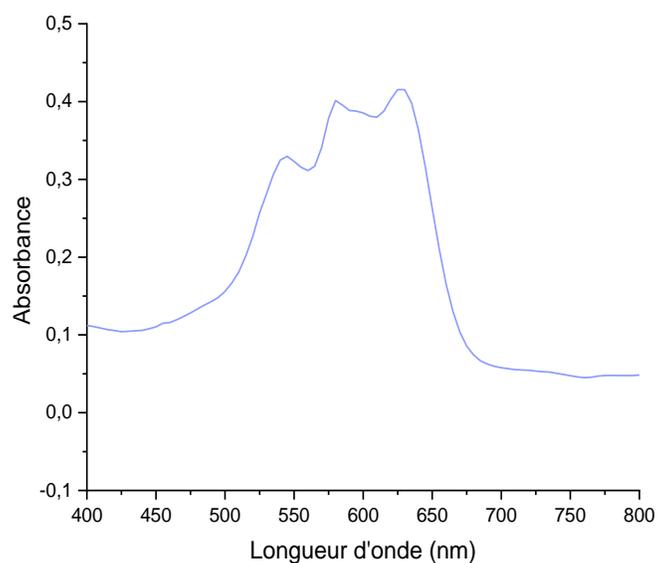
**Figure III-7 :** Photo illustrative de changement de couleur du cobalt(II) lors de l'extraction par le mélange D2EHPA/1-octanol.

Il est bien claire que la couleur de la phase organique dans le système  $[D2EHPA]=0.02M/[1\text{-octanol}]=3M$  est rose (la couleur initiale de la phase aqueuse), la couleur mauve qui est une mélange de la couleur bleu et rose dans le système  $[D2EHPA]=0.02M/[1\text{-octanol}]=0.02M$ . Ces changement de couleur indique à un changement des structures de complexe de cobalt extrait dans les deux systèmes différents.

Pour confirmé la géométrie de complexe extrait, nous avons réalisé pour cela le dosage par spectroscopie électronique de la phase organique du complexe de cobalt(II) dans les mélanges : de 0.02M de D2EHPA avec 3M de 1-octanol, en suite de 0.02M de D2EHPA avec 0.02M de 1-octanol dilué dans le chloroforme, les spectres obtenus sont représentés dans la figure III-8 et la figure III-9 respectivement.



**Figure III-8 :** Spectre visible du complexe extrait D2EHPA-Co(II) en phase organique, système synergie :  $[D2EHPA]=0.02M$  /  $[1-octanol]=3M$ .



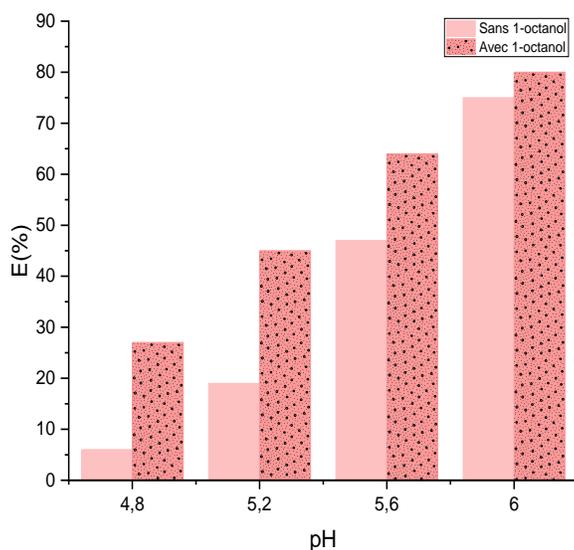
**Figure III-9:** Spectre visible du complexe extrait D2EHPA-Co(II) en phase organique, système synergie :  $[D2EHPA]=0.02M/[1-octanol]=0.02M$ .

On observe d'après la figure III-8 que le spectre réalisé dans le système  $[D2EHPA]=0.02M/[1-octanol]=3M$  est de structure octaédrique, alors qu'on a indiqué dans le chapitre précédent que la structure du complexe extrait dans la phase organique (chloroforme) est de tétraédrique, un changement de structure donc est enregistré. Même géométrie observée dans les solvants non polaires talque le 1-octanol [6], ainsi que, dans la solution aqueuse de chlorure de cobalt (II) et dans le complexe Co(II)-D2EHPA formé dans le 1-décanol , par Van de Voorde et al [8].

Par contre, on remarque dans la figure III-9, un mélange de deux structures octaédrique et tétraédrique formé, OÙ la concentration de 1-octanol est faible (0.02M), ce mélange est mentionné par F.Ghebghoub [7] lors de l'extraction de cobalt(II) par D2EHPA dilué dans le MIBK.

### III.3.2.3. Influence de l'agent synergique sur l'efficacité d'extraction du cobalt(II)

Pour évaluer l'influence de l'ajout de l'agent synergique 1-octanol sur l'extraction du cobalt(II), on a calculé l'efficacité (E%) dans le cas de l'extraction avec D2EHPA tout seul et avec le mélange D2EHPA/1-octanol (0.02M/ 3M), les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III-10.



**Figure III-10 :** Variation de l'efficacité d'extraction du cobalt(II) en fonction du pH en absence et en présence de 1-octanol.

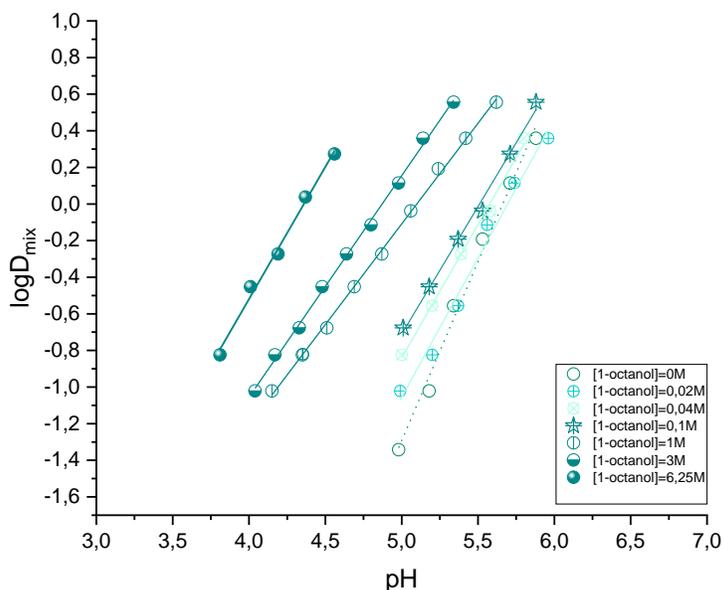
La figure III-10 représente un histogramme de l'efficacité de l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA en absence et en présence de 1-octanol, l'efficacité de l'extraction augmente par l'augmentation du pH. Une valeur optimale de 80% pour un pH de 6. Il est remarqué que l'efficacité est meilleure dans le cas de présence de 1-octanol c'est-à-dire par le mélange  $[D2EHPA]=0.02M/[1-octanol]=3M$ .

### III.3.3 Etude de l'extraction synergique du nickel (II)

L'étude de l'extraction synergique du nickel(II) par le mélange D2EHPA et 1-octanol a été réalisée en faisant varier le pH et la concentration de l'agent synergique :  $[0.01M- 6.25M]$  tout en gardant la concentration du D2EHPA (0.02M) constante.

#### III.3.3.1 Influence du pH d'équilibre sur l'extraction synergique du nickel(II)

Les expériences suivantes ont été réalisées pour déterminer l'effet du pH sur l'extraction synergique du nickel(II) par le mélange  $[D2EHPA]=0.02M$  et différents concentration en 1-octanol.



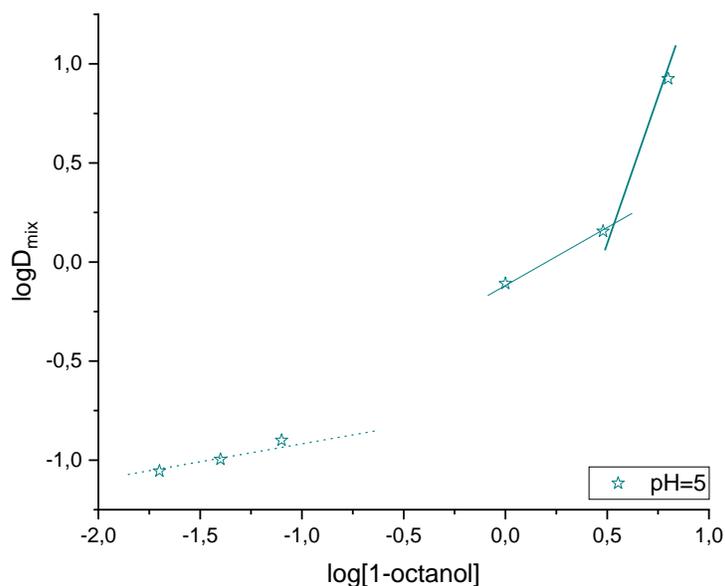
**Figure III-11** : Influence du pH d'équilibre sur l'extraction synergique du nickel(II), par le mélange  $[D2EHPA]=0.02M$  et 1-octanol dans le chloroforme.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine à 2. Ces pentes est liée au coefficient stéchiométrique de l'ion hydrogène ( $H^+$ ) dans l'extraction.

En augmentant la concentration du 1-octanol, on observe une exaltation de l'extraction du nickel(II) vers de valeur de pH inférieure a celle enregistré dans le cas de D2EHPA tout seul ([1-octanol]=0M). Un effet synergique positif est observé dans l'extraction de nickel(II) par le mélange D2EHPA/1-octanol.

### II.3.3.2 Influence de la concentration de 1-octanol sur l'extraction synergique du nickel(II)

Une étude de la variation du  $\log D_{\text{mix}}$  en fonction du  $\log [1\text{-octanol}]_{(\text{org})}$  à un pH constant (pH=5) et à  $[D2EHPA] = 0,02 \text{ M}$  a été réalisée sur la figure III-11, a fin de déterminé le nombre de molécules de 1-octanol coordonnées au métal dans le complexe.



**Figure III-12 :** Influence de la concentration de 1-octanol sur l'extraction synergique du nickel(II), par le mélange  $[D2EHPA]=0,02\text{M}$  et 1-octanol dans le chloroforme.

L'allure de la courbe obtenue peut être considérée comme étant un ensemble des droites de pentes variant entre 0 et 3. Les pentes de ces droites déterminant le nombre de molécules de 1-octanol coordonnées au métal dans le complexe.

Le profil des courbes de l'extraction synergique nickel (II) est composé de plusieurs droites reliées entre elles, avec une pente maximale de 3. Les pentes de ces courbes déterminent le nombre de molécules de 1-octanol dans le complexe qui sont coordonnées avec le métal.

Pour des très faibles concentrations de 1-octanol (0.01M-0.1M), une pente voisine à 0 ce qui indique qu'aucune molécule de 1-octanol ne participe à la coordination du métal : un effet de synergie nul pour le cobalt(II) est observé.

Pour des concentrations de 1 M à 3 M de 1-octanol, une pente voisine à 1, ce qui indique qu'une seule molécule participe à la coordination du métal.

Pour des concentrations très élevées de 1-octanol plus de 3M, une pente voisine à 3 est déterminée, ce qui implique que trois molécule de 1-octanol.

### III.3.3.3 Détermination de la constante d'extraction synergique du nickel ( $K_{ex,S,Ni}$ ), et la structure de complexe extrait

D'après les résultats obtenus dans (III.3.3.1) et (III.3.3.1), on trouve que les complexes extrait de nickel(II) avec le mélange D2EHPA/1-octanol sont de type  $NiL_{2(org)}$ ,  $NiL_2S_{(org)}$  et  $NiL_2S_{3(org)}$  et les valeurs des constantes des équilibres du nickel (II) avec ce mélange sont présentés dans le tableau III-3

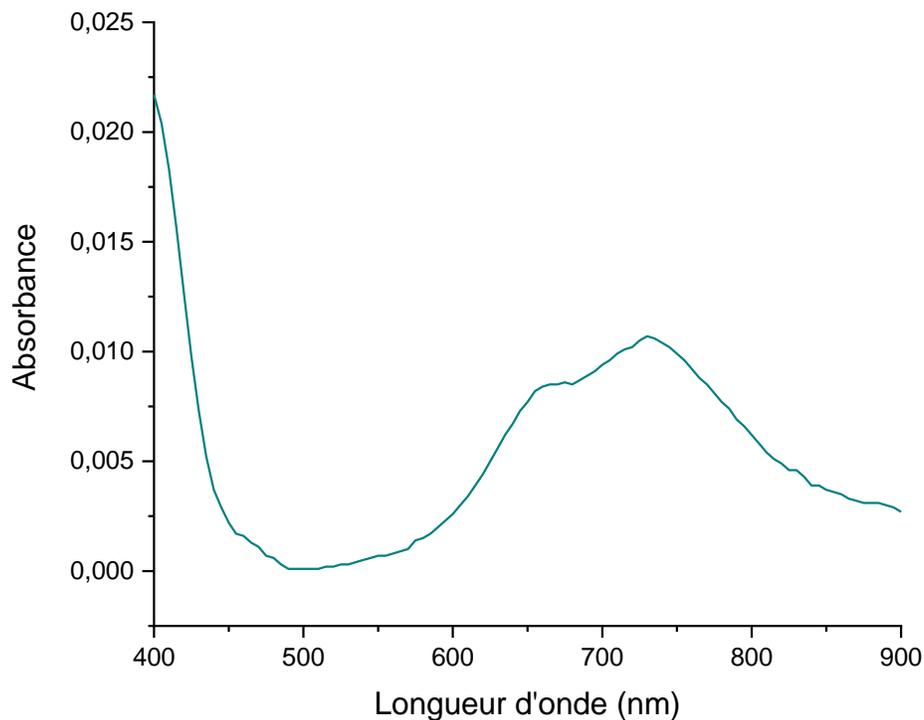
**Tableau III-3 :** Le processus d'extraction synergique et les valeurs des constantes des équilibres du nickel (II) avec le mélange D2EHPA et le 1-octanol dans chloroforme.

Equilibres	Log $K_{ex,S,Ni}$
$Ni^{2+} + 2 (HL)_{2(org)} \rightleftharpoons NiL_{2(org)} + 2H^+$	-7.46
$Ni^{2+} + 2 (HL)_{2(org)} + 1\text{-octanol} \rightleftharpoons NiL_2(1\text{-octanol})_{(org)} + 2H^+$	-7.06
$Ni^{2+} + 2 (HL)_{2(org)} + 3(1\text{-octanol}) \rightleftharpoons NiL_2(1\text{-octanol})_{3(org)} + 2H^+$	-7.97

Pour confirmé la géométrie de complexe extrait, nous avons réalisé pour cela le dosage par spectroscopie électronique de la phase organique du complexe de nickel(II) dans le mélanges de 0.02M de D2EHPA avec 3M de 1-octanol.

Le spectre visible du complexe extrait D2EHPA-Ni(II) en phase organique est représenté dans la figure III-13. Le spectre des ions nickel dans la phase aqueuse présentait également les caractéristiques d'un complexe octaédrique, cela suggère que la structure du complexe était

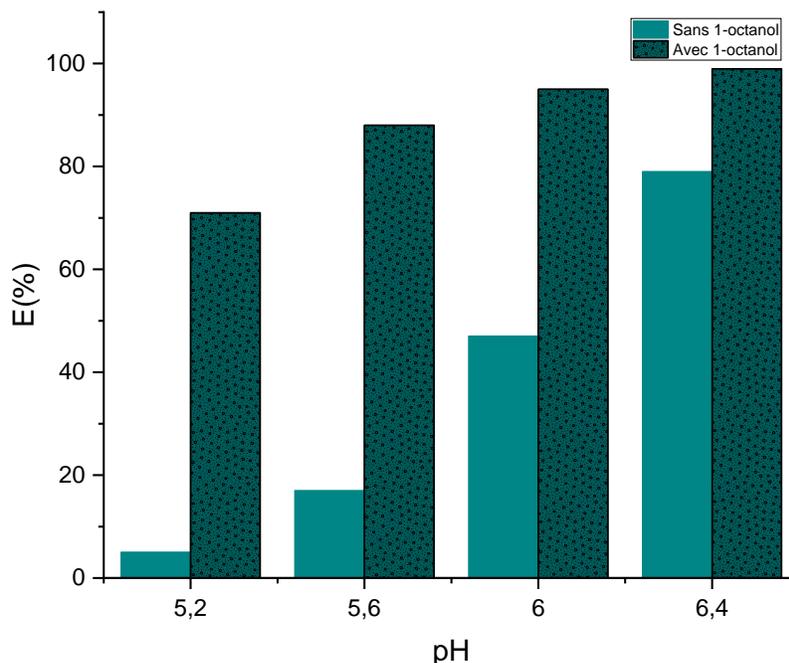
conservée lorsque les ions nickel étaient en phase organique dans 1-octanol. Même géométrie de coordination est observée par Van de Voorde et al [8], lors de l'extraction du nickel (II) par D2EHPA dans l'hexane.



**Figure III-13** : Spectre visible du complexe extrait D2EHPA-Ni(II) en phase organique, système synergie :  $[D2EHPA]=0.02M/[1-octanol]=3M$ .

#### III.3.4.3 Influence de l'agent synergique sur l'efficacité d'extraction du nickel(II)

Pour évaluer l'influence de l'ajout de l'agent synergique 1-octanol sur l'extraction du nickel(II), on a calculé l'efficacité (E%) dans le cas de l'extraction avec D2EHPA tout seul et avec le mélange D2EHPA/1-octanol (0.02M/ 3M), les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III-14.



**Figure III-14 :** Variation de l'efficacité d'extraction du Nickel(II) en fonction du pH en absence et en présence de 1-octanol.

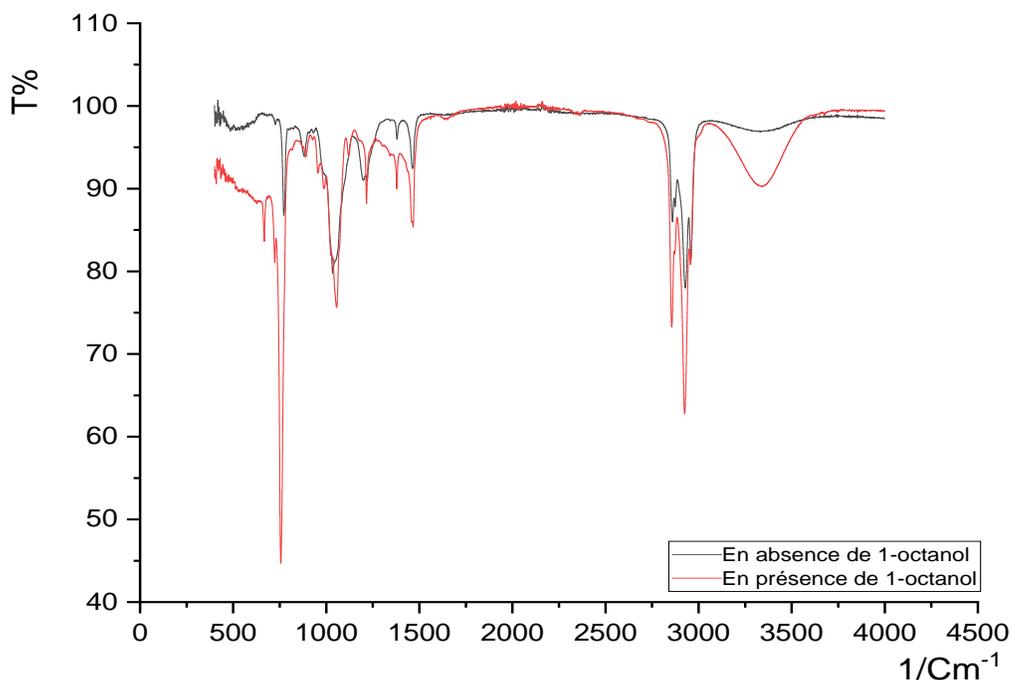
La figure III-14 représente un histogramme de l'efficacité de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA en absence et en présence de 1-octanol, l'efficacité de l'extraction augmente par l'augmentation du pH. Une valeur optimale de 99% pour un pH de 6,4. Même pourcentage est signalé dans le cas de mélange de D2EHPA avec décanol mais à un pH=5,58 [9]. Il est remarqué que l'efficacité est meilleure dans le cas de présence de 1-octanol c'est-à-dire par le mélange  $[D2EHPA]=0.02M/[1-octanol]=3M$ .

#### III.4 Spectroscopie infrarouge de D2EHPA en présence et en absence de 1-octanol

La figure III-15 représente le spectre infrarouge de la phase organique lors de l'extraction du métal par D2EHPA en absence et en présence de 1-octanol dilué dans le chloroforme.

Le pic de vibration d'étirement de la liaison P-O présenté dans le spectre IR en présence de 1-octanol passant de  $1033$  à  $1043\text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement indique que lorsque le 1-octanol a été ajouté au D2EHPA, les groupes fonctionnels polaires -OH du 1-octanol affaiblissent les liaisons hydrogène reliant les molécules du dimère de D2EHPA. Par conséquent, les effets de la liaison hydrogène sur

P-O deviennent plus faibles et la longueur de la liaison de P-O devient plus courte. Parallèlement, la densité d'électrons autour des atomes d'oxygène devient plus importante. Ces changements conduisent à la formation de complexes entre les molécules de l'agent d'extraction et les ions métalliques [10-11].



**Figure III.15 :** IR de la phase organique lors de l'extraction du métal par D2EHPA en absence et en présence de 1-octanol.

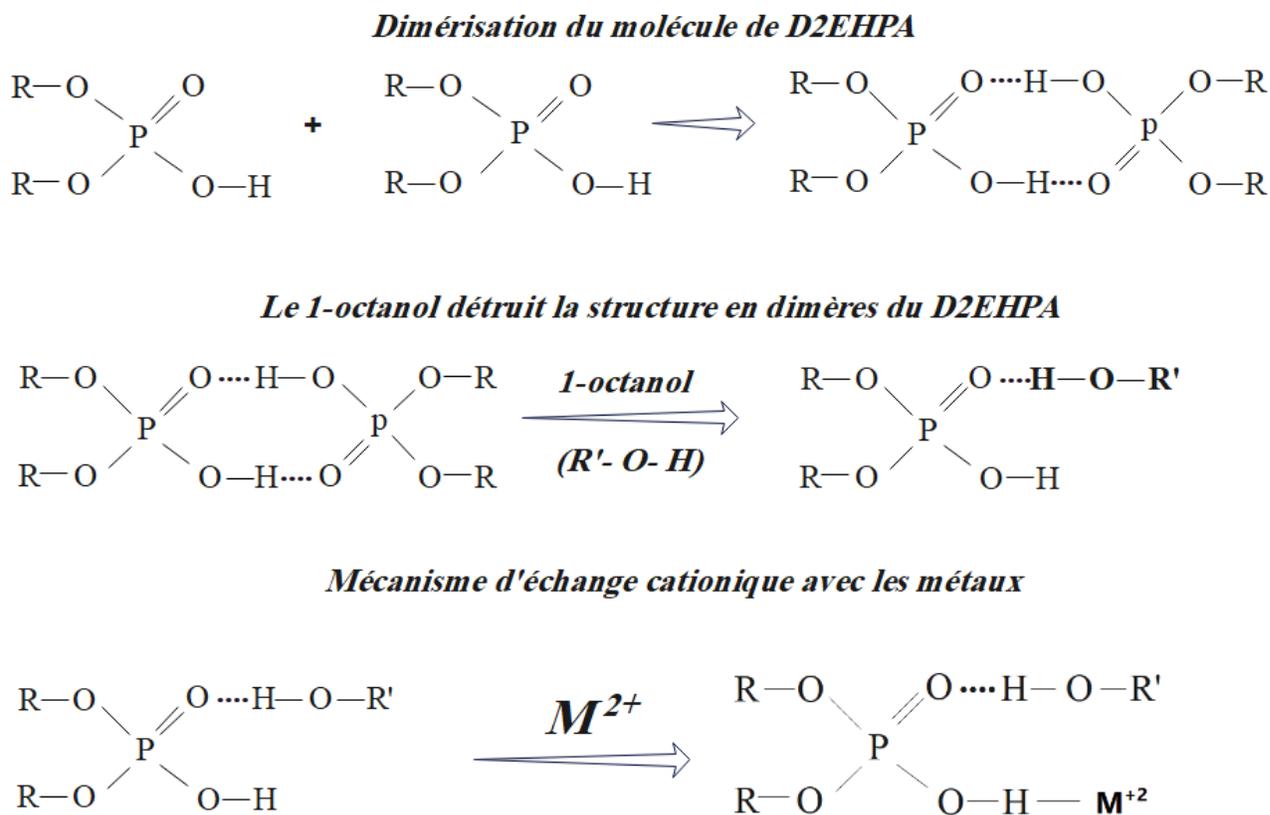
### III.6 Mécanisme d'extraction synergique

Dans la figure III-16, nous avons représenté le mécanisme en détail de : la dimérisation de molécule D2EHPA, la destruction de la structure de D2EHPA par le 1-octanol et le mécanisme d'échange cationique avec le métal.

Pendant le processus d'extraction, le 1-octanol lui-même ne peut pas extraire les ions de métal, mais il aide à détruire la structure dimérique du D2EHPA pour le mécanisme d'échange de cations avec le métal, améliorant ainsi l'efficacité de l'extraction, comme le montre la figure III-16.

Néanmoins, selon Zhang et al [11], la concentration excessive de 1-octanol a tendance à encapsuler les molécules de D2EHPA, empêchant ainsi l'extraction du nickel. Ainsi, la

concentration de l'agent synergique de 15% (v/v) est clairement suffisante pour être maintenue tout au long des recherches ultérieures et est choisie comme concentration optimale de 1-octanol [12].



**Figure III-16** : Mécanisme d'extraction synergique du nickel par le système D2EHPA /1-octanol ; où R = R' = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>.

### III. 6 Conclusion

Un système d'extraction synergique pour la récupération du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) a été développé en utilisant le mélange D2EHPA/1-octanol. L'effet synergique évident a été observé pour l'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) par rapport au cuivre(II) en utilisant 1-octanol comme extractant synergique.

Le 1-octanol peut détruire la structure du D2EHPA en formant de faibles liaisons hydrogène. En outre, il ne participe pas directement à la structure du complexe, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de coordination directe avec le métal, mais plutôt par l'intermédiaire du D2EHPA, qui se fixe à un métal.

## Références

- [1] Kumar M, Gupta R, Gupta RR. Landolt-Börnstein - Group II Molecules and Radicals · Volume 27B: “Diamagnetic Susceptibility of Organic Compounds, Oils, Paraffins and Polyethylenes” in SpringerMaterials n.d. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-45860-9\\_1213](https://doi.org/10.1007/978-3-540-45860-9_1213).
- [2] Wohlfarth Ch, Lechner MD. Dielectric constant of octan-1-ol: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry · Volume 17: “Supplement to IV/6” in SpringerMaterials. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-75506-7\\_273](https://doi.org/10.1007/978-3-540-75506-7_273).
- [3] Ghanadzadeh Gilani A, Ansari M. Temperature and concentration dependence of the relative permittivity of (1,3-butanediol+1-octanol or 1,4-dioxane) binary liquid mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2013;66:161–9. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.003>.
- [4] Du D, Qu Z, Zhang W, Dong H, Wu C. The mixing properties, IR analysis and quantum chemical calculations of trimethoxysilane derivatives with ethanol, 1-butanol, 1-pentanol and 1-octanol. *Journal of Molecular Liquids* 2022;364:120030. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120030>.
- [5] Barkat, D.; Derriche, Z. Synergistic solvent extraction of Zinc (II) and Cadmium (II) from sulfate medium by a mixture of 1-Phenyl-3-methyl-4-Benzoylpyrazol-5-one and methyl-isobutyl Ketone. *Turk. J. Chem.* 2001, 25, 381–389. n.d.
- [6] Ghebghoub F, Barkat D. Solvent Effect on the Extraction of Cobalt(II) Using Bis(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid. *Analytical Chemistry Letters* 2019;9:104–12. <https://doi.org/10.1080/22297928.2019.1578688>.
- [7] F. Ghebghoub, Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique. Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2011) n.d.
- [8] Van De Voorde I, Pinoy L, Courtijn E, Verpoort F. Influence of acetate ions and the role of the diluents on the extraction of copper (II), nickel (II), cobalt (II), magnesium (II) and iron (II, III) with different types of extractants. *Hydrometallurgy* 2005;78:92–106. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.02.008>.
- [9] Li Y, Luo X, Wang Z, Guan Q, Ni C, Zhang J, et al. A novel green synergistic extraction formulation based on D2EHPA for recovering nickel from nickel plating effluent. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2023;33:1282–95. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66182-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66182-5).

- [10] AZIZITORGHABEH A, RASHCHI F, BABAKHANI A. Stoichiometry and structural studies of Fe(III) and Zn(II) solvent extraction using D2EHPA/TBP [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 171: 197–205 n.d.
- [11] Zhang G, Chen D, Zhao W, Zhao H, Wang L, Wang W, et al. A novel D2EHPA-based synergistic extraction system for the recovery of chromium (III). *Chemical Engineering Journal* 2016;302:233–8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.063>.
- [12] Sulaiman RNR, Othman N. Solvent extraction of nickel ions from electroless nickel plating wastewater using synergistic green binary mixture of D2EHPA-octanol system. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2018;6:1814–20. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.035>.

***CHAPITRE IV***  
***EXTRACTION SELECTIVE DU CUIVRE(II), DU COBALT(II)***  
***ET DU NICKEL(II) PAR D2EHPA EN ABSENCE ET EN***  
***PRESNECE DE 1-OCTANOL***

Après avoir étudié l'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA en absence et en présence de 1-octanol, nous étudierons dans ce chapitre la sélectivité d'extraction des trois cations métalliques, du cuivre(II) avec du cobalt(II), du cuivre(II) avec du nickel(II), ainsi que du cobalt(II) avec du nickel(II) à partir d'un milieu sulfaté par D2EHPA en absence et en présence de 1-octanol dilué dans le chloroforme à température constante de 25°C.

#### IV.1. DISCUSSION DES RESULTATS

Dans l'extraction par solvant, le facteur de séparation  $\beta$  est la mesure de la sélectivité d'un métal (M) par rapport à un autre (N). Un facteur de séparation supérieur à un indique que la séparation est favorisée et peut se produire.

$$\beta_{(M/N)} = \frac{D_M}{D_N} \quad (IV.1)$$

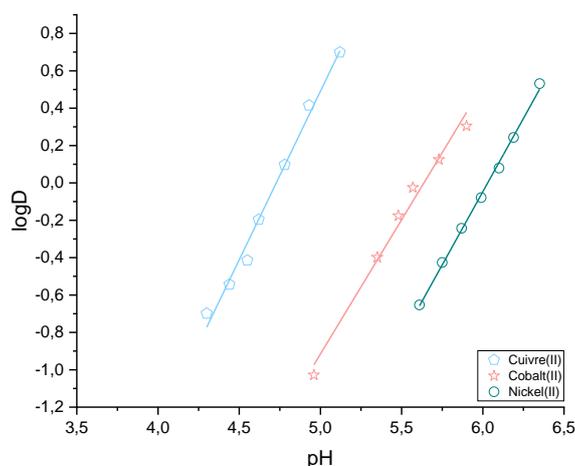
Ainsi qu'un  $pH_{0.5}^{M-N}$  qui est la différence entre les valeurs de pH correspondant à une extraction de 50 % ou bien à une valeur de  $\log D$  est égale à 0 entre un cation métallique M et un autre N.

#### IV.2 Etude théorique de l'extraction sélective du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II)

##### IV.2.1 Extraction sélective du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA

Dans un premier temps, on a consacré à l'étude de séparation du cuivre(II) par rapport au cobalt(II) et au nickel(II) dans un milieu sulfate, par 0.02 M de D2EHPA dilué dans le chloroforme

Les courbes d'extraction ( $\log D=f(pH)$ ) sont illustrés dans la figure IV-1.



**Figure IV-1 :** Extraction sélective du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA (0.02M), [Cu]=100ppm, [Co]=[Ni]=400ppm.

On constate, d'après la figure IV-I, que le cuivre(II) est plus sélectif que le cobalt(II) et nickel(II), il est extrait entre un pH de 3.5 à 5, par contre le Cobalt(II) et le Nickel(II) se fait dans l'intervalle du pH 5 à 6.5. Il a été observé aussi que, la sélectivité d'extraction du cuivre par rapport au cobalt et nickel était améliorée avec l'augmentation du pH.

Au vu des courbes d'extraction sélective du cuivre(II), du cobalt et du nickel(II), l'ordre de l'extraction de ces trois métaux est comme suit :



Même ordre trouvé par Y. BOUKRAA et al[1], lors de l'étude d'extraction liquide-liquide de Cu(II), Co(II) et Ni(II) avec salicylidèneanilineen milieu sulfaté.

Il a été observé que l'extraction du cuivre par rapport au nickel était améliorée avec l'augmentation du pH et de la concentration de D2EHPA. Pour l'extraction du cuivre, les paramètres adoptés étaient les suivants : pH de 3,5, rapport A/O de 1:1 et 20% (v/v) de D2EHPA [2].

L'évaluation de la sélectivité d'un système d'extraction par solvant repose sur le  $\Delta\text{pH}_{0.5}$  et sur le facteur de sélectivité  $\beta$ . Ces paramètres ont été calculés et représentés dans tableau IV-1 et tableau IV-2, respectivement.

**Tableau IV-1** : Les valeurs de  $\Delta\text{pH}_{0.5}$  et  $\text{pH}_{0.5}$  correspondant à différents concentration de D2EHPA, pour la séparation du Cu/Co et Cu/Ni.

[D2EHPA]	$\text{pH}_{0.5}^{\text{Cu}}$	$\text{pH}_{0.5}^{\text{Co}}$	$\text{pH}_{0.5}^{\text{Ni}}$	$\Delta\text{pH}_{0.5}^{\text{Co-Cu}}$	$\Delta\text{pH}_{0.5}^{\text{Ni-Cu}}$
<b>0.02M</b>	4.5	5.57	6.02	<b>1.07</b>	1.52
<b>0.04M</b>	4.2	5.2	5.73	1.03	<b>1.53</b>

**Tableau IV-2** : Les valeurs de coefficient de distribution D et facteur de séparation du Cu/Co et Cu/Ni à différents concentration de D2EHPA dilué dans chloroforme, à pH=5.25.

[D2EHPA]	$D_{\text{Cu}}$	$D_{\text{Co}}$	$D_{\text{Ni}}$	$\beta_{\text{Cu/Co}}$	$\beta_{\text{Cu/Ni}}$
<b>0.02M</b>	26.76	0.33	0.07	<b>81.09</b>	382.27
<b>0.04M</b>	79.2	1.17	0.19	67.69	<b>416.84</b>

En prenant en compte les courbes d'extractions du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel par D2EHPA, ainsi que, les  $\Delta\text{pH}_{0.5}$  calculé dans tableau IV-1 et les valeurs de facteur de séparation obtenues dans tableau IV-2, on a établi la concentration optimal de D2EHPA à 0.02, avec un  $\Delta\text{pH}_{0.5}$  de 1.07 et un facteur de séparation de 81.09, pour la sélectivité du Cu par rapport

au Co, ainsi que, une concentration optimal de D2EHPA à 0.04, avec un  $\Delta\text{pH}_{0,5}$  de 1.53 et un facteur de séparation de 416.84, pour la sélectivité du Cu par rapport au Ni.

En termes de résultats obtenus, on constate que :

$$\Delta\text{pH}_{0,5}^{\text{Ni-Cu}} > \Delta\text{pH}_{0,5}^{\text{Co-Cu}}$$

Et 
$$\beta_{\text{Cu/Ni}} > \beta_{\text{Cu/Co}}$$

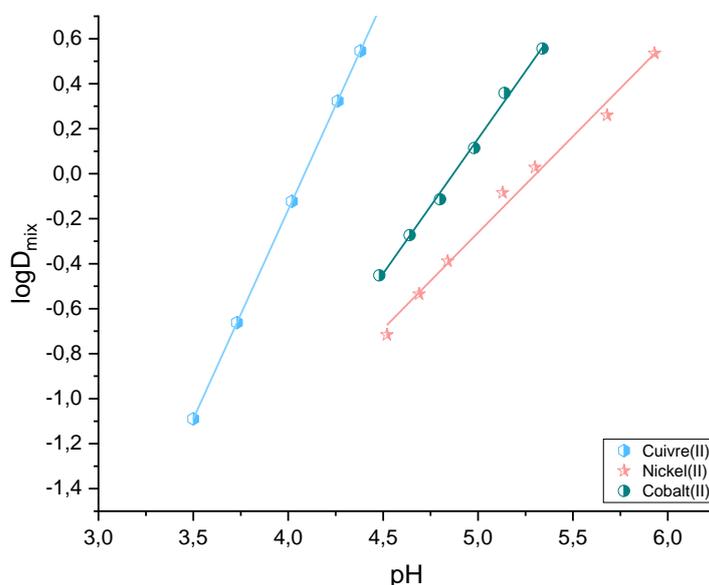
Ce qui démontre que la sélectivité est meilleure dans le cas de Cu/Ni.

L'efficacité de séparation du cuivre(II) dans le mélange synthétique des deux métaux ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) diminue lorsque la concentration de D2EHPA augmente. Une bonne extrahibilité du cuivre(II) (93%) par rapport au nickel(II) (83%) a été obtenue à 4,8 mmol.l<sup>-1</sup> de D2EHPA dans le n-heptane. Par conséquent, l'extraction du cuivre(II) est supérieure à celle du nickel(II)[3]

#### IV.2.2 Extraction sélective du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par le mélange D2EHPA/1-octanol

Dans ce contexte, la séparation du cuivre(II) par rapport au cobalt(II) et au nickel(II) dans un milieu sulfate, a été réalisée par le mélange 0.02 M de D2EHPA et 3M de 1-octanol dilué dans le chloroforme.

Les courbes d'extraction ( $\log D = f(\text{pH})$ ) par le mélange D2EHPA/1-octanol, sont illustrés dans la figure IV-2.



**Figure IV-2 :** Extraction sélective du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par le mélange [D2EHPA]= 0.02M et [1-octanol]=3M, [Cu]=100ppm, [Co]=[Ni]=400ppm.

D'après la figure IV-II, on remarque que le cuivre(II) est plus sélectif que le cobalt(II) et nickel(II), il est extrait entre un pH de 3.5 à 4.5, par contre le Co et Ni se fait dans l'intervalle du

pH 4.5 à 6. Il a été observé aussi que, la sélectivité d'extraction du cuivre par rapport au cobalt et nickel était améliorée avec l'augmentation du pH. Un écart entre les trois courbes est bien clair.

En comparaisant avec les résultats trouvés dans la partie précédente, On constate que l'ordre d'extraction de ces trois métaux dans ce cas est le suivant :



Les valeurs  $\Delta\text{pH}_{0.5}$  de la séparation du cuivre(II) par rapport au nickel(II) et au cobalt(II), ainsi que leur facteur de séparation  $\beta$  sont récapitulées dans tableau IV-3 et tableau IV-4, respectivement.

**Tableau IV-3 :** Les valeurs de  $\Delta\text{pH}_{0.5}$  et  $\text{pH}_{0.5}$  correspondant à différents concentration de 1-octanol avec  $[\text{D2EHPA}] = 0.02\text{M}$ , pour la séparation du Cu/Ni et Cu/Co.

[1-octanol]	$\text{pH}_{0.5}^{\text{Cu}}$	$\text{pH}_{0.5}^{\text{Ni}}$	$\text{pH}_{0.5}^{\text{Co}}$	$\Delta\text{pH}_{0.5}^{\text{Ni-Cu}}$	$\Delta\text{pH}_{0.5}^{\text{Co-Cu}}$
<b>0.04M</b>	4.69	5.57	5.9	0.61	1.21
<b>3M</b>	4.08	4.87	5.3	<b>0.79</b>	<b>1.22</b>

**Tableau IV-4 :** Les valeurs de coefficient de distribution D et facteur de séparation du Cu/Ni et Cu/Co à différents concentration de 1-octanol avec  $[\text{D2EHPA}] = 0.02\text{M}$ , dilué dans chloroforme, à  $\text{pH} = 5$ .

[1-octanol]	$D_{\text{Cu}}$	$D_{\text{Ni}}$	$D_{\text{Co}}$	$\beta_{\text{Cu/Ni}}$	$\beta_{\text{Cu/Co}}$
<b>0.04M</b>	8.76	0.33	0.11	25.48	76.45
<b>3M</b>	49.56	1.44	0.57	<b>34.42</b>	<b>86.95</b>

En examinant les résultats présentés dans les tableaux IV-3 et IV-4, on trouve que la séparation du Cu/Ni et du Cu/Co augmente avec l'augmentation de la concentration du 1-octanol. La séparation est meilleur dans le cas du mélange de  $[\text{D2EHPA}] = 0.02\text{M}$  et  $[\text{1-octanol}] = 3\text{M}$ , avec un  $\Delta\text{pH}_{0.5}$  de 0.79 et un facteur de séparation de 34.42, pour la sélectivité du Cu par rapport au Ni, ainsi que, les mêmes conditions pour la séparation du Cu par rapport au Co, avec un  $\Delta\text{pH}_{0.5}$  de 1.22 et un facteur de séparation de 86.95.

En ce qui concerne les résultats obtenus, on remarque que :

$$\Delta\text{pH}_{0.5}^{\text{Co-Cu}} > \Delta\text{pH}_{0.5}^{\text{Ni-Cu}}$$

Et 
$$\beta_{\text{Cu/Co}} > \beta_{\text{Cu/Ni}}$$

Ce qui démontre que la sélectivité est meilleure dans le cas de Cu/Co.

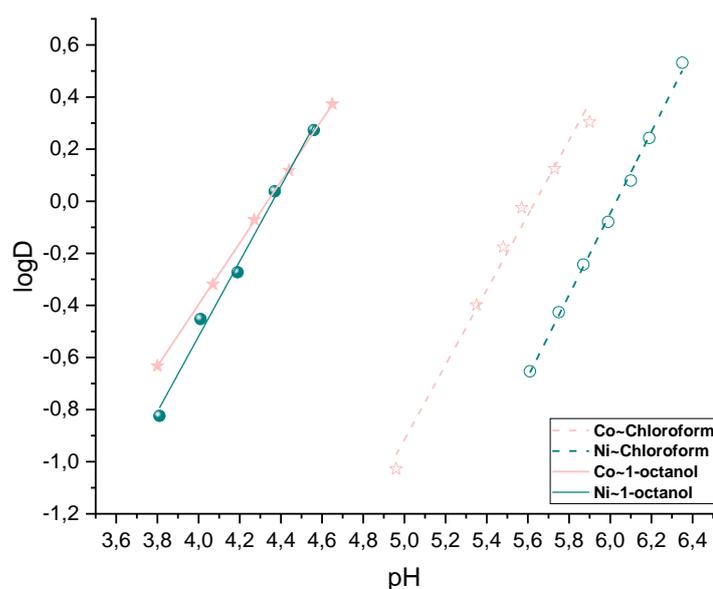
### IV.3 Etude théorique de l'extraction sélective du cobalt(II) et du nickel(II)

D'après l'étude dans la partie (IV.2.1), il a été observé que le comportement chimique du cobalt et du nickel est très similaire, ce qui pose des problèmes pour leur séparation. Toute séparation basée sur l'extraction par solvant sera difficile à moins que certaines différences de comportement chimique puissent être exploitées.

#### IV.3.1 Extraction sélective du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA

On a réalisé des études afin d'étudier l'impact du pH initial dans deux diluants différents (Chloroforme et 1-octanol) sur la séparation du cobalt et du nickel en utilisant 0,02M de D2EHPA dans un milieu sulfaté.

La figure IV-6 représente la variation des coefficients de distribution en fonction du pH à l'équilibre dans chaque diluant (chloroforme et 1-octanol).



**Figure IV-3 :** Séparation du cobalt(II) et du nickel(II) dans chloroforme et 1-octanol par D2EHPA (0.02M), [Co]=[Ni]=400ppm.

Comme le montre la figure IV-6, les valeurs de pH auxquelles l'extraction du cobalt et du nickel sont les plus élevées pour le chloroforme que pour le 1-octanol. Pour la procédure de séparation du cobalt(II) et du nickel(II), on constate que le chloroforme est plus efficace pour séparer le Co du Ni que le 1-octanol.

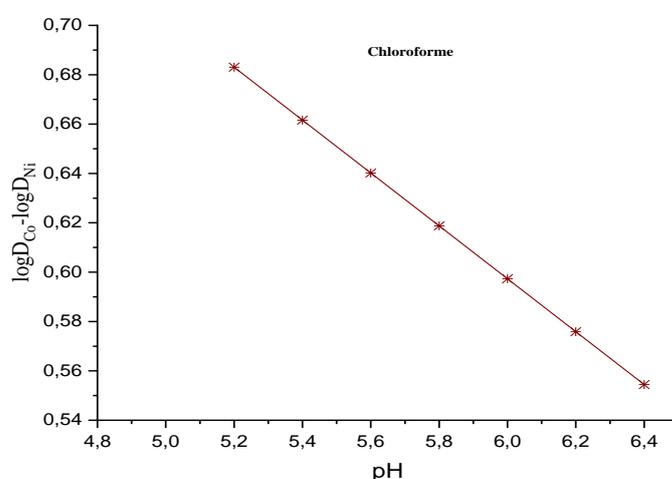
Un facteur de distribution du nickel plus faible favorise une meilleure séparation du cobalt et du nickel. Cela améliore évidemment la sélectivité de la solution [4].

Ainsi, l'extraction de cobalt(II) et du nickel(II) se produisent dans l'ordre suivant pour les deux cas :

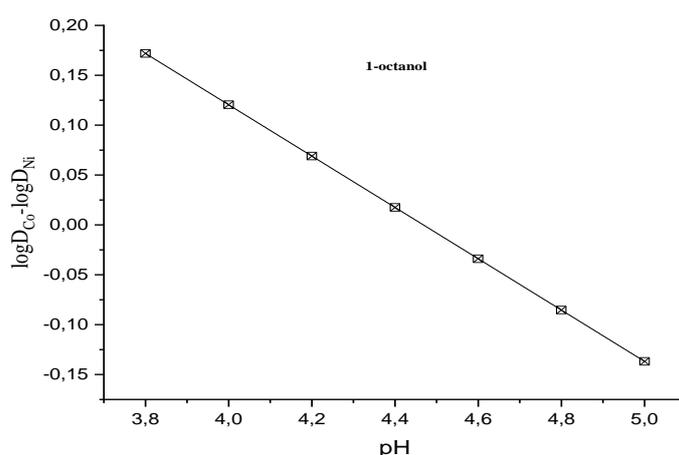
$$\text{Cobalt(II)} > \text{Nickel(II)}$$

Dans le cas de 1-octanol, on observe une co-extraction du cobalt(II) et du nickel(II). Le même phénomène a été observé par A.Slimani lors de l'extraction du nickel(II) et cobalt(II) par l'acide caprique dilué dans le chloroforme [5].

Afin de vérifier ces résultats, on a tracé les courbes de  $\log D_{\text{Co}} - \log D_{\text{Ni}}$  en fonction du pH du milieu dans le chloroforme et 1-octanol, qui sont représentées dans la figure (IV-4) et (IV-5), respectivement.



**Figure IV-4 :** Variation du  $\log D_{\text{Co}} - \log D_{\text{Ni}}$  en fonction du pH dans le chloroforme.



**Figure IV-5 :** Variation du  $\log D_{\text{Co}} - \log D_{\text{Ni}}$  en fonction du pH dans le 1-octanol.

En évaluant les valeurs  $\log D_{\text{Co}} - \log D_{\text{Ni}}$  présentées dans les figures IV-4 et IV-5, on constate que  $\log D_{\text{Co}} - \log D_{\text{Ni}}$  diminue en augmentant le pH de la solution dans les deux diluants,

mais la variation est plus grand dans le chloroforme que le 1-octanol, ce qui confirme que la séparation Co/Ni est meilleure dans le cas du chloroforme.

Un facteur de séparation maximale de 4.8 été enregistré à un pH de 5.2 dans le chloroforme.

Dans la plupart des cas, la séparation du Co/Ni se produit par une forte partition du Co(II) dans la phase organique, par contre, les ions Ni(II) restant dans la phase aqueuse [6].

#### IV.3.2 Extraction sélective du cobalt(II) et du nickel(II) par le mélange D2EHPA/1-octanol

Une méthode efficace pour une séparation réussie de Co et Ni est l'utilisation d'un système d'extraction synergique; c'est-à-dire, un mélange d'extracteurs peut effectivement améliorer la séparation de Co et Ni; cette stratégie a été employé par de nombreux chercheurs [7].

Dans cette optique, une étude a été menée sur la séparation du Co/Ni dans un milieu sulfaté en utilisant un mélange de 0.02M D2EHPA et différentes concentrations de 1-octanol, avec un pH du milieu établi à 6.

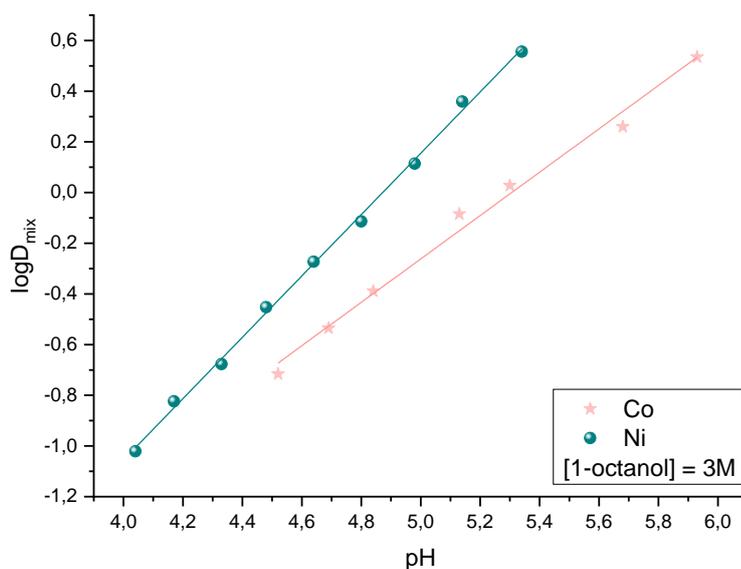
Les valeurs de coefficient de distribution des deux métaux ainsi leurs facteurs de séparation sont récapitulés dans le tableau IV-5.

**Tableau IV-5 :** Les valeurs de coefficient de distribution D et facteur de séparation du Ni/Co à différents concentration de 1-octanol avec [D2EHPA]=0.02M, dilué dans chloroforme, à pH=6.

[1-octanol]	$D_{Co}$	$D_{Ni}$	$\beta_{Ni/Co}$
0.02M	4.31	2.92	0.68
0.04M	1.36	4.15	3.05
0.1M	1.31	4.47	3.41
1M	2.38	9.8	4.11
3M	3.9	23.54	<b>6.04</b>

Les données de ce tableau montrent une augmentation de facteur de séparation avec l'augmentation de la concentration en agent synergique (1-octanol). La valeur maximale de  $\beta_{Ni/Co}$  est de 6,04 à 3M en 1-octanol.

Prenant compte de ce résultat trouvé, on a consacré à la séparation du Ni/Co par le mélange 0.02M de D2EHPA avec 3M de 1-octanol dilué dans le chloroforme, la courbe  $\log D_{mix}$  en fonction du pH a été présentée sur la figure IV.9.



**Figure IV-6 :** Séparation du cobalt(II) et du nickel(II) par le mélange : [D2EHPA]=0.02M  
et [1-octanol]= 3M, [Co]=[Ni]=400ppm.

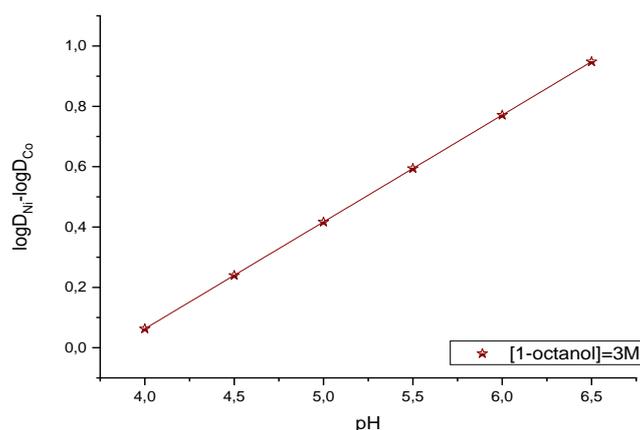
Dans la figure IV-6, il est observé que l'extraction du cobalt (II) et du nickel (II) par le mélange D2EHPA/1-octanol se fait, contrairement à celle observée précédemment, dans l'ordre décrit ci-dessous :

Nickel(II) > Cobalt(II)

Il est également observé que la séparation de Ni/Co augmente lorsque le pH du milieu augmente. Ainsi, la différence des valeurs de pH, inférieurs à 50% ( $\Delta\text{pH}^{\text{Ni-Co}}$ ), est égale à 0.6.

Un résultat similaire de  $\Delta\text{pH}_{0,5}$  a été obtenu par Zhang et al[8] lors de l'extraction synergique du nickel et du cobalt avec un mélange de D2EHPA et de 5-dodécyl-salicyl-aldoxime (LIX 860). Cependant, ils ont remarqué que le facteur de séparation était insatisfaisant à 0,24 pour un mélange de D2EHPA et de LIX 860, même si était affirmé que le cobalt et le nickel pouvaient être séparés l'un de l'autre en raison de leurs taux différents.

Pour confirmer ces résultats, on a tracé la courbe de  $\log D_{\text{Ni}} - \log D_{\text{Co}}$  en fonction du pH sur la Figure IV-7.



**Figure IV-7 :** Variation du  $\log D_{Co} - \log D_{Ni}$  en fonction du pH par le mélange D2EHPA/1-octanol.

Selon la figure IV-7, il est évident que  $\log D_{Co} - \log D_{Ni}$  augmente en augmentant le pH du milieu, ce qui confirme le résultat.

La valeur de  $\beta_{Co/Ni}$  pour l'extraction avec D2EHPA à pH = 4,00 et T = 60 C est de 13. Cette valeur est de 52 pour les mêmes conditions avec un D2EHPA : Cyanex 272 de 0,3 : 0,3, et 193 pour le même rapport molaire D2EHPA-Cyanex 302.

L'équilibre trouvé lors de séparation du cobalt (II) et du nickel(II) est le suivant :

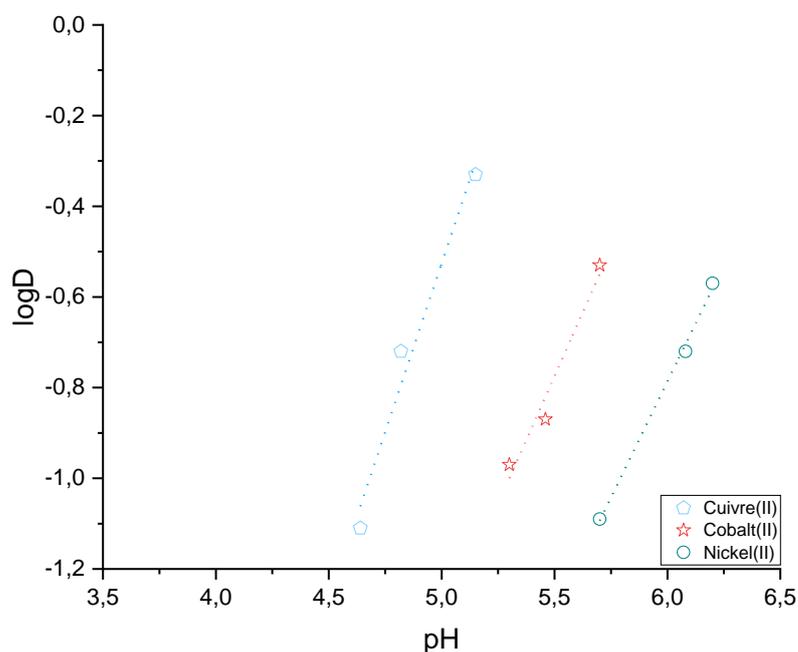


L'oxydation du cobalt(II) dans la phase organique peut être minimisée par l'ajout de molécules donneuses, telles que les extractants solvants, comme le tri-n-butylphosphate (TBP), l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO) et les acides carboxyliques. Outre la stabilisation du cobalt(II), il est possible d'obtenir différents degrés de synergie, ce qui améliore la séparation du nickel et du cobalt [9].

Un complexe plus stable est formé par le cation  $Co^{2+}$  par rapport à le cation  $Ni^{2+}$ , probablement en raison de son caractère acide moins doux que Ni(II).

#### IV.4 Etude expérimentale de l'extraction sélective du mélange cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par D2EHPA

Dans ce cas spécifique, on a procédé à l'extraction sélective d'un mélange en phase aqueuse constitué de 100 ppm de cuivre(II) et de la même concentration (400ppm) pour le cobalt(II) et le nickel(II).



**Figure IV-8 :** Extraction sélective à partir d'un mélange de cuivre(II), de cobalt(II) et de nickel(II) par D2EHPA dilué dans le chloroforme.

#### IV.4 Conclusion

Les propriétés chimiques et physiques très voisines du cobalt et du nickel rendent leur séparation difficile. Ces différences comprennent un taux d'échange d'eau du cation divalent hexahydraté plus élevé pour le cobalt que pour le nickel.

On peut conclure que le D2EHPA mélangé au 1-octanol a un effet synergique sur la co-extraction du cobalt du nickel.

## Références

- [1] Boukraa Y, Barkat D, Benabdellah T, Tayeb A, Kameche M. Liquid–liquid extraction of Cu(II), Co(II) and Ni(II) with salicylidèneaniline from sulphate media. *Physics and Chemistry of Liquids* 2006;44:693–700. <https://doi.org/10.1080/00319100600828960>.
- [2] Correa MMJ, Silvas FPC, Aliprandini P, Moraes VTD, Dreisinger D, Espinosa DCR. SEPARATION OF COPPER FROM A LEACHING SOLUTION OF PRINTED CIRCUIT BOARDS BY USING SOLVENT EXTRACTION WITH D2EHPA. *Braz J Chem Eng* 2018;35:919–30. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180353s20170144>.
- [3] Belkhouche N, Amine Didi M, Villemin D. Separation of Nickel and Copper by Solvent Extraction Using Di-2 Ethylhexylphosphoric Acid-Based Synergistic Mixture. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 2005;23:677–93. <https://doi.org/10.1081/SEI-200066290>.
- [4] Darvishi D, Haghshenas DF, Alamdari EK, Sadrnezhaad SK, Halali M. Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA. *Hydrometallurgy* 2005;77:227–38. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.02.002>.
- [5] A.Slimani, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, 2022. n.d.
- [6] Fu J, Xu W, Yu F, Wang H, Wang J. Evaluation of an unsymmetrical dialkylphosphinic acid INET-3 for cobalt and nickel extraction and separation from sulfate solutions. *Minerals Engineering* 2020;156:106499. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106499>.
- [7] Nadimi H, Haghshenas Fatmehsari D, Firoozi S. Separation of Ni and Co by D2EHPA in the Presence of Citrate Ion. *Metall Mater Trans B* 2017;48:2751–8. <https://doi.org/10.1007/s11663-017-1008-7>.
- [8] Zhang P, Yokoyama T, Suzuki TM, Inoue K. The synergistic extraction of nickel and cobalt with a mixture of di-2-ethylhexyl/ phosphoric acid and 5-dodecylsalicylaldoxime 2001.
- [9] Kislik VS. *Solvent extraction: classical and novel approaches*. 1st ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier; 2012.

## *Conclusion générale*

L'extraction par solvant a été efficacement utilisée pour récupérer et séparer une variété de métaux voire : cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II), et est maintenant cruciale pour l'hydrométallurgie et le traitement des eaux usées.

L'utilisation de D2EHPA présente plusieurs avantages, notamment sa sélectivité élevée pour certains métaux, sa facilité d'utilisation et sa capacité à fonctionner dans une large gamme de conditions de pH. Cependant, des défis subsistent, notamment la nécessité de trouver un équilibre entre l'efficacité d'extraction et la sélectivité.

Dans notre travail présenté, on a démontré que l'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) à partir d'un milieu sulfate avec D2EHPA dilué dans le chloroforme, augmente avec le l'augmentation du pH de milieu et la concentration du D2EHPA voire : 0.01M, 0.02M, 0.04M et 0.08M. Les espèces extraites dans la phase organique sont de type  $ML_2HL$ .

Pour le système synergique par le mélange D2EHPA et 1-octanol dilué dans le chloroforme, l'extraction s'exalte vers des pH inférieures, ce qui améliore l'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II). En présence de 1-octanol, l'extraction augmente avec la concentration de 1-octanol. En outre, l'interaction entre l'agent synergique et le D2EHPA améliore l'efficacité de l'extraction synergique. Les courbes d'extraction montrent les différentes espèces de complexes qui dépendent de la concentration de 1-octanol. Pour des concentrations très faibles, les complexes extraits sont  $ML_{2(org)}$ . Pour des concentrations élevées, les complexes extraits sont  $ML_{2(org)}(1-octanol)_{(org)}$  et  $ML_{2(org)}(1-octanol)_{3(org)}$ .

Un changement de structure est observé lors de changement de système : pour le cuivre(II) un changement de structure plan carré vers tétraédrique, pour le cobalt(II) un changement de structure octaédrique vers tétraédrique, par contre aucun changement n'est signalé pour le nickel(II) même structure tétraédrique.

Le 1-octanol peut détruire la structure du D2EHPA en formant de faibles liaisons hydrogène. En outre, il ne participe pas directement à la structure du complexe, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de coordination directe avec le métal, mais plutôt par l'intermédiaire du D2EHPA, qui se fixe à un métal.

Une étude sélective de ces trois métaux est aussi réalisé, on a trouvé que :

L'extraction sélective par D2EHPA dilué dans le chloroforme du cuivre(II), du cobalt et du nickel(II), l'ordre de l'extraction de ces trois métaux est comme suit :

## Conclusion générale

---

Cuivre(II) > Cobalt(II) > Nickel(II)

Par contre l'ordre d'extraction de ces trois métaux dans le mélange D2EHPA/1-octanol dilué dans le chloroforme est le suivant:

Cuivre(II) > Nickel(II) > Cobalt(II)

Pour la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) est influencé par le diluant alors que le chloroforme est plus efficace pour séparer le Co du Ni que le 1-octanol.

Dans le cas de 1-octanol, on observe une co-extraction du cobalt(II) et du nickel(II), une séparation meilleure est observé dans le système [D2EHPA]=0.02M/[1-octanol]=3M.



## Synergistic extraction of cobalt (II) and nickel (II) with a mixture of D2EHPA and 1-octanol

Tassadit Louichaoui, Djamel Barkat & Fatima Ghebghoub

To cite this article: Tassadit Louichaoui, Djamel Barkat & Fatima Ghebghoub (15 Feb 2024): Synergistic extraction of cobalt (II) and nickel (II) with a mixture of D2EHPA and 1-octanol, Chemical Engineering Communications, DOI: [10.1080/00986445.2023.2300783](https://doi.org/10.1080/00986445.2023.2300783)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00986445.2023.2300783>



Published online: 15 Feb 2024.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



## Synergistic extraction of cobalt (II) and nickel (II) with a mixture of D2EHPA and 1-octanol

Tassadit Louichaoui, Djamel Barkat, and Fatima Ghebghoub

Laboratory of Chemical Molecular and Environment, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of Biskra, Biskra, Algeria

### ABSTRACT

The solvent extraction of cobalt (II) and nickel (II) from a sulfate medium using di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) dissolved in chloroform was studied in the absence and presence of the synergic agent 1-octanol according to the following parameters: pH, concentrations of the extractant and 1-octanol. The extraction reaction of cobalt (II) and nickel (II) with the synergistic mixture was determined using slope analysis in the presence of 1-octanol. The extraction curves show several species of complexes that depend on the concentration of 1-octanol. For very weak concentrations, the extracted complexes are  $ML_{2(org)}$ . For high concentrations, the extracted complexes are  $ML_{2(org)}(1-octanol)_{(org)}$  and  $ML_{2(org)}(1-octanol)_{3(org)}$  ( $M=Co, Ni$ ). A mechanism and structure for the metal-extractant complex formed during the synergistic extraction were suggested.

### KEYWORDS

Solvent extraction; synergism; cobalt (II); nickel (II), D2EHPA; 1-octanol

### Introduction

Solvent extraction appears to be the best technique for recovering and separating divalent metals such as copper, zinc, chromium, nickel and, cobalt. Found in aqueous effluents from industries with medium solute concentrations (Othman et al. 2014; Xie et al. 2014; Zhang et al. 2017; Irannajad et al. 2020; Martins et al. 2020).

The use of phosphorus ligands, such as organophosphorus extractants, in liquid-liquid extraction has continued to grow. Organophosphorus extractants, particularly their acidic forms, have high efficiency and selectivity for rare earths, particularly strategic metals (Omelchuk et al. 2017; Nagaphani et al. 2021). Di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) is a versatile acidic organophosphorus extractant. Its use as an extractant has several advantages due to its chemical stability, low aqueous solubility, and high flexibility in the extraction of various metals (Ghebghoub et al. 2009; Correa et al. 2018; Martins et al. 2020; Nadimi and Karazmoudeh 2021).

Combining different extractants in the solvent extraction process can have a synergistic effect and improve metal ion extraction selectivity and percentages. In recent years, synergistic solvent extraction technology has been widely used in the extraction of metals (Cheng et al. 2011; Wang and Lee 2017; Lee et al. 2019; Li et al. 2022; Liu et al. 2022; Xu et al. 2022).

The majority of synergistic mixtures consist of a cationic or anionic exchanger and a solvating agent. The cationic or anionic exchanger extracts the metal by partially removing the water molecules that make up the metal's solvation layer, and the solvating agent removes some of the water molecules left behind. This increases the metal's hydrophobicity and facilitates its extraction (Shakib et al. 2021; Cheng et al. 2011). Many researchers have been investigating the cobalt and nickel extraction from various solutions using different kinds of mixture extraction systems, such as D2EHPA/LIX 860 (Andrade and Elizalde 2005; Elizalde et al. 2013), D2EHPA/TBP

(Lee et al. 2019), Cynex 272/D2EHPA, and Cynex 302/D2EHPA (Darvishi et al. 2005).

In the present investigation, a synergistic extraction of cobalt (II) and nickel (II) from a sulfate medium was performed using an acidic extractant (HL), specifically di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA), under two conditions: in the absence and presence of 1-octanol (S).

## Materials and method

### Reagents and instruments

The extractants di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA, purity 95%, Alfa Aesar) and 1-octanol (purity 99%, Honey Well) were used without further purification and diluted in chloroform. Cobalt and nickel solutions were prepared from (CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) and (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) respectively (Alfa Aesar), where ([Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.33 M). Sodium hydroxide was used to adjust the pH of the aqueous solution. UV spectra were measured using a UV-visible spectrophotometer (Lambda 25, Perkin Elmer). The pH of the solution was measured using a pH meter (Nahita, Model No. 903).

### Experimental methods

The liquid-liquid extraction experiments were carried out in a flask containing an equal volume (25 ml) of organic and aqueous solutions that were shaken with magnetic stirring for 20 min at 298 K, which was adequate to attain equilibrium. The pH of the solution was adjusted by adding a few drops of NaOH (0.2 M). Then, after the separation, the cobalt and nickel ion concentrations were determined in the aqueous phase photometrically at 511 nm and 720 nm, respectively.

## Results and discussion

### Solvent extraction of cobalt (II) and nickel (II) with D2EHPA

The stoichiometric extraction of metals was established using the slope method by analyzing the experimental value of distribution ratio D as a function of equilibrium pH and extractant

concentration at constant values of other parameters (Atefeh et al. 2016; Ghebghoub and Barkat 2019).

The distribution ratio of metals can be expressed as:

$$D = \frac{C_{(org)}}{C_{(aq)}} \quad (1)$$

Where aq and org indicate the species found in the aqueous and organic phases, respectively.

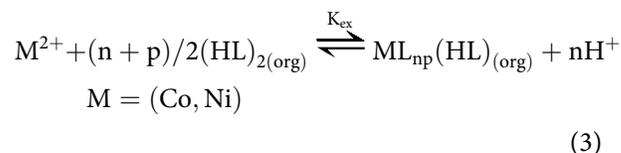
The separation factor ( $\alpha$ ) for each metal was determined as follows:

$$\alpha_{(Co/Ni)} = \frac{D_{Co}}{D_{Ni}} \quad (2)$$

Where D<sub>Co</sub> and D<sub>Ni</sub> are distribution ratios of Cobalt and Nickel, respectively.

The overall reaction in the extraction of cobalt (II) and nickel (II) with D2EHPA (HL) can be described as:

- In non-polar diluents:



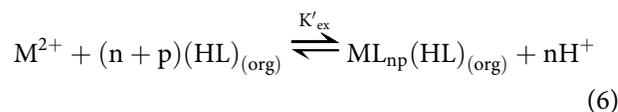
The extraction constant, K<sub>ex</sub>, is defined in Equation (4)

$$K_{ex} = \frac{[ML_n \cdot p(HL)_{(org)}][H^+]^n}{[M^{2+}][(HL)_{2(org)}]^{(n+p)/2}} \quad (4)$$

Using logarithm on both sides and incorporating Equation (1) into (4) can produce the Equation (5):

$$\text{Log}D = \text{log}K_{ex} + (n+p)/2 \text{log} [HL]_{(org)} + npH \quad (5)$$

- In polar diluents:

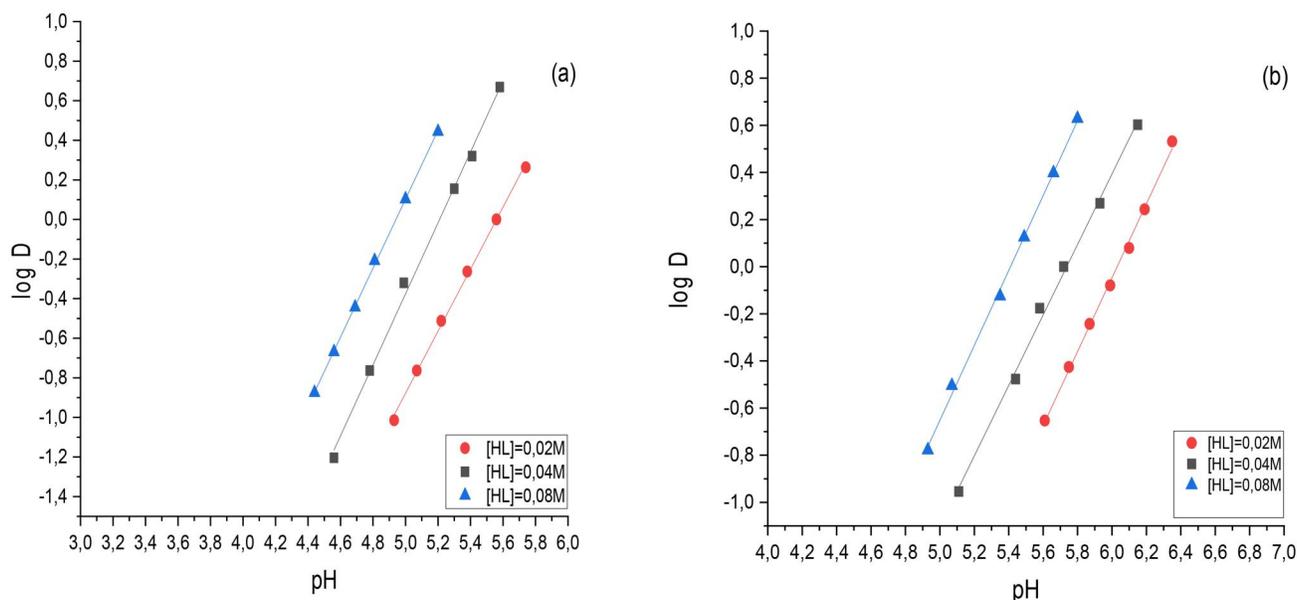


$$K'_{ex} = \frac{[ML_n \cdot p(HL)_{(org)}][H^+]^n}{[M^{2+}][(HL)_{2(org)}]^{(n+p)}} \quad (7)$$

$$\text{Log}D = \text{log}K'_{ex} + (n+p) \text{log} [HL]_{(org)} + npH \quad (8)$$

### Influence of equilibrium pH on the extraction of cobalt (II) and nickel (II)

The curves of extraction log D = f(pH) of cobalt (II) and nickel (II) from sulfate medium at 25 °C



**Figure 1.** Influence of equilibrium pH on the extraction of cobalt (II) (a) and nickel (II) (b) with D2EHPA in chloroform.  $[Co^{2+}] = [Ni^{2+}] = 400\text{ppm}$ .

**Table 1.** Separation factor at different pH values;  $[D2EHPA] = 0.02\text{M}$ ,  $[Co^{2+}] = [Ni^{2+}] = 400\text{ppm}$ , and diluent: chloroform.

pH	$D_{Ni}$	$D_{Co}$	$\alpha_{Co/Ni}$
4,8	0,02	0,06	3
5	0,05	0,13	2,6
5,2	0,13	0,27	2,08
5,4	0,31	0,56	1,81
5,6	0,76	1,16	1,53
6	4,59	4,9	1,07

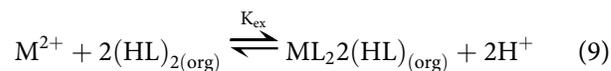
for varied doses of D2EHPA in chloroform are represented in Figure 1. It is observed that cobalt (II) and nickel (II) extractions increase with the concentration of D2EHPA. The curves obtained are straight lines of slope 2, so  $n=2$ . This indicates that two protons are exchanged between the extractant and the metallic cation.

On the other hand, the separation factor ( $\alpha$ ) is used to assess the efficiency of cobalt and nickel selectivity with  $[D2EHPA] = 0.02\text{M}$  in chloroform from sulfate medium. Table 1 shows the separation factor of Co from Ni ( $\alpha_{Co/Ni}$ ) at various pH values. In this case, a higher of  $\alpha_{Co/Ni}$  results in increased cobalt selectivity. This means that the solution extracts more cobalt while minimizing nickel extraction. Furthermore, the separation factor for D2EHPA extractions decreased with increasing equilibrium pH, resulting from cobalt co-extraction.

#### *Influence of D2EHPA concentration on the extraction of cobalt (II) and nickel (II)*

A log D study about  $\log [(HL)_{2(org)}]$  at constant pH was carried out to determine the number of D2EHPA molecules participating in the extraction of cobalt (II) and nickel (II) in chloroform. Figure 2 represents variations of log D against  $\log [(HL)_{2\text{ org}}]$ . The fact that the obtained curves are slopes 2 ( $p=2$ ) confirms that two D2EHPA dimer species are involved in the coordination of the extracted organometallic species in the organic phase that possesses stoichiometry  $CoL_2 \cdot 2HL$  and  $NiL_2 \cdot 2HL$  for cobalt (II) and nickel (II), respectively.

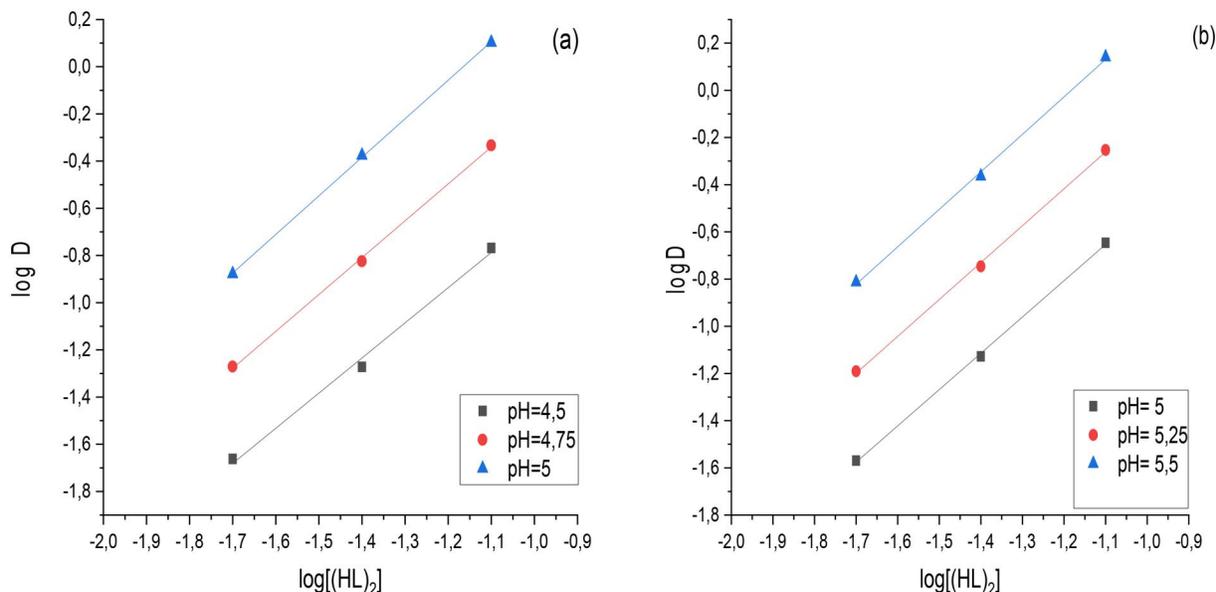
The overall equilibrium of extraction can be expressed in our experimental condition as follows:



With  $\log K_{ex}$  is extraction equilibrium constant, calculated using Equation (10)

$$\log K'_{ex} = \log D - 2\log [HL]_{2(org)} - 2pH \quad (10)$$

The electronic spectra of the organic phase of the cobalt (II) and nickel (II) complex were performed in chloroform during the cobalt (II) and nickel (II) extraction operations and the maximum spectral absorption suggests the structure of the metal complex in the organic phase.



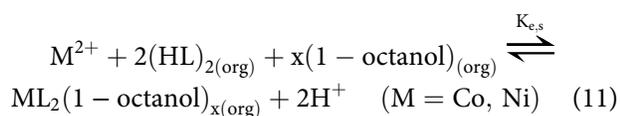
**Figure 2.** Influence of D2EHPA concentration on the extraction of cobalt (II) (a) and nickel (II) (b) with D2EHPA in chloroform.  $[Co^{2+}] = [Ni^{2+}] = 400\text{ppm}$ .

The obtained cobalt (II)-D2EHPA and nickel (II)-D2EHPA spectra are shown in Figure 3, indicating that it has a tetrahedral and octahedral geometry, respectively (Van de Voorde et al. 2005; Ghebghoub and Barkat 2019).

#### **Solvent extraction of cobalt (II) and nickel (II) with D2EHPA and 1-octanol**

In this context, a synergistic mixture of D2EHPA and 1-octanol in chloroform is used to investigate its effect on cobalt (II) and nickel (II) extraction in sulfate medium ( $I = 1\text{ M}$ ), and the same method as mentioned previously (3.1.) is used to determine the stoichiometry of the synergistic solvent extraction reaction.

The synergic extraction equilibrium may be expressed as:



The equilibrium constant of the synergistic extraction reaction (12)  $K_{e,s}$  is given by:

$$K_{e,s} = \frac{[ML_2 \cdot 2(HL)_{(org)} \cdot x(1 - \text{octanol})_{(org)}][H^+]^2}{[M^{2+}][HL]_{2(org)}^2[(1 - \text{octanol})_{(org)}]^x} \quad (12)$$

When the distribution coefficient,  $D$ , is entered into Equation (12), the following results appear:

$$D_s = \frac{K_{e,s}([HL]_{2(org)} \cdot [1 - \text{octanol}]_{x(org)})}{[H^+]^2} \quad (13)$$

Using logarithm on both sides and incorporating Equation (13) into (12) can produce the Equation (14):

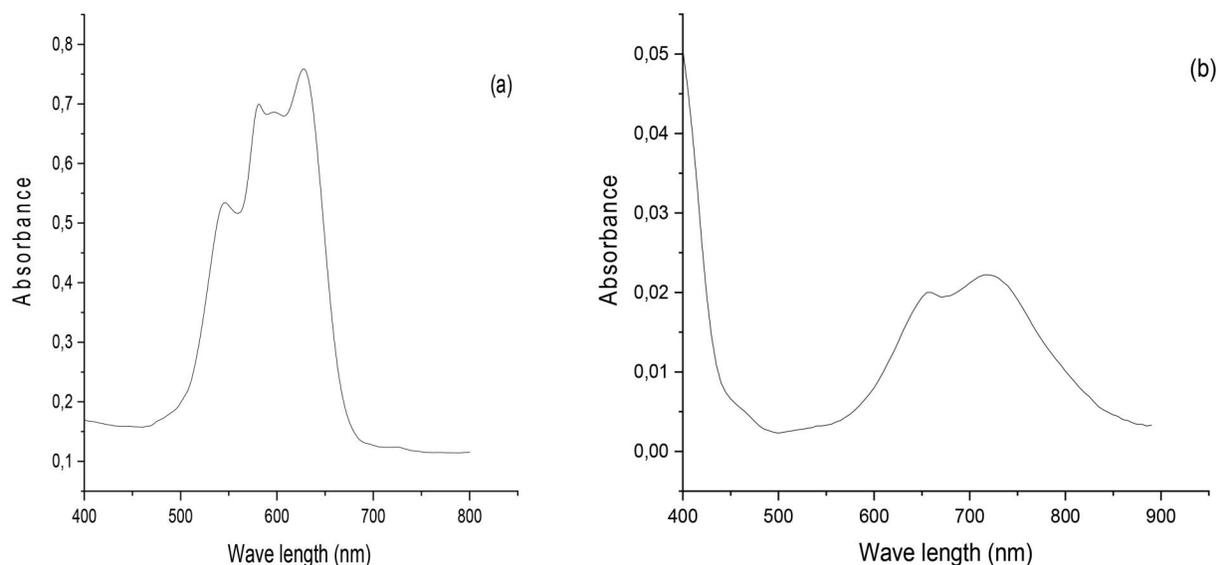
$$\begin{aligned} \text{Log}K_{e,s} &= \text{log}D - 2\text{log} [HL]_{2(org)} - x\text{log}[1 - \text{octanol}]_{(org)} \\ &\quad - 2\text{pH} \end{aligned} \quad (14)$$

#### **Influence of equilibrium pH on the synergistic extraction of cobalt (II) and nickel (II)**

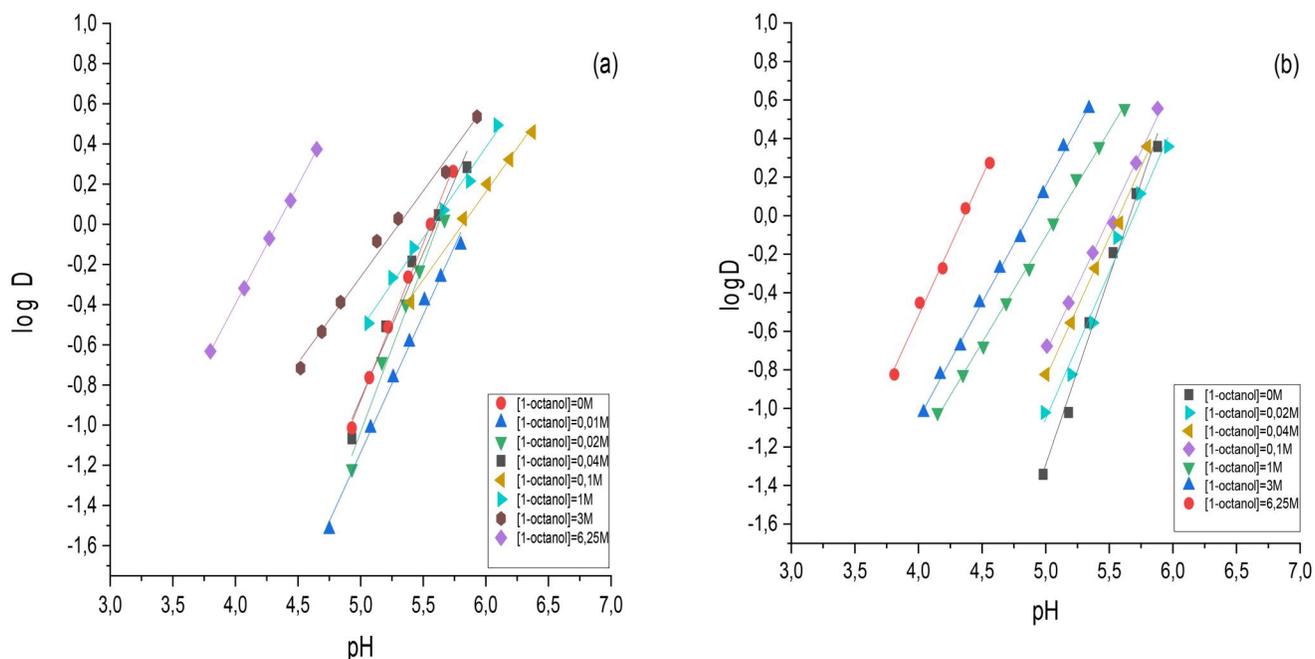
The variation of the distribution coefficients  $\text{log} D$  as a function of  $\text{pH}$  is obtained during the extraction of metals in sulfate medium ( $I = 1\text{ M}$ ) by the mixtures of D2EHPA (0.02 M) and 1-octanol in chloroform, is shown in Figure 4. The curves obtained are straight lines on slope 2, and they shift to higher  $\text{pH}$  values as the 1-octanol concentration increases.

#### **Influence of 1-octanol concentration on the synergistic extraction of cobalt (II) and nickel (II)**

A study of the variation of  $\text{log} D$  as a function of  $\text{log} [1 - \text{octanol}]_{(org)}$  to constant ( $\text{pH} = 5$ ) and  $[D2EHPA] = 0.02\text{ M}$  was performed (Figure 5). The profile of the cobalt (II) and nickel (II) curves is composed of several straight lines linked



**Figure 3.** Electronic spectra of the organic phase during extraction of cobalt (II) (a) and nickel (II) (b) with D2EHPA in chloroform.

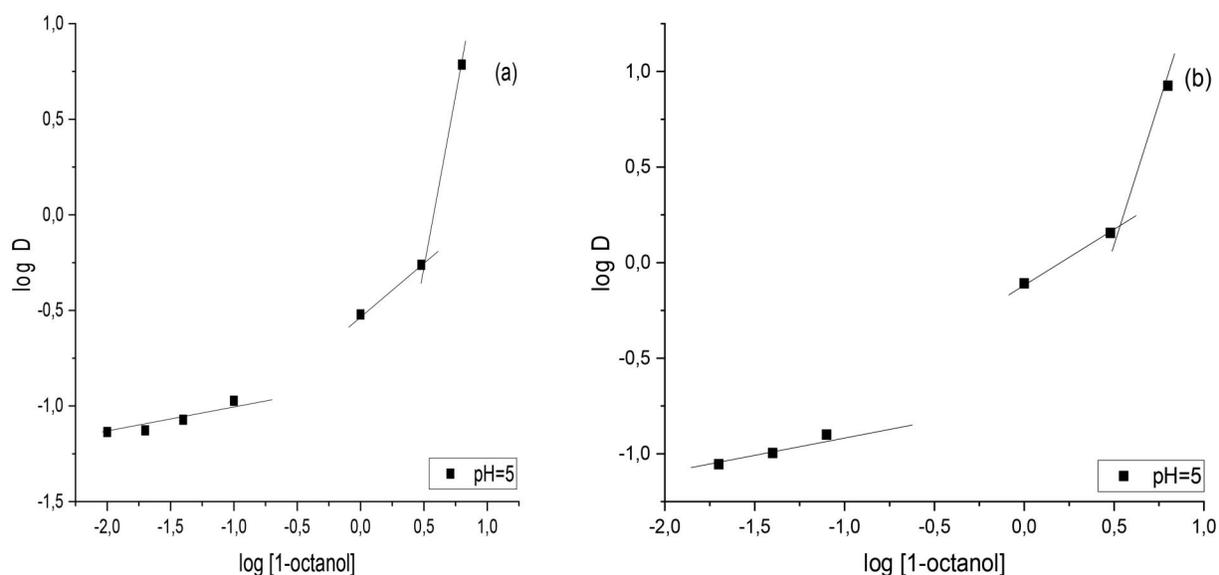


**Figure 4.** Influence of equilibrium pH on the synergistic extraction of cobalt (II) and nickel (II) with D2EHPA and 1-octanol in chloroform.  $[D2EHPA] = 0.02M$ ,  $[Co^{2+}] = [Ni^{2+}] = 400ppm$

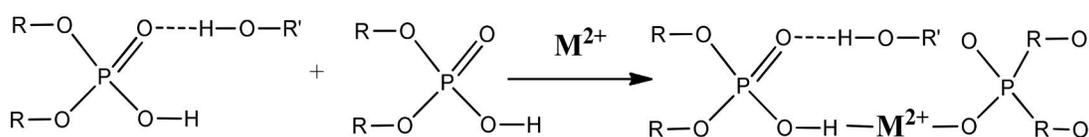
to each other, with a maximum slope of 3. The slopes of these curves determine the number of molecules of 1-octanol in the complex that are coordinated with the metal.

For very weak concentrations of 1-octanol, a zero effect of synergism for cobalt (II) and nickel (II) is provided by the interaction of D2EHPA and 1-octanol. The complex extracts are  $CoL_{2(org)}$  and  $NiL_{2(org)}$  for cobalt (II) and nickel (II), respectively.

For 1 M to 3 M concentrations of 1-octanol (slope  $\approx 1$ ), there is, therefore, a complex extraction of type  $ML_2(1-octanol)_{(org)}$ , which indicates that one molecule participates in the coordination of the metal. Eventually, 1-octanol can destroy the D2EHPA structure by forming weak hydrogen bonds (Zhang et al. 2016; Sulaiman and Othman 2018). Besides, it does not participate directly in the structure of the complex; that is,



**Figure 5.** Influence of 1-octanol concentration on the synergistic extraction of cobalt (II) (a) and nickel (b) with D2EHPA and 1-octanol in chloroform. [D2EHPA] = 0.02M, [Co<sup>2+</sup>] = [Ni<sup>2+</sup>] = 400ppm.



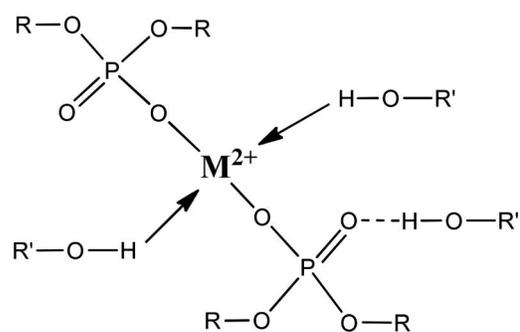
**Figure 6.** Synergetic metal extraction mechanism by the a mixture of D2EHPA and 1-octanol. (R = R' = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), (M = Co, Ni).

there is no direct coordination with the metal, but rather through D2EHPA, which binds to a metal as shown in Figure 6.

For very high concentrations of 1-octanol (slope  $\approx 3$ ), the extracted complex would be  $ML_2(1\text{-octanol})_{3(\text{org})}$ . The suggested structure of this complex is represented in Figure 7.

The constants of extraction equilibria of cobalt (II) and nickel (II) are given in Table 2. The values are relatively low and point to a solute-solvent interaction between M-D2EHPA and 1-octanol.

During cobalt extraction, a progressive change from blue to pink color is observed as the concentration of 1-octanol increases, indicating a shift from the equilibrium of the tetrahedral to the octahedral structure, as shown in Figure 8a. This explains why the interaction between



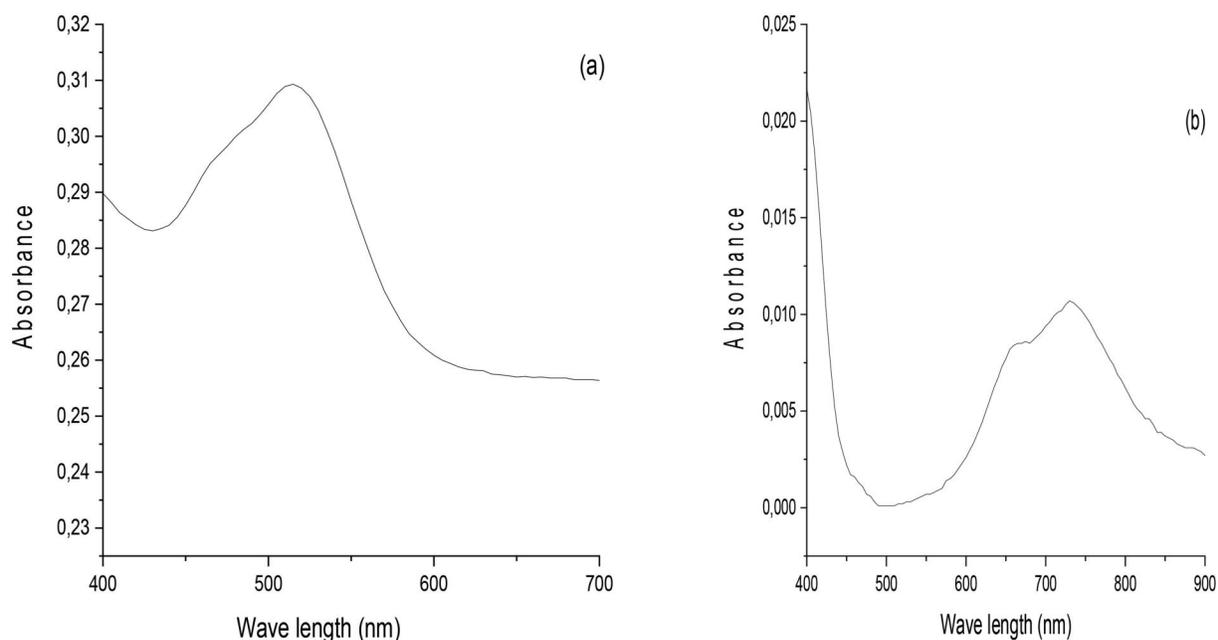
**Figure 7.** Structure of a metal ion complex in the synergistic extraction by D2EHPA and 1-octanol; where (R = R' = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>).

D2EHPA and 1-octanol provides the monomers that give the octahedral structures (Van de Voorde et al. 2005; Ghebghoub and Barkat 2019).

No difference was observed in the spectra of the Ni (II)-D2EHPA complex, suggesting an

**Table 2.** Metal extraction process with D2EHPA and 1-octanol.

Equilibria	Cobalt (II)	Nickel (II)
$M^{2+} + 2 (HL)_{2(\text{org})} \rightleftharpoons ML_{2(\text{org})} + 2H^+$	-7.54	-7.46
$M^{2+} + 2 (HL)_{2(\text{org})} + 1\text{-octanol} \rightleftharpoons ML_2(1\text{-octanol})_{(\text{org})} + 2H^+$	-7.38	-7.06
$M^{2+} + 2 (HL)_{2(\text{org})} + 3(1\text{-octanol}) \rightleftharpoons ML_2(1\text{-octanol})_{3(\text{org})} + 2H^+$	-8.26	-7.97



**Figure 8.** Electronic spectra of the organic phase during extraction of cobalt (II) (a) and nickel (II) (b) with D2EHPA and 1-octanol in chloroform.

octahedral structure at the ion for both the absence and presence of 1-octanol (Figure 8b) (Van de Voorde et al. 2005).

## Conclusion

The solvent extraction of cobalt (II) and nickel (II) from a sulfate medium using di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) dissolved in chloroform was studied:

- In the absence of 1-octanol, the extraction increased with the concentration of D2EHPA.
- In the presence of 1-octanol, the extraction increased with the concentration of 1-octanol. Furthermore, the interaction between the synergistic agent and D2EHPA improves the efficiency of synergistic extraction. It can be concluded that 1-octanol participates in the destruction of the dimer structure of D2EHPA as a modifier.

The extraction curves show the several species of complexes that depend on the concentration of 1-octanol. For very weak concentrations, the extracted complexes are  $ML_{2(org)}$ . For high concentrations, the extracted complexes are  $ML_{2(org)}(1-octanol)_{(org)}$  and  $ML_{2(org)}(1-octanol)_{3(org)}$  ( $M = Co, Ni$ ).

The spectra of the Cobalt(II)-D2EHPA complex's coordination geometry changed from tetrahedral in chloroform to octahedral in 1-octanol due to axial coordination of the 1-octanol molecules and for the Ni(II)-D2EHPA complex showed no difference, indicating that both cases have an octahedral configuration.

## Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

## References

- Andrade F, Elizalde MP. 2005. Synergistic extraction of Ni(II) by mixtures of LIX 860 and bis(2-Ethylhexyl) phosphoric acid. *Solvent Extr Ion Exch.* 23(1):85–99. doi: [10.1081/SEI-200044383](https://doi.org/10.1081/SEI-200044383).
- Atefeh A, Fereshteh R, Ataollah B. 2016. Stoichiometry and structural studies of Fe(III) and Zn(II) solvent extraction using D2EHPA/TBP. *Sep Purif Technol.* 171:197–205.
- Cheng CY, Barnard KR, Zhang W, Robinson DJ. 2011. Synergistic solvent extraction of nickel and cobalt: a review of recent developments *Solv. Extr. Ion Exch.* 29(5-6):719–754. doi:[10.1080/07366299.2011.595636](https://doi.org/10.1080/07366299.2011.595636).
- Correa MMJ, Silvas FPC, Aliprandini P, de Moraes VT, Dreis- Inger D, Espinosa DCR. 2018. Separation of copper from a leaching solution of Printed circuit boards by using solvent extraction with D2EHPA. *Braz J Chem*

- Eng. 35(3):919–930. doi:10.1590/0104-6632.20180353s20170144.
- Darvishi D, Haghshenas DF, Alamdari EK, Sadrnezhaad SK, Halali M. 2005. Synergistic effect of cyanex 272 and cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA[J]. *Hydrometallurgy*. 77(3-4):227–238. doi:10.1016/j.hydromet.2005.02.002.
- Elizalde M, Ocio A, Andrade F, Menoyo B. 2013. Synergistic extraction of cobalt(II) by mixtures of bis(2-Ethylhexyl)phosphoric acid and LIX 860. *Solvent Extr Ion Exch.* 31(3):269–280. doi:10.1080/07366299.2012.757094.
- Gheghoub F, Barkat D. 2009. The effect of diluents on extraction of copper(II) with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *J Coord Chem.* 62(9):1449–1456. doi:10.1080/00958970802588265.
- Gheghoub F, Barkat D. 2019. Solvent effect on the extraction of cobalt(II) using bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Analytical Chemistry Letters.* 9(1):104–112. doi:10.1080/22297928.2019.1578688.
- Irannajad M, Haghghi HK, Nasirpour Z. 2020. New solvent extraction process of nickel and copper by D2EHPA in the presence of carboxylates. *Trans Indian Inst Met.* 73(4):1053–1063. doi:10.1007/s12666-020-01940-w.
- Lee LY, Morad N, Ismail N, Rafatullah M. 2019. Synergistic extraction of Cd, Cu and Ni with D2EHPA/TBP: screening of factors by fractional factorial design. *IJCEA.* 10(4): 114–120. doi:10.18178/ijcea.2019.10.4.752.
- Li Y, Wang Y, Kuang S, Liao W. 2022. Separation of rare earths in chloride media by synergistic solvent extraction with mixture of HEHAMP and CA12 and stripping with HCl. *Hydrometallurgy.* 213:105912. doi:10.1016/j.hydromet.2022.105912.
- Liu M, Chen J, Zou D, Yan Y, Li D. 2022. A novel synergistic extraction system for the recovery of scandium (III) from sulfuric acid medium with mixed Cyanex923 and N1923. *Purif. Technol.* 283:120223. doi:10.1016/j.seppur.2021.120223.
- Martins JM, Guimarães AS, Dutra AJB, Mansur MB. 2020. Hydrometallurgical separation of zinc and copper from waste brass ashes using solvent extraction with D2EHPA. *J. Mater. Res. Technol.* 9(2)pp. :2319–2330. doi:10.1016/j.jmrt.2019.12.063.
- Nadimi H, Karazmoudeh NJ. 2021. Selective separation and purification of Mn from Co and Ni in waste mobile phone lithium-ion batteries using D2EHPA via solvent extraction method. *J Sustain Metall.* 7(2):653–663. doi:10.1007/s40831-021-00371-1.
- Nagaphani KB, Zheng L, Bram V, Koen B. 2021. Structural effects of neutral organophosphorus extractants on solvent extraction of rare-earth elements from aqueous and non-aqueous nitrate solutions. *Sep Purif Technol.* 255: 117711.
- Omelchuk K, Szczepański P, Shrotre A, Haddad M, Chagnes A. 2017. Effects of structural changes of new organophosphorus cationic exchangers on a solvent extraction of cobalt, nickel and manganese from acidic chloride media. *RSC Adv.* 7(10):5660–5668. doi:10.1039/C6RA21695A.
- Othman N, Noah NFM, Sulaiman RNR, Abdullah NA, Bachok SK. 2014. Liquid- liquid extraction of palladium from simulated liquid waste using phosphinic acid as a carrier. *Jurnal Teknologi.* 68(5):41–45.
- Shakib B, Torkaman R, Torab-Mostaedi M, Asadollahzadeh M. 2021. Enhancing the vanadium extraction performance using synergistic mixtures of D2EHPA and TBP in RDC column with the perforated structure; case study: evaluation probability density functions. *Chem. Eng. Process. – Process Intens.* 166:108503.
- Sulaiman RNR, Othman N. 2018. Solvent extraction of nickel ions from electroless nickel plating wastewater using synergistic green binary mixture of D2EHPA-octanol system. *J. Environ. Chem. Eng.* 6(2):1814–1820. doi:10.1016/j.jece.2018.02.035.
- Van de Voorde I, Pinoy L, Courtijn E, Verpoort F. 2005. Influence of acetate ions and the role of the diluents on the extraction of copper (II), nickel (II), cobalt (II), magnesium (II) and iron (II, III) with different types of extractants. *Hydrometallurgy.* 78(1-2):92–106. doi:10.1016/j.hydromet.2005.02.008.
- Wang LY, Lee MS. 2017. Recovery of Co(II) and Ni(II) from chloride leach solution of nickel laterite ore by solvent extraction with a mixture of Cyanex 301 and TBP. *J Mol Liq.* 240:345–350. doi:10.1016/j.molliq.2017.05.103.
- Xie F, Zhang TA, Dreisinger D, Doyle F. 2014. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner Eng.* 56:10–28. doi:10.1016/j.mineng.2013.10.021.
- Xu Z, Zhou T, Zou Q, Wang Y, Yang F, Wang S, Wang C, Jin X. 2022. Mextral® 6103H/naphthenic acid/TOPO synergistic extraction system for recovery of nickel and cobalt from nickel laterite. *Miner. Eng.* 180:107476. doi:10.1016/j.mineng.2022.107476.
- Zhang G, Chen D, Zhao W, Zhao H, Wang L, Wang W, Qi T. 2016. A novel D2EHPA based synergistic extraction system for the recovery of chromium (III). *Chem. Eng. J.* 302:233–238. doi:10.1016/j.cej.2016.05.063.
- Zhang Y, Jin B, Ma B, Feng X. 2017. Separation of indium from lead smelting hazardous dust via leaching and solvent extraction. *J. Environ. Chem. Eng.* 5(3):2182–2188. doi:10.1016/j.jece.2017.04.034.