

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



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

**Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés**

Option : Génie Chimique

***Extraction du Nickel(II) par L'acide di-
(2-ethylhexyl)***

**Présenté par :
LAIADI Azeddine
Devant le jury composé de :**

Président : M^{me} ALMI Sana

Examineur : M^{me} REHALI Hanane

Encadreur : M^{me} GHEBGHOUB Fatima

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

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

Que Dieu les garde toujours auprès de moi.

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

A mes très chères frères et sœurs

Ma famille

Mes amis et a toute mes connaissances

A tous mes collègues de l'Université de Biskra

Tous Sociétaires de département chimie industrielle.



AZEDDINE

Remerciement

D'abord nous remercions DIEU de nous avoir venu en aide pour que nous puissions aboutir à la réussite.

Tous le respect et les mots de remercies à notre encadreuse M^{eme} GHEBGHOUB Fatima, pour ses aides, ses conseils directifs, et son suivi durant la réalisation de cette étude.

Nous remercier vivement M^{eme} ALMI Sanna la présidente de jury Et l'examinatrice M^{eme} REHALI Hanane qui ont biens accepté de juger notre travail.

Nous remercions aussi tous les responsables les personnels de notre département de chimie industrielle, tous les participé à notre formation. Enfin nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis et collègues, et tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Merci

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I-1 : Répartition d'un soluté entre deux phases

08

CHAPITRE II

Figure II-1 : Formule semi-développée du M2EHPA. Cependant, les impuretés les plus importantes sont le M2EHPA et l'alcool.

23

Figure II-2 : Figure II 2: pH-mètre model NAHITA NO -903.

24

Figure II 3 : spectrophotomètre PRIM SECOMAM RS 232.

25

Figure II-4 : Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique : D2EHPA dans le dichlorométhane

29

Figure II-5 : Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique : D2EHPA dans le 1-octanol

30

Figure II-6 Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D Phase organique: D2EHPA dans le dichlorométhane

31

Figure II-7: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D Phase organique: D2EHPA dans le 1-octanol

33

Figure II-8: Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans différents solvants; [D2EHPA]=0.02 M.

35

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I-1 : donne une vue schématique des différentes applications dans les industries mentionnées ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique	04
---	-----------

Tableau I-2 : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide	17
--	-----------

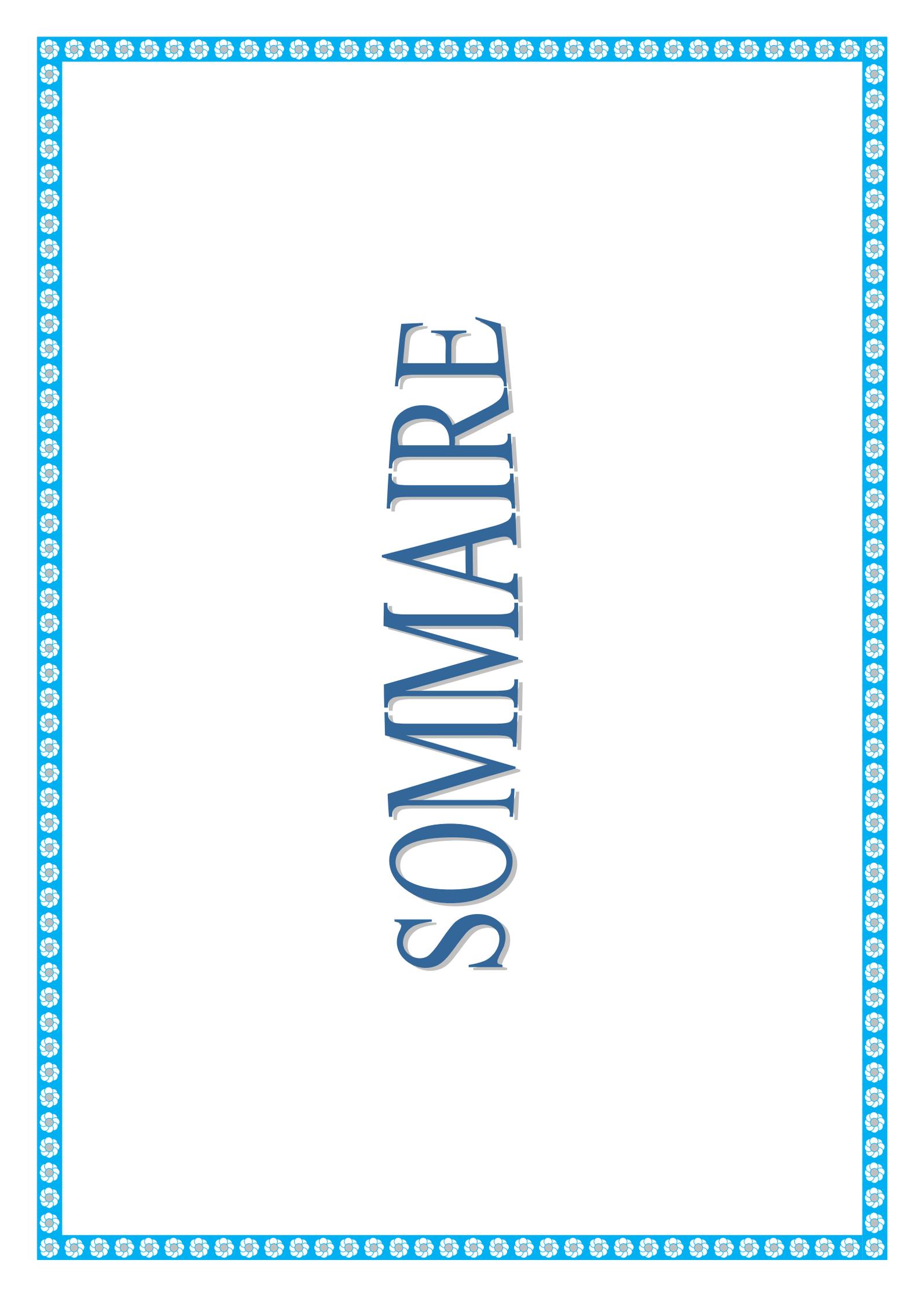
CHAPITRE II

Tableau II-1 : Etats d'oxydation les plus courants du nickel R est un groupement alkyl.	20
--	-----------

Tableau II-2: les propriétés thermiques et physiques du nickel	22
---	-----------

Tableau II-3 : Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.	22
---	-----------

Tableau II-3 : Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du nickel(II) par D2EHPA dans les différents diluants.	36
---	-----------



SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
------------------------------	----

<p style="text-align: center;">CHAPITRE I GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX</p>

I-1-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX	02
I-1-1-Introduction.....	02
I-1-2-Détermination de l'équilibre liquide- liquide	02
I-1-3-Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide.....	03
I-1-4-Problèmes avec les extractions liquide-liquide.....	05
I-1-4-1- Comportement non-idéal	05
I.1.5. Avantages et Inconvénients de l'extraction liquide-liquide.....	05
I.1.5.1. Avantages	05
I.1.5.2. Inconvénients.....	05
I.1.6. Principe de base de l'extraction liquide – liquide.....	06
I.1.7. PARAMETRES DE L'EXTRACTION	08
I.1.7.1. Constante de partage.....	08
I.1.8. Dimérisation de la molécule extractante en phase organique.....	09
I.2.1.Efficacité d'une extraction.....	10
I.2.2.Facteur de séparation	10
I.2.3. Classification des différents systèmes d'extraction.....	10

SOMMAIRE

I.2.3.1. Distribution par simple partage	11
I.2.3.2. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)	11
I-2-3-3-Distribution impliquant une solvation en phase organique	12
I-2-3-4 -Distribution par formation de paires.....	13
I-3-Phénomène de synergie et antagonisme.....	14
I.3.1.Définition.....	14
I.3.2. Systèmes synergiques	15
I.4. Les diluants et leur rôle.....	16

CHAPITRE II

EFFET DU DILUANT SUR LE COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE DE D2EHPA EN PHASE LIQUIDE-LIQUIDE

II-1- II.1. CARACTERISTIQUES DU NICKEL.....	19
II-1-1-LE NICKEL.....	19
II-1-2- DESCRIPTION.....	19
II-1-3-Propriétés physiques et chimiques.....	21
II-2-CARACTERISTIQUESDEL'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE ...	22
II-2-1-Propriétés physiques et chimiques.....	22
II-3-PARTIE EXPERIMENTALE.....	24
II-3-1-Produits.....	24
II-3-2-Techniques et appareillages.....	24
II-3-3-Procédure analytique de l'extraction.....	25

SOMMAIRE

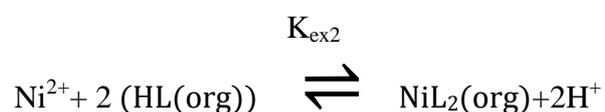
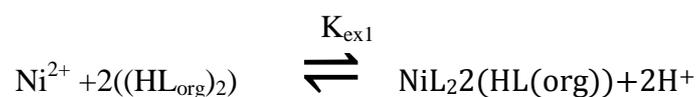
II-4-DISCUSSION DES RESULTATS.....	26
II-4-1-Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du nickel(II).....	26
II-4-1-1-Effet du Ph.....	28
II-4-1-2-Effet de la concentration de l'extractant.....	30
II-4-2-Effet du diluant sur l'extraction du nickel(II) par D2EHPA.....	35
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	37
REFERENCES BILIOGRAPHIQUES.....	38

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) dans différents solvants polaires et non polaires à 25°C.

Les complexes organométalliques extraits du nickel(II) dans la phase organique sont de type $\text{NiL}_2\text{2HL}$ et NiL_2 dans les solvants non polaires et polaires respectivement.

Les équilibres de l'extraction du nickel(II) peuvent être décrits comme suit:



Suivant la nature du diluant, l'extraction du nickel(II) par D2EHPA a diminué dans l'ordre:

1-octanol > dichlorométhane.

Motsclés : Extraction liquide-liquide, Acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique, Nickel(II),

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique.

Dans l'industrie, elle concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc.

Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, elle a fait l'objet de plusieurs études et améliorations portant sur la récupération et la purification de molécules chimiques ou de biomolécules. L'extraction liquide-liquide permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, la récupération et la concentration d'éléments métalliques.

L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique(D2EHPA) est un acide phosphorique commercialement utilisé. Il a été employé couramment dans l'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification des effluents liquides contenant les divers métaux.

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

Dans ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique.

Le but consiste à déterminer les principaux paramètres d'extraction de ces métaux.

Le travail réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale se divise en deux chapitres dont le premier concerne les généralités l'extraction liquide-liquide des métaux. Le second chapitre Étude de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA .

CHAPITRE I

GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX

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

I.1.1. INTRODUCTION :

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux phases pratiquement non miscibles [1].

Cette technique de séparation est connue depuis longtemps déjà. Au début de ce siècle, les chimistes connaissaient quelques complexes de métaux non chargés tels que HgCl_2 qui pouvaient être extraits et qui suivaient la loi de distribution de Nernst.

Un seul cas d'extraction d'un complexe formé d'une association d'ions était connu depuis 1842 : "l'extraction du nitrate d'uranyle par le diéthyl-éther". La nouveauté depuis ces dernières années est que cette technique n'existe plus en tant que méthode isolée mais intervient de plus en plus en amont de différentes techniques d'analyses [2].

Actuellement, elle connaît un nouvel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie, consécutif à la hausse des coûts des matières premières et au souci permanent de la protection de l'environnement

I.1.2. Détermination de l'équilibre liquide-liquide :

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

- D'une solution aqueuse (solution d'alimentation ou solution d'extraction) contenant des ions, qui selon la nature et la composition de la solution, existent sous la forme d'ions libres ou d'ions complexés .
- D'une phase organique (solution extractante) immiscible à l'eau, composée de l'extractant mis en solution dans un diluant [3].

En général, ce procédé de séparation est utilisé dans les cas suivants [4].

- La séparation de composés à fortes différences de solubilité.
- La séparation des composés à températures d'ébullition voisines.
- La séparation d'azéotropes eau-acides minéraux.
- La séparation de composés thermosensibles sensibles ou instables.
- La concentration et la purification de solutions diluées.
- La séparation d'éléments de propriétés chimiques voisines.

➤ L'obtention de produits de haute pureté.

Pour réaliser cette extraction liquide-liquide deux opérations distinctes doivent être effectuées :

1. Le mélange intime de deux phases par brassage (agitation).
2. La séparation des deux phases par décantation.

La durée de l'agitation est régie par la cinétique de transfert du soluté pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscibles [5].

I.1.3. Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide :

L'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc [1].

Le Tableau (I.1) donne une vue schématique des différentes applications dans les industries mentionnées ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique [1,4] :

Applications et Etat d'Activités de L'Extraction Liquide-Liquide						
Industrie	Pétrochimique	Chimique	Alimentaire et Pharmaceutique	Métallurgique	Nucléaire	Environnementale
Applications	* Production d'aromatiques * Purification du Pétrole * Alkylation	* Synthèse de polymères Fibres, Pesticides, Herbicides...	* Récupération des antibiotiques et Vitamines * Purification des produits génétiques	* Récupération et purification des métaux	* Traitement des Déchets	* Traitement des eaux polluées * Récupération et recyclage de sous produits.
Activités	Optimisation de Procédés	Optimisation et développement du procédé	Optimisation et développement du procédé	Recherche de solvants plus efficaces	Développement de procédés	Optimisation et développement du procédé

I.1.4. Problèmes avec les extractions liquide-liquide:

I.1.4.1. Comportement non-idéal [6]:

- ❖ Dissolution d'une phase dans l'autre.
- ❖ Saturation d'un soluté dans une phase.
- ❖ Réaction d'un soluté avec une phase.
- ❖ Modification des conditions physico-chimiques (ex. pH).

Donc,

- ❖ On doit utiliser de faibles concentrations.
- ❖ On doit maintenir des conditions idéales de pH, etc.

I.1.5. Avantages et Inconvénients de l'extraction liquide-liquide:

I.1.5.1. Avantages [7]:

L'extraction liquide-liquide demeure la technique de purification la plus employée au laboratoire et cela pour ses divers avantages qu'elle présente par rapport à d'autres opérations, citons quelques principaux avantages :

- ✓ Facilité de mise en œuvre
- ✓ Rapidité
- ✓ Moindre coût
- ✓ Application à de grandes quantités ou même à des traces.

I.1.5.2. Inconvénients [8]:

- ☒ Nécessité de grands volumes de solvants.
- ☒ Difficile à automatiser.

I.1.6. Principe de base de l'extraction liquide - liquide :

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

Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact.

L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules, d'agents complexant dont les groupement hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front inter facial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides.

L'extraction liquide –liquide est fondée sur la distribution de soluté métallique M entre les deux phases aqueuse et organique immiscibles.

Durant ce transport, le potentiel chimique du soluté en phase organique s'accroît tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

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

On peut donc écrire :

$$\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(org)} \quad (1)$$

Les indices (aqueuse) et (organique) désignent respectivement les phases aqueuse et organique.

Par définition :

$$\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(aqu)}^0 + RT \ln a_{M(aqu)} \quad (2)$$

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

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

A l'équilibre d'extraction on a :

$$\mu_{M(aqu)} = \mu_{M(org)} \Leftrightarrow \frac{a_{M(org)}}{a_{M(aqu)}} = e^{+\Delta\mu^0/RT} = P_M \quad (4)$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits $8,314 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$;

T : Température absolue (Kelvin) ;

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

La loi (1), dite loi de distribution implique qu'à température et pression constante, le rapport

$\frac{a_{M(\text{org})}}{a_{M(\text{aqu})}}$ soit constant à l'équilibre :

$$\frac{a_{M(\text{org})}}{a_{M(\text{aqu})}} = P_M \quad (5)$$

P_M : est la constante de distribution.

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

$$a_M = f_M \cdot C_M \quad (6)$$

f_M : est le coefficient d'activité.

On aura :

$$P_M = \frac{f_{M(\text{org})} \times C_{M(\text{org})}}{f_{M(\text{aqu})} \times C_{M(\text{aqu})}} = e^{+\Delta\mu^0/RT} \quad (7)$$

La détermination de la constante de distribution P_M pourra être réalisée si l'on connaît les coefficients d'activité calculés par la loi de Dubay-Huckel. Mais si on travaille avec des solutions très diluées alors $f_M \rightarrow 1$ et on aura [9]:

$$P_M = \frac{C_{M(\text{org})}}{C_{M(\text{aqu})}} \quad (8)$$

I.1.7. PARAMETRES DE L'EXTRACTION:

I.1.7.1. Constante de partage :

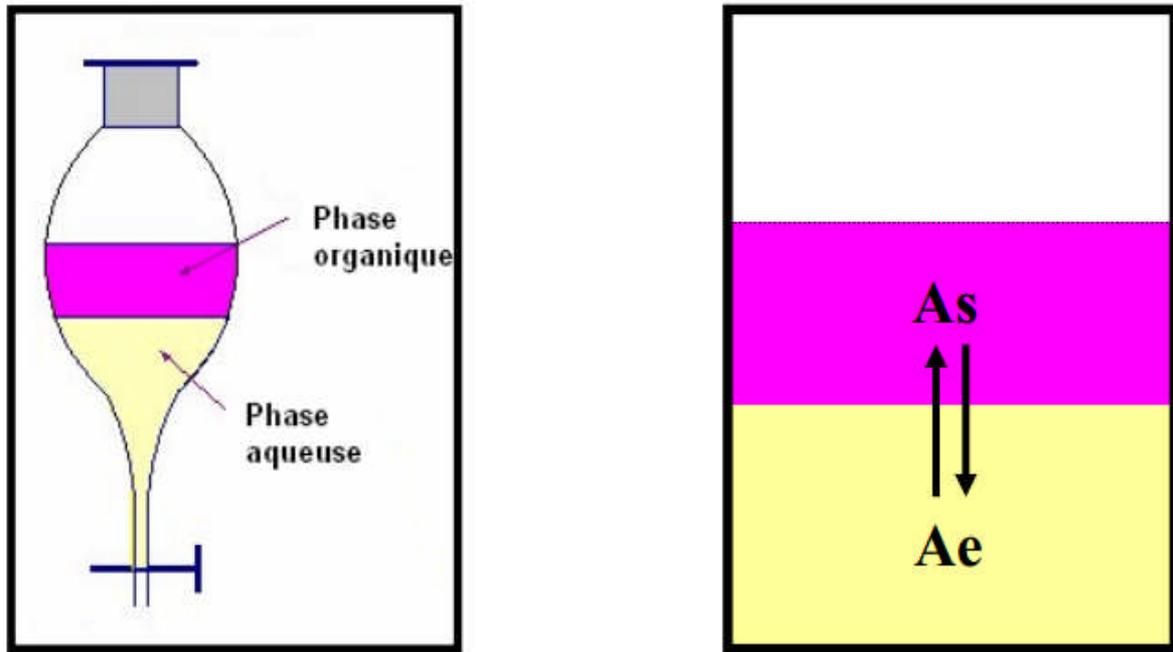


Figure (I.1): Répartition d'un soluté entre deux phases

L'équilibre établi entre deux liquides non miscibles contenant un même soluté A, le cas fréquent est celui où l'un des solvants est l'eau et l'autre un liquide organique, est traduit par la réaction suivante [10]:



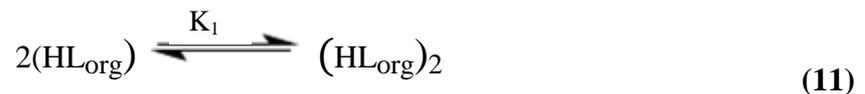
En désignant par $[A]_s$ et $[A]_e$ les concentrations du constituant A dans la phase organique et aqueuse respectivement, la loi d'action de masse permet d'exprimer la constante d'équilibre (K) de la réaction mentionnée lorsque l'équilibre est atteint :

$$K = \frac{[A]_s}{[A]_e} \quad (10)$$

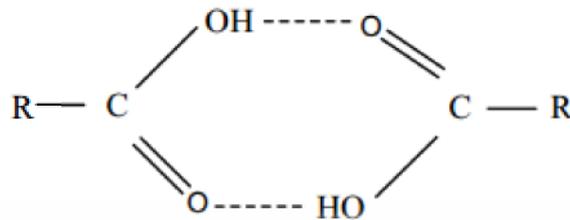
Lorsque les solutions dans chacune des deux phases sont diluées en A on peut introduire les potentiels chimiques et exprimer l'enthalpie de transfert du constituant A de la phase aqueuse vers la phase organique [11] :

I.1.8. Dimérisation de la molécule extractante en phase organique :

Certaines molécules peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre:[12]



Les acides carboxyliques (RCO_2H) comme exemple, peuvent subir une dimérisation par formation de liaisons hydrogène.



Structure dimérique du RCO_2H

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

$$K_1 = \frac{[(\text{HL}(\text{org}))_2]}{[\text{HL}_2(\text{org})]}$$

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

$$d = \frac{[\text{HL}(\text{org})]_{\text{monomère}} + [\text{HL}(\text{org})]_{\text{dimère}}}{[\text{HL}]} \quad \text{Ou} \quad d = \frac{[\text{HL}(\text{org})] + 2[\text{HL}_2(\text{org})]}{[\text{HL}]} \quad (13)$$

La substitution de K_d et K_1 dans l'expression donne:

$$d = K_d(1 + 2K_1K_d[\text{HL}]) \quad (14)$$

avec $k_d = \frac{[\text{HL}(\text{org})]}{[\text{HL}]}$

K_d : représente la constante de distribution de la molécule HL

I.2.1.Efficacité d'une extraction :

L'extraction liquide-liquide peut être exprimée par son efficacité ou le taux de métal extrait.

$$E\% = 100 \times \frac{C_{M(\text{organique})}V_{M(\text{organique})}}{C_{M(\text{organique})}V_{M(\text{organique})} + C_{M(\text{aqueuse})}V_{M(\text{aqueuse})}} = 100 \times \frac{D}{D + (V_{M(\text{aqueuse})}/V_{M(\text{organique})})} \quad (15)$$

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

Dans le cas où les volumes des deux phases sont égaux ($V_{M(\text{aqueuse})}/V_{M(\text{organique})} = 1$) :

$$E\% = 100 \times \frac{D}{D+1} \quad (16)$$

I.2.2.Facteur de séparation :

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

$$\alpha = \frac{D_M}{D_N} \quad (17)$$

D_M : coefficient de distribution de l'espèce M.

D_N : coefficient de distribution de l'espèce N.

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité .[13]

I.2.3. Classification des différents systèmes d'extraction :

Plusieurs systèmes de classification existent dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominent.

Le premier est présenté par Tremillon et le second par Marcus et Kertes [14].

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce dernier.

La classification de Marcus et Kertes est fondée sur le type de mécanisme d'extraction mise en œuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques.

Quatre systèmes d'extraction sont recensés :

- ❖ Distribution par simple partage
- ❖ Distribution impliquant un extractant aux propriétés chélatantes et/ou acide

- ❖ Distribution impliquant une solvataion en phase organique
- ❖ Distribution par formation de paires d'ions

I.2.3.1. Distribution par simple partage :

Dans le cas de distribution par simple partage, le partage d'une molécule est fondé uniquement sur la différence de solubilité du soluté entre les phases aqueuse et organique.

La seule réaction pouvant se produire est l'agrégation du soluté (dimère, trimère, etc.).

Il est alors fréquent que les propriétés des agrégats, notamment en ce qui concerne la solubilité, soient différentes de celles du monomère.

L'expression complète du coefficient de partage nécessite donc de connaître la valeur des constantes de formation des agrégats.

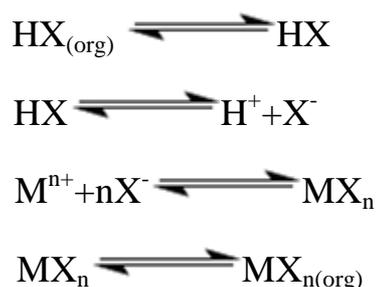
Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

I.2.3.2. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique) :

Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique M^{n+} par un extractant chélatant HX situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement).

Le complexe formé MX_n est neutre électriquement et "complètement" coordonné. L'extractant HX est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse.

L'extraction de M peut être formellement écrite suivant les différents équilibres ci-dessous



Il est aussi possible de schématiser ce processus à travers une seule équation -bilan si l'on considère que les espèces majoritaires sont M^{n+} ; H^+ en phase aqueuse et HL , ML_n en phase organique.

On a alors:



La constante d'équilibre s'écrit comme suit:

$$K = \frac{a_{H^+}^n \cdot a_{ML_n}}{a_{M^{n+}} \cdot a_{HL}^n}$$

L'extractant se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ainsi, le pH a une très forte influence sur l'extraction.

Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait, une liée à un échange cationique et une autre, qui peut varier selon la catégorie d'extractant.

Ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique.

C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

I.2.3.3. Distribution impliquant une solvation en phase organique :

La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident.

En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de la solvation. Cependant, un grand nombre d'espèces peuvent être stabilisées en phase organique par solvation.

L'extraction par solvation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique.

La solvation nécessite que l'extractant puisse impliquer un doublet libre dans une liaison avec l'espèce à extraire, grâce à un atome donneur tel que O-, N-, S- ou P- etc. A titre d'exemple, on peut citer les cétones, les alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphates ou oxyde de phosphore.

L'extraction par solvation pour une espèce I peut se résumer ainsi:

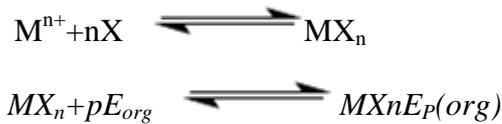


Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée.

C'est ce qui se passe avec un ion métallique M^{n+} . Un contre-ion, halogène X^- par exemple,

joue le rôle de ligand afin de former un complexe neutre MX_n .

Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvaté en phase organique par un extractant approprié:



Il est aussi possible que l'espèce neutre puisse passer en phase organique et être solvatée par la suite dans cette même phase. Dans ce cas, une étape supplémentaire doit être écrite:



La solvatation a alors lieu en phase organique:



I.2.3.4 .Distribution par formation de paires d'ions :

L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié.

Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit d'une extraction d'ions associés.

La partie cationique de la paire d'ions est habituellement un cation alkylammonium, arsonium ou phosphonium.

Dans le cas d'une extraction par les amines, cette dernière est préalablement salifiée par un acide minéral



Le sel d'ammonium quaternaire est alors capable d'échanger son anion A^- avec un ou plusieurs complexes B^- de la phase aqueuse[15]:



I.3. Phénomène de synergie et antagonisme :

I.3.1. Définition :

L'extraction liquide-liquide utilise généralement un système extractif composé d'un seul extractant. L'ajout d'une seconde espèce en phase organique a pour but d'améliorer le rendement d'extraction.

Les phénomènes induits par l'ajout d'un second composé peuvent être de nature chimique ou/et physique.

Ils seront physiques si l'espèce ajoutée implique de forts changements de viscosité, tension inter faciale ou simplement des modifications liées à la polarité de la solution.

Un changement de viscosité ou de tension inter faciale peut permettre d'augmenter la surface d'échange et conduire ainsi à une modification de la vitesse globale d'extraction.

Un changement de polarité de la phase organique peut parfois éviter l'apparition d'une "troisième phase", conséquence directe d'une trop faible solubilité du complexe extrait en phase organique.

Ils seront chimiques si le composé (extractant) additionné est impliqué dans le mécanisme d'extraction. Le changement est de type thermodynamique si le complexe extrait a une structure différente de celle obtenue avec un seul extractant.

Nous parlerons alors de synergisme thermodynamique.

Le changement est de type cinétique si le second composé est effectivement impliqué dans le schéma réactionnel, sans toutefois induire un changement de la structure chimique du complexe extrait. Ce phénomène est à la base de la catalyse chimique.

En conclusion, l'ajout d'un second composé en phase organique vise la recherche aussi bien d'un synergisme thermodynamique que d'une catalyse cinétique.

On parle de synergisme lorsque le rendement observé avec le mélange d'extractant est supérieur à la somme des pouvoirs extractifs des deux extractants pris séparément.

Un coefficient de synergisme a été défini par Taube et ses coll [16]

$$SC = \text{Log} \frac{D_{1,2}}{D_1 + D_2} \quad (18)$$

Avec :

D_1 : coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 1.

D_2 : coefficient de distribution de l'espèce extraite par l'extractant 2.

$D_{1,2}$: coefficient de distribution de l'espèce extraite par le mélange d'extractants 1 et 2.

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

Lorsque:

- **SC > 0** : on a un synergisme positif.
- **SC < 0** : on a un antagonisme (synergisme négatif).
- **SC = 0** : pas de synergisme ou synergie nulle.

I.3.2. Systèmes synergiques :

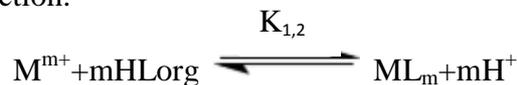
T.V. Healy [17] établit la classification suivante pour tous les systèmes de synergie par association de deux extractants:

- Extractant échangeur de cations / extractant neutre.
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anion.
- Extractant échangeur d'anions / extractant solvant.
- Deux extractants échangeurs de cations.
- Deux extractants neutres.
- Deux extractants échangeurs d'anions.

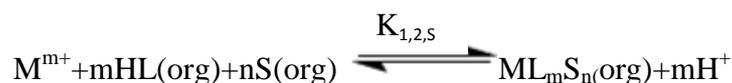
Le mélange d'un extractant acide (HL), chélatant ou non et d'un extractant solvant (S), constitue le système synergique le plus étudié et le mieux connu dans la littérature.

En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N. Irving [18], permettant de prévoir la synergie:

- ❖ Un extractant acide est capable de neutraliser la charge du cation métallique;
- ❖ Le second extractant se substitue aux molécules d'eau de coordination du complexe métallique neutre, le rendant ainsi plus lipophile;
- ❖ Ce deuxième extractant est coordonné moins fortement que le premier;
- ❖ La coordination du métal est favorable;
- ❖ La géométrie des extractants n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

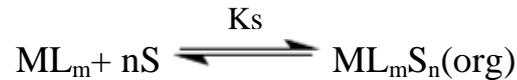


(Équilibre d'extraction de M par HL seul)



(Équilibre d'extraction de M par le mélange HL+S)

De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique suivant:



I.4. Les diluants et leur rôle

L'extractant est dissous dans un hydrocarbure de haute inertie chimique, peu inflammable et de propriétés physiques favorables à l'écoulement des liquides et à la décantation des émulsions.

Grace à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de l'extractant à la valeur plus favorable au bon rendement et la sélectivité des exactions.

Parmi les caractéristiques généralement souhaitables d'un diluant, on peut citer :

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

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

Des interactions de type soluté-solvant peuvent avoir lieu. Selon le type d'interaction on peut voir :

a. Une interaction avec la molécule extractante, ce qui affecte l'activité de l'extractant et change le performance de l'extraction de l'extractant.

b. Une interaction avec le complexe organométallique extrait, ce qui peut changer la composition du complexe par la coordination et/ou substitution du diluant.

Dans le tableau 1.1, on donne les principaux solvants organiques utilisés dans les opérations d'extraction liquide-liquide des métaux.

Tableau (I.2) :Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide

	Masse volumique (g.cm ⁻¹)	Constante diélectrique ϵ	Solubilité dans l'eau (g.l ⁻¹ d'eau)
Hydrocarbure:			
n-hexane	0.66	1.9	0.15
n-heptane	0.68	1.9	0.05
Cyclohexane	0.78	2.0	0.1
Benzène	0.89	2.3	1.8
Toluène	0.86	2.4	0.5
Mésitylène	0.86	2.0	0.1
Hydrocarbures substitués			
Dichlorométhane	1.33	9.1	20
Chloroforme	1.50	4.8	10
Tétrachlorure de carbone	1.60	2.2	0.8
Dichlorométhane 1,2	1.26	10.4	9
Nétraméthane	1.14	36	10
Nétrobenzène	/	34.78	/
m-dichlorobenzène	1.28	5.0	0.1
Alcools:			
Hexanol-1	0.82	13.3	7
Octanol-1	0.82	10.34	/
Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
2-Ethyl-1-hexanol	/	4.4	/
Ether:			
Diéthylique	0.72	4.2	7.5
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.5
di(2-chloroéthyl)éther	/	21.2	/
Cétones:			
Diéthylecétone	0.8	17	16
Méthylisobutycéto	0.8	13.11	16

Cyclohexanone	0.95	6.02	86
Esters:			
Acétate d'éthyle	0.9	6.02	86
Butyl acétate	/	5.01	/
Tributyl phosphate (TBP)	0.97	8.91	6

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

CHAPITRE II

ETUDE DE L'EXTRACTION DU NICKEL (II) PAR D2EHPA

Dans l'extraction du nickel(II), nous avons procédé respectivement à l'étude de l'influence du pH, de la concentration de l'extractant et de l'effet de diluant.

Le but de ces études vise en même temps l'optimisation des paramètres d'extraction ainsi que la recherche des stœchiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction pour chaque diluant.

II.1. CARACTERISTIQUES DU NICKEL

II.1.1.LE NICKEL

C'est en 1751 que le chimiste Axel Frederick Cronstedt, élève de G. Brandt (découvreur du cobalt) isole et décrit le premier échantillon d'un nouveau métal auquel il attribue le nom de nickel. Dans les mines suédoises et allemandes, "nickel" désignait dans le jargon des mineurs des esprits malins sensés corrompre les minerais en leur donnant une couleur verte et l'apparence de dérivé du cuivre.

II.1.2.DESCRPTION

Le nickel, de symbole Ni, est un élément métallique de numéro atomique 28. Associé au fer, il constitue le noyau de la terre. On le trouve dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfurés. Le nickel occupe le huitième groupe de transition avec le fer et le cobalt. Sa masse atomique est de 58,71.

Il est représenté sur notre planète par 5 isotopes stables : ^{58}Ni (68,25 % des atomes), ^{60}Ni (26,10 %), ^{61}Ni (1,15 %), ^{62}Ni (3,60 %), ^{64}Ni (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés [19].

Le nickel est le 22^e élément le plus courant dans la croûte terrestre. C'est un métal de couleur blanc argenté, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile.

Il a des propriétés mécaniques voisines de celles du fer et sert à la préparation de nombreux alliages, en particulier des aciers au nickel et au chrome.

La chimie de coordination du nickel regroupe une grande variété de ligands mono et polydente, susceptibles de former des complexes avec le métal oxydé.

Les états d'oxydation du nickel sont multiples et peuvent aller du degré 0 au degré IV. Il faut toutefois noter que les états d'oxydation -I et -II ont été cités dans la littérature.

Cependant l'état d'oxydation le plus courant est le degré II. C'est ce composé que nous étudierons par la suite. Les espèces Ni(I) et Ni(III) sont relativement rares et peu rencontrées dans la littérature contrairement aux complexes du Ni(IV) que l'on trouve uniquement pour certains ligands bien déterminés. Le tableau II-1, ci-dessous, résume les données concernant les états d'oxydation du nickel et présente quelques exemples de complexes.

Tableau II-1: Etats d'oxydation les plus courants du nickel [20]. R est un groupement alkyl.

Degré d'oxydation du nickel	Exemple de complexes
0	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
+1	$[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$
+2	$[\text{Ni}(\text{Cl}_4)]^{2-}$
+3	$[\text{NiS}_3(\text{PR}_3)_2]$
+4	$[\text{NiF}_6]^{2-}$

L'état d'oxydation II est pour le nickel, le degré pour lequel la couche d comporte 8 électrons (d 8). Pour cet état, les coordinences 4, 5 et plus particulièrement 6 sont fréquemment rencontrées.

La coordinence 4 est relativement courante avec une géométrie tétraédrique ou plan carré. Les complexes tétraédriques sont le plus souvent, fortement colorés, bleu ou vert. Pour des ligands halogénés tels que Cl⁻, Br et I⁻, les bandes d'absorption sont respectivement situées à 4090, 3790 et 3820 cm⁻¹.

Les complexes de géométrie plane carrée sont, quant à eux, généralement de couleur jaune, rouge ou marron.

La coordinence 5 se rencontre souvent avec des ligands de type donneur tel que N⁻ ou P⁻, formant ainsi des polychélates. Cependant il a déjà été observé des systèmes beaucoup plus simples tels que Ni(CN)₅.

La coordinence 6 est la plus commune des géométries pour le nickel à l'état d'oxydation II. La valeur de 10Dq correspondant à l'énergie entre les orbitales t_{2g} et e_g, due à la dégénérescence des orbitales d varie en fonction du type de ligand associé.

Pour $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ la fréquence correspondant à la transition d-d est de 8500 cm^{-1} et passe à 10750 cm^{-1} pour $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

II .1.3.Propriétés physiques et chimiques

Le nickel est un métal blanc argenté qui possède un éclat poli, il fait partie du groupe de Fer, c'est un métal ductile (malléable), il est abondant dans les météorites et à l'intérieur du globe terrestre (manteau et noyau), ou il se classe au cinquième rang par ordre d'abondance. Ce n'est que 1890 que l'on commencera à introduire le nickel comme élément d'alliage dans l'acier et la fonte pour améliorer les caractéristiques mécaniques.

L'utilisation de nickel a permis la réalisation de pointe et de performance élevées dans des domaines aussi divers que les industries aérospatiales, nucléaires, chimiques et pétrochimiques.

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le plaquage du fer, du cuivre, dans certaines combinaisons chimiques dans certains alliages.

Le nickel présente un aspect grisâtre, et se dissout facilement dans l'acide nitrique dilué tandis que dans les solutions concentrées d'acide nitrique, il est passif mais il est stable dans les solutions basiques [21].

Le tableau suivant regroupe les propriétés thermiques et physiques du nickel:

Tableau II 2 : les propriétés thermiques et physiques du nickel

Caractéristiques	Valeurs	Caractéristiques	Valeurs
Nombre atomique	28	Rayon atomique	124.6 p.m
Symbole atomique	Ni	Point de fusion	1455 °C
Point atomique	58.70	Point d'ébullition	2913 °C
Configuration électronique	[Ar] 4s ² 3d ⁸	Etat d'oxydation	2 et 3
Densité (g/dm ³)	8902 (298 K)	Electronégativité	1.91
Volume molaire (cm ³ /mol)	6.59 (298 K)	Température critique	5117 °C
Enthalpie de fusion	17.6 KJ/mol	Enthalpie d'évaporation	374.8 KJ/mol
Etat physique	Solide	Structure cristalline	CFC

II.2.CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE

II.2.1.Propriétés physiques et chimiques

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, est un liquide visqueux, transparent et incolore d'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont résumées dans le tableau 3 [21 - 22- 23].**Tableau II 3**: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.

Caractéristiques	Valeurs
masse molaire (g/mole)	322.4 3
masse volumique (g/ml) à 25°C	0.976-0.977
pKa (Ka: constante d'acidité) dans l'eau	1.72
viscosité dynamique (poise) à 20°C	0.56
Température d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas.) à 20°C	0.01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA (% mas.) à 20°C	2.4
Polarisabilité (cm ³)	34.88 ± 0.5
Indice de réfraction n _D ²⁰	10 ⁻²⁴
Tension de surface (dyne.cm ⁻¹)	1,442
	34.0±3.0

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures relativement basses ($\cong 60^{\circ}\text{C}$).

Dans ces conditions, il peut être utilisé pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition.

Cependant, pour des températures, relativement plus élevées ($70-80^{\circ}\text{C}$), la décomposition devient plus rapide [21].

Le D2EHPA est un produit commercial qui contient environ 5% d'impureté.

Il peut toutefois être utilisé sans purification préalable.

Il contient généralement des impuretés telles que l'acide phosphorique monoéthylhexyl (M2EHPA) [24] (figure 1), l'alcool 2-ethylhexanol ainsi que d'autres impuretés tels le tri-alkyl phosphate, le poly et le pyrophosphate.

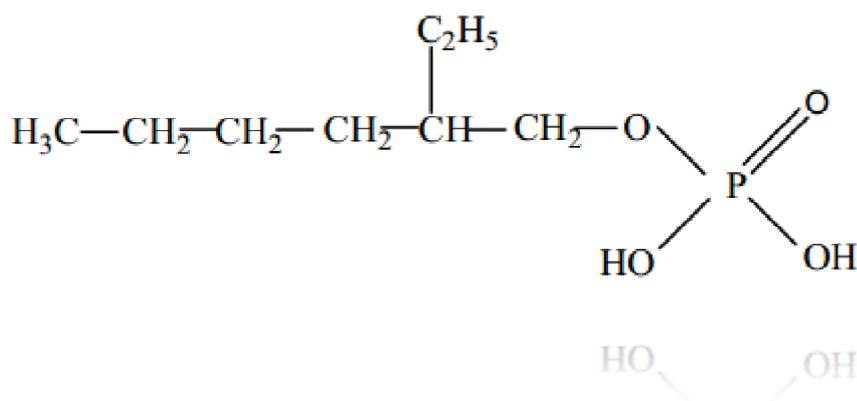


Figure II 1: Formule semi-développée du M2EHPA. Cependant, les impuretés les plus importantes sont le M2EHPA et l'alcool.

Les autres impuretés, même si elles sont susceptibles de gêner l'extraction d'un ion métallique en se combinant au D2EHPA [25], sont en quantité très faible et peuvent être négligées.

II .3.PARTIE EXPERIMENTALE

II .3.1.Produits et solutions

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

- le dichlorométhane et le 1-octanol.
- Sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 262,85g /mole.
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4): $M = 142.04 \text{ g /mole}$, $C = 0,33\text{M}$.
- Hydroxyde de sodium (NaOH) : $M = 40 \text{ g/mole}$, $C = 0,2\text{M}$.
- L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique $C = 0.02\text{M}$, $0,04\text{M}$, 0.08M .

II .3.2.Techniques et appareillages utilisés

Le dosage du nickel dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible PYE UNICAM SP6-350 (PHILIPS).

La variation du pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre de type NAHITA 903.

* Le pH mètre

La variation de pH de la phase aqueuse a été suivie à l'aide d'un pH-mètre model NAHITA 903.



Figure II 2: pH-mètre model NAHITA NO -903.

* Spectroscopie électronique :

Le dosage du Nickel (II) a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre PRIM SECOMAM RS 232 (Figure II 3) :



Figure II 3 : spectrophotomètre PRIM SECOMAM RS 232.

II .3.3.Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 25 ml d'une solution aqueuse contenant le nickel de concentration $1.7 \times 10^{-3} \text{M}$ a agité avec 25 ml de solvant organique contenant 0.02 ,0.04, 0.08M de D2EHPA.

L'agitation des phases est assurée par un agitateur magnétique de vitesse constante à la température constante.

La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.2 M de même force ionique dans le système.

Au bout de 30 minutes, l'équilibre d'extraction étant largement atteint, on fait des prélèvements de la phase aqueuse pour le dosage et la détermination du coefficient de distribution du nickel(II) au pH considéré.

La concentration de nickel dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de nickel dans la phase aqueuse avant et après extraction.

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

II .4.DISCUSSION DES RESULTATS

II .4.1.Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du nickel(II)

L'étude de l'extraction d'une espèce métallique M^{2+} à partir d'un milieu sulfate par D2EHPA dans les solvants moins polaire (toluène, benzène, chloroforme, alcane) est décrite par l'équilibre suivant:

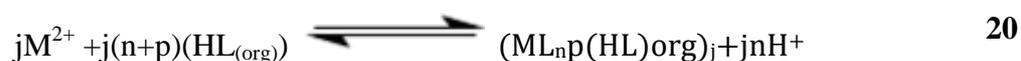


On considère que l'équilibre de dimérisation de l'ex tractant est dominant. La constante d'équilibre d'extraction K_{ex1} a pour expression:

$$K_{ex1} = \frac{[ML_n P(HL)_{(org)})_j][H^+]^{jn}}{[M^{+2}]^j [(HL_{(org)})_2]^{j(n+p)/2}}$$

avec j noté le degré de polymérisation du complexe (métal-D2EHPA) dans la phase organique.

Le D2EHPA existe sous forme monomérique dans les solvants polaires tels le décanol et le 1-octanol, l'équilibre d'extraction pour le métal divalent est donné par :



Où

$$K_{ex2} = \frac{[ML_n P(HL)_{org})_j][H^+]^{jn}}{[M^{+2}]^j [(HL_{(org)})]^{j(n+p)}}$$

Le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_{M(org)}}{C_M}$$

avec

$C_{M(org)}$: la concentration totale du métal dans la phase organique à l'équilibre et égale à la concentration des complexes extraits $\times j$.

C_M : la concentration totale du métal dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Les complexes polymériques existant dans la phase organique ne sont pas pris en considération car plusieurs auteurs rapportent que la formation de ce type de complexe lorsque le rapport $\frac{C_{HL}}{C_M}$ est faible [26 - 27].

Les équilibres d'extraction (19) et (20) deviennent donc, pour l'extraction du nickel(II) par D2EHPA

☞ Dans les solvants non polaires :



de constante d'extraction:

$$K_{ex1} = \frac{[NiLnP(HL)org][H^+]^n}{[Ni^{+2}][HL(org)_2]^{(n+p)/2}}$$

le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[NiLnP(HL)org]}{[Ni^{+2}]}$$

d' où l'on tire:

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{ex1} + (n+p)/2 \text{Log } [(HL \text{ org})_2] + n \text{ pH}$$

➤ Dans les solvants polaires :



$$K_{\text{ex}2} = \frac{[\text{NiL}_n\text{P}(\text{HL})_{\text{org}}][\text{H}^+]^n}{[\text{Ni}^{+2}][\text{HL}_{(\text{Org})}]^{(n+p)}}$$

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors:

$$\text{Log D} = \text{Log K}_{\text{ex}2} + (n+p)\text{Log}[\text{HL}_{\text{org}}] + n \text{ pH}$$

Pour déterminer les coefficients stoechiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisés la méthode des pentes qui consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction du pH de la phase aqueuse et en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant.

Les pentes des droites obtenues, nous permettrons de déduire la stoechiométrie de l'espèce extraite.

II .4.1.1.Effet du pH

Une étude de la variation de Log D en fonction du pH à $[\text{HL}_{\text{org}}]$ constant a été effectuée dans le dichlorométhane et le 1-octanol.

Nous avons représenté sur les figures 2-3, les courbes d'extraction $\text{Log D} = f(\text{pH})$ à 25° C du nickel(II) à partir du milieu sulfate (force ionique I=1), pour diverses concentrations de D2EHPA dans ces différents diluants.

Dans tous les cas, on constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du nickel(II) augmente.

Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2, donc $n = 2$. Ceci indique que deux protons sont échangés entre le cation métallique et l'extractant.

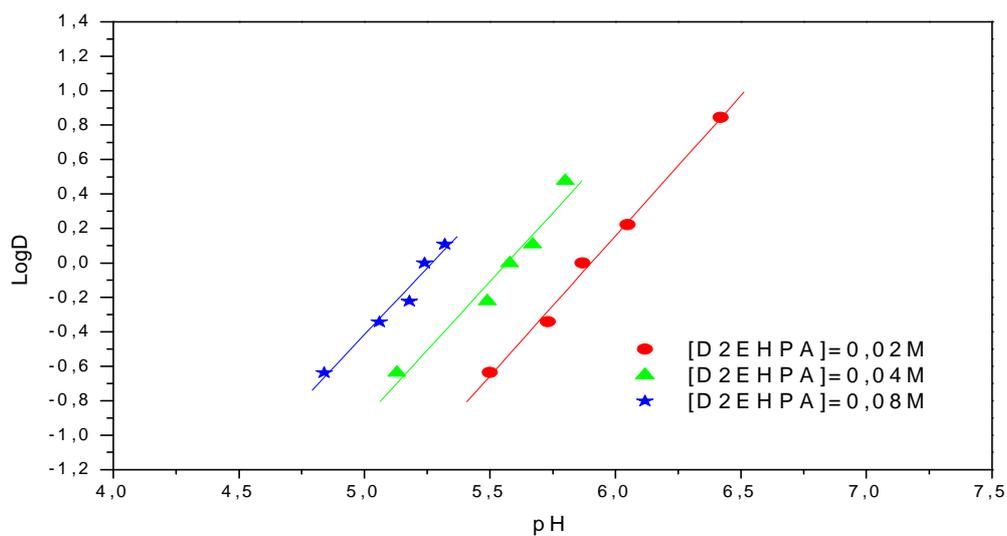


Figure II 2: Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique : D2EHPA dans le dichlorométhane

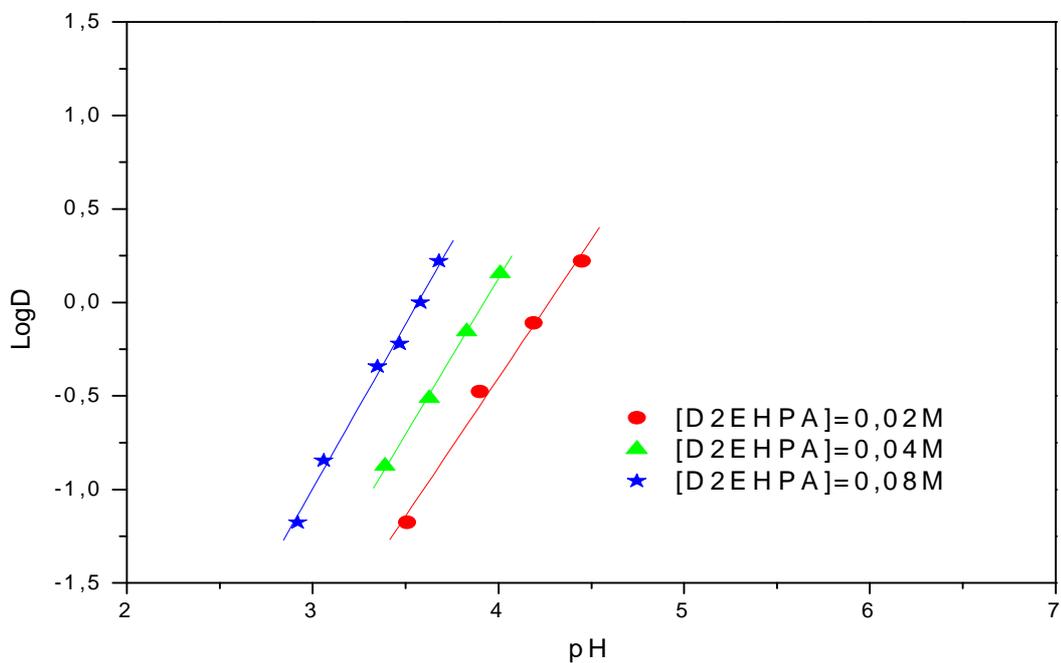


Figure II 3: Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique : D2EHPA dans le 1-octanol

II .4.1.2.Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration en D2EHPA, nous avons suivi les variations de Log D en fonction de Log $[(HL_{(org)})_2]$ et Log $[HL_{(org)}]$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire dans le dichlorométhane et le 1-octanol.

Sur la figure 4, nous représentons les variations de Log D = $f(\text{Log}[(HL_{(org)})_2])$, c'est-à-dire, Log D en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme dimérique et à différentes valeurs de pH pour l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le dichlorométhane

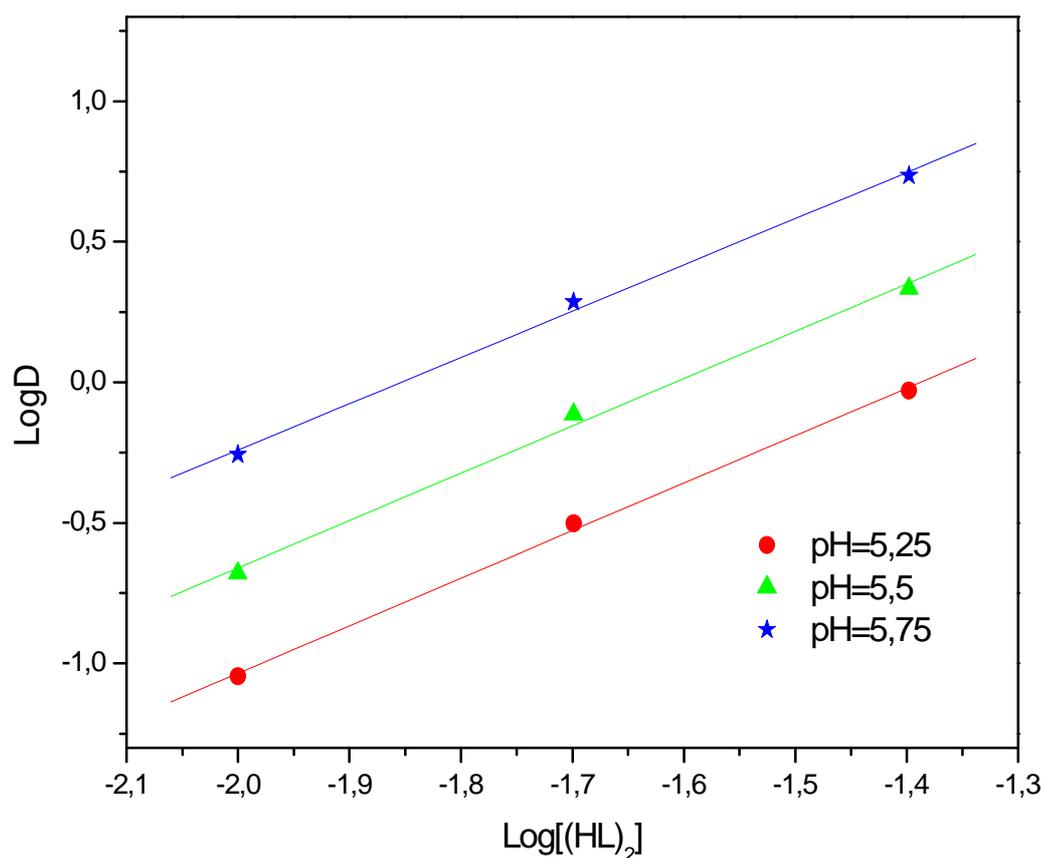


Figure II 4: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D Phase organique: D2EHPA dans le dichlorométhane.

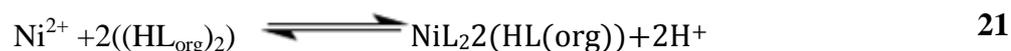
Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc $p = 2$, ceci confirme que deux espèces dimériques de D2EHPA participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stœchiométrie $NiL_2 \cdot 2HL$.

Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du nickel(II) en milieu perchlorate et nitrate par le D2EHPA dans le toluène [28-29].

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

$$[(HL_{org})_2] = 0.5 (C_{HL} - [(HL_{org})_2] - [HL] - [L^-]) \approx 0.5 C_{HL}$$

L'équilibre global de l'extraction peut être formulé comme suit:



de constante d'équilibre d'extraction $Log K_{exl}$ calculée à partir de la relation suivante:

$$Log D = Log K_{ex1} + 2Log [(HL_{org})_2] + 2pH$$

L'écriture d'un tel équilibre jointe aux résultats acquis lors de l'étude de l'influence du pH sur l'extraction du nickel(II) indique qu'il s'agit en réalité de l'extraction d'une espèce organométallique constituée par un ion nickel(II) central entouré par deux dimères d'ex tractant qui sont liés à quatre atomes d'oxygène des deux anions de D2EHPA.

La structure proposée des complexes extraits du nickel(II) est illustrée par le schéma 1.

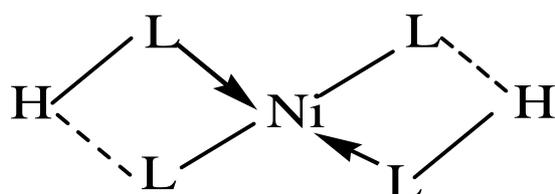
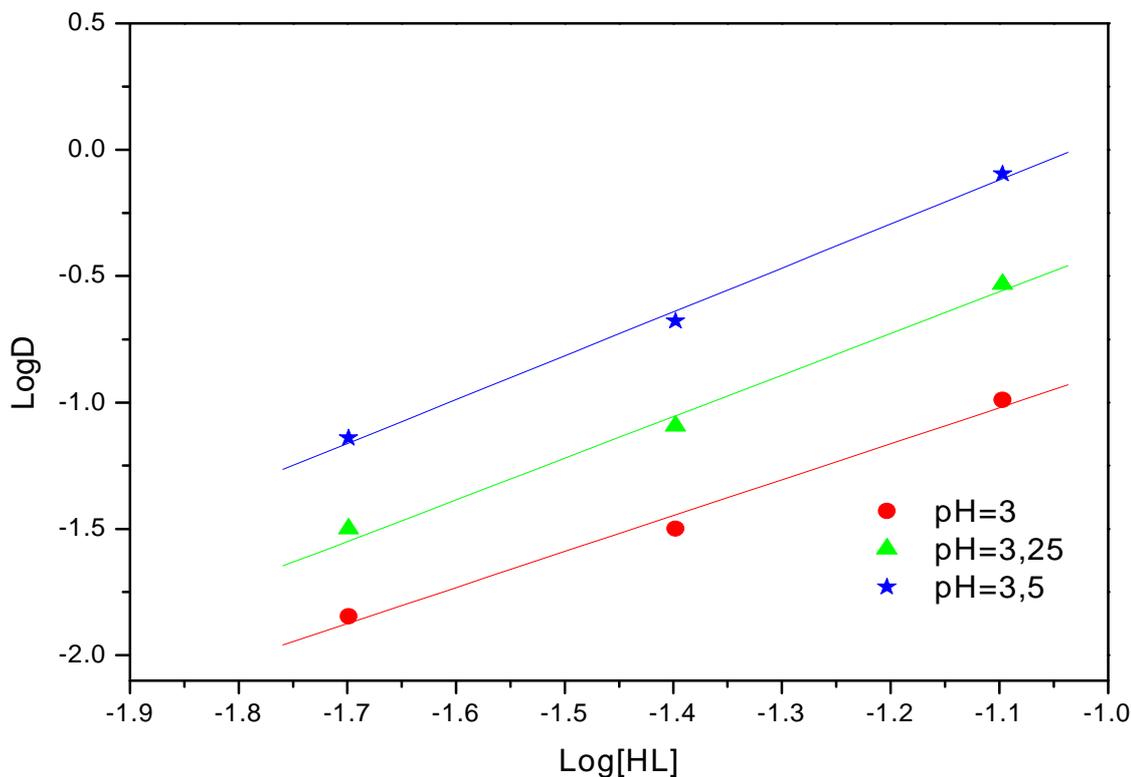


Schéma 1: Structure du complexe NiL_22HL

Par ailleurs nous avons représentés sur les figures 5 les variations de $Log D = f(Log [HL(org)])$ pour l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le 1-octanol.



FigureII 5: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans le 1-octanol

Les courbes obtenues sont des droites de pente proche de 2, donc la valeur de $p = 0$. Ceci indique que l'espèce extraite dans la phase organique a pour stoechiométrie NiL_2 et aucune molécule libre du D2EHPA participe à la coordination du complexe extrait.

Ce résultat a été évoqué par I. Komasa [30] pour le cas de l'extraction du nickel(II) à partir de milieu nitrate par le D2EHPA dans le isodécane et le 2-ethylhexanol.

Dans les solvants polaires, le D2EHPA existe sous forme monomérique, la concentration initiale du D2EHPA est donc:

$$[HL_{(org)}] = C_{HL} - [HL] - [L^-] \approx C_{HL}$$

L'équilibre global d'extraction est décrit par:



de constante d'équilibre d'extraction $\text{Log } K_{ex2}$ calculée à partir de la relation suivante:

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{ex2} + 2\text{Log}[HL] + 2\text{pH}$$

L'écriture d'un tel équilibre jointe aux résultats acquis lors de l'étude de l'influence du pH sur l'extraction du nickel(II) indique qu'il s'agit en réalité de l'extraction d'une espèce organométallique constituée par un ion nickel(II) central entouré par deux molécules d'extractant qui sont liés à quatre atomes d'oxygène des deux anions de D2EHPA.

La structure proposée des complexes extraits du nickel(II) est illustrée par le schéma 2.

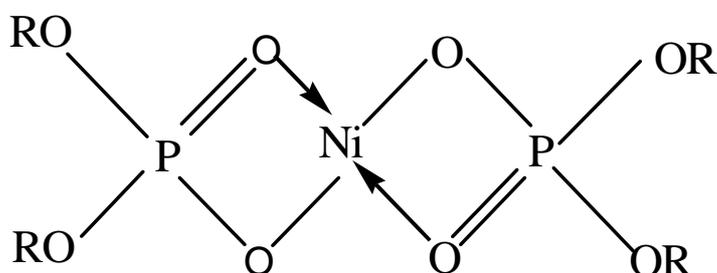


Schéma 2: Structure du complexe NiL_2

II.4.2.Effet du diluant sur l'extraction du nickel(II) par D2EHPA

Nous avons entrepris l'étude de l'extraction du nickel(II) par le D2EHPA dans les diluants dichlorométhane et le 1-octanol; car le D2EHPA existe sous forme différente dans ces différents diluants.

Sur la figure 6, on représente les variations de $\text{Log } D$ en fonction du pH lors de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans les diluants cités ci dessus.

Dans tous les cas, les courbes sont des droites de pente voisine de 2.

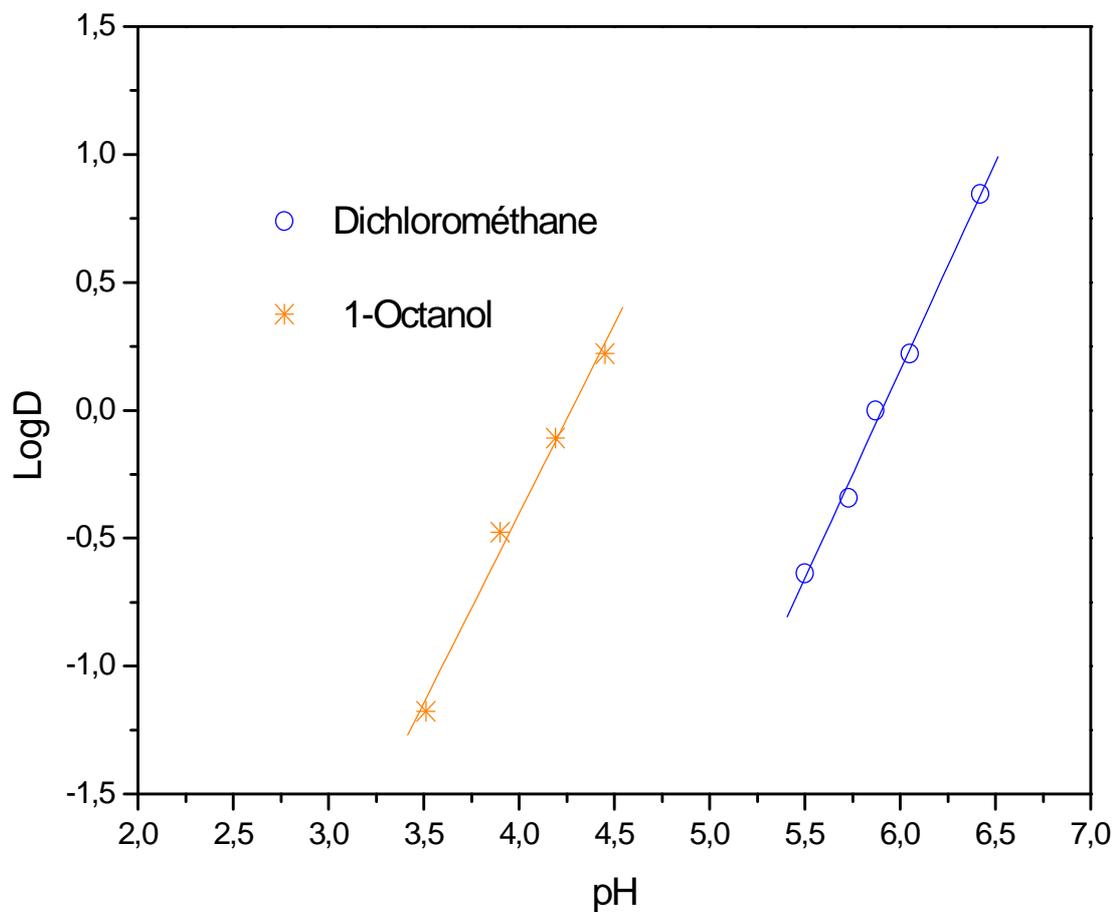


Figure II 6: Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans différents solvants; [D2EHPA]=0.02 M.

Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} obtenues dans les différents solvants sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du nickel(II) par D2EHPA dans les différents diluants.

Phase aqueuse	Diluant	Log K_{ex}	Source
0.33 M Na_2SO_4	1-octanol	-4,93	Dans ce travail
	dichlorométhane	-7,42	

La constante d'extraction a diminué suivant l'ordre: 1-octanol > dichlorométhane .

L'extraction du nickel(II) en utilisant le 1-octanol est meilleure, malgré l'existence d'une interaction entre l'extractant D2EHPA et le diluant.

Seule la forme monomérique est présente dans le 1-octanol. Ce qui explique l'exaltation de l'extraction dans ce cas, qui est dû à la participation des molécules du D2EHPA libre à la coordination du complexe du nickel(II) extrait dans la phase organique du type NiL_2 .

Pour le dichlorométhane, on observe que les extractions du nickel(II) sont les plus faibles. Ceci est probablement dû aux interactions plus fortes entre l'extractant et les diluants dans la phase organique, ce qui diminue l'activité des molécules de D2EHPA.

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à étudier l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique(D2EHPA,HL).

L'extraction du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique a été étudiée en fonction des paramètres suivants:

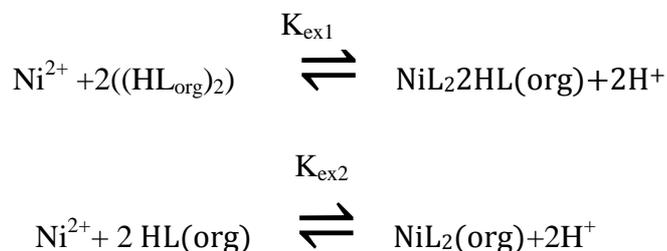
♥ **Concentration en D2EHPA:** l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du D2EHPA.

♥ **Nature du diluant:** l'extraction du nickel(II) a diminué suivant l'ordre:
1-octanol > dichlorométhane .

La stoechiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes.

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type $NiL_2 \cdot 2HL$ et NiL_2 dans les solvants non polaires et polaires respectivement.

Les équilibres de l'extraction du nickel(II) peuvent être décrits comme suit:



Les constantes d'extraction du nickel (II) pour chaque diluant ont été calculées.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] A. BOURAQADI IDRISSE, extraction par solvant étude et modélisation du système tributylphosphate-acides mono carboxyliques, Thèse Doctorat en Sciences des Agro-ressources , INP de Toulouse , pp.40 ,42,2006
- [2] P.PAVIET , application des éthers couronnes a l' extraction sélective et au dosage du technétium 99,de césium dans les effluents , université de paris X1 Orsay 23 juin1992 .
- [3] B.BOULET, extraction sélective des actinides par les calixarenes application a l'analyse radio toxicologique, Thèse Doctorat en Chimie analytique, université Paris 6, p. 39,2005 .
- [4] S.TOUATI , Etude Expérimentale et Modélisation de la purification de l' Acide sulfurique, Thèse Doctorat en sciences en Génie des procédés ,Université de Constantine ,p.15 ,2012 .
- [5] K.BELBACHIR, Extraction du Bi(III) et du Cu(II) par la résine XAD -1180 imprégné par le DI2EHPA. Optimisation du procédé, Mémoire de magister en Catalyse et chimie fine, Université de Tlemcen , p.3 ,2011 .
- [6] I.Belaid, Mémoire de Magister, Université de Ourgla, 8Avril 2001.
- [7] A.HADJ SEYD, Simulation du rendement et du coefficient de distribution dans une extraction liquide-liquide, Mémoire de Magister en chimie organique physico-chimie et moléculaire, Université d'OUARGLA, p. 9, 2007.
- [8] I.AIT KHALDOUN, Optimisation du Transport des Cations Cu(II), Zn(II) et Cd (II) par le TBP à travers les membranes d'affinité, Mémoire de Magister en Chimie de l'Environnement, Université de Tizi-Ouzou, pp .7,8,12, 2011.
- [9] I.AIT KHALDOUN, Optimisation du Transport des Cations Cu(II) , Zn(II) et Cd(II)par le TBP à travers les membranes d'affinité Mémoire de Magister en Chimie de l'Environnement ,Université Tizi-ouzou , p p.7,8,12 ;2011.
- [10] HADJ SEYD Abdelkader Simulation du rendement et du coefficient de distribution dans une extraction liquide-liquide, Mémoire de Magister, Option : Chimie organique physico-chimie et moléculaire , p. 10 2007
- [11] Michel.G,Elisabeth.G, Equilibres en solution aqueuse, Masson – Paris 1996.
- [12] Capry.A, Importance de la lipophilie en modélisation moléculaire, LPTC, UFR de chimie, Université de Bordeaux I, France 1999.

Références Bibliographiques

- [13] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, pp.139-195,1993.
- [14] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [15] Y. Marcus, A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, WileyInterscience, New York, 1969.
- [16] M.TAUBE, siekierski S, Nukleonika , pp. 6,489-502,1961.
- [17] T.V. Healy, Gmelin Handbuch, band 21 Teil D2 n°21, Springer Verlag Berlin, p.360, (1975).
- [18] N. Irving, D.N. Edincton, J. Inorg. Nucl. Chem, 15, 158-170, (1960).
- [19] Paul Pascal, Nouveau traité de chimie minérale,1963.
- [20] King Bruce R., Encyclopedia of Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, vol. pp. 5, 2392-2411, 1998.
- [21] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Fifth ed. John Wiley & Sons, Inc, ISBN: 0-471-84997-9, p.798, 1988.
- [22] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent extraction, Vol.1. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, p.90, 1984.
- [23] K.L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura, Handbook of Organic Analytical Reagents, Crc Press, Inc, Bokaraton, Florida, U.S.A, pp. 435-438, 1982.
- [24] S. Acharya, A. Nayak, Hydrometallurgy, pp. 19, 309-320, 1988.
- [25] Y.R. Rao, S. Acharya, Hydromtallurgy, pp.32, 129-135, 1993.
- [26] D.C. Stewart, H.W. Grandall, J. Am. Chem. Soc, pp. 73, 1379-1388, 1950.
- [27] I. Kojima, J. Fukuta, M. Tanaka, J. Inorg. Nucl.Chem, pp.31, 1815-1820.1969.
- [28] T. Sato, T. Nakamura, J. Inorg, Nucl. Chem, pp.34, 3721-3730, 1972.
- [29] I. Komasaawa, T. Otake, Y. Higaki, J. Inorg. Nucl. Chem, pp.12, 3351-3356, 1981.
- [30] I. Komasaawa, T. Otake, Y. Ogawa, J. Chem. Eng. Japan, pp . 17, 410-417, 1984.