

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



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

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences en : Chimie industrielle

Option : Génie chimique

**Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II)
et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique**

Présentée par :
Fatima Ghebghoub

Soutenue publiquement le / /2012

Devant le jury composé de :

A. BOUTARFAIA	Professeur	Président	Université de Ouargla
D. BARKAT	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
A.HASSANE MENIAI	Professeur	Examineur	Université de Constantine
M. BENCHEIKH ELHOCINE	Professeur	Examineur	Université de Constantine
M. OMARI	Professeur	Examineur	Université de Biskra
S. DJEKHABA	Maitre de Conférences 'A'	Examineur	Université de Biskra

A ma très chère mère

A mon père

A mes frères et sœurs

A mes amis

REMERCIEMENTS

J'adresse tout d'abord mes remerciements les plus sincères à Monsieur D. BARKAT, professeur à l'université de Biskra, pour m'avoir orienté vers ce travail. Son encadrement, son suivi régulier est très professionnel de ce travail, malgré ses lourdes tâches pédagogiques et administratives.

Je suis très honorée de la présence de Monsieur A. BOUTARFAIA, professeur et Recteur à l'université d'Ouargla. Je le remercie d'avoir bien voulu accepter de présider ce jury.

Mes sincères remerciements à Monsieur A. HASSANE MENIAI, professeur à l'université de Constantine, pour avoir accepté notre invitation à participer à ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M. BENCHEIKH ELHOCINE, professeur à l'université de Constantine, qui a bien voulu jugé ce travail.

Je remercie profondément Monsieur, M. OMARI, professeur à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il m'a fait de participer à ce jury.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur S. DJEKHABA, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger mon travail.

Jamais assez de merci pour vous, collègues de travail et de laboratoire de recherche grâce à qui ce travail a pu se réaliser dans d'excellentes conditions et d'humours.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE 02

CHAPITRE I

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

I-1-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX	05
I-1-1-Introduction	05
I-1-2-Principe de base de l'extraction liquide - liquide	06
I-1-3-Paramètres de l'extraction	07
I-1-3-1-Expression du partage	07
I-1-3-2-Dimérisation de la molécule extractante en phase organique	09
I-1-3-3-Efficacité d'une extraction	10
I-1-3-4-Facteur de séparation	11
I-1-4-Classification des différents systèmes d'extraction	11
I-1-4-1-Distribution par simple partage	12
I-1-4-2-Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)	12
I-1-4-3-Distribution impliquant une solvation en phase organique	13
I-1-4-4-Distribution par formation de paires d'ions	14
I-1-5-Phénomène de synergie et antagonisme	15
I-1-5-1-Définition	15
I-1-5-2-Système synergique	15
I-1-6-Les diluants et leur rôle	16

I-2-ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	20
I-2-1-Les grandes classes d'agents extractants	20
I-2-2-Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels	21
I-2-2-1-Composés azotés	22
▪ Extraction par des hydroxyoximes	22
▪ Extraction par des oximes	24
▪ Extraction par des pyrazolones	25
▪ Extraction par des hydroxy bases de Schiff	27
I-2-2-2-Composés oxygénés	28
▪ Extraction par des acides carboxyliques	28
▪ Extraction par des cétones	29
I-2-2-3-Composés organophosphorés	29
▪ Acides organophosphorés soufrés	30
▪ Acides organophosphorés oxygénés	30
I-2-3-Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par le D2EHPA	34

CHAPITRE II

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

II-1-CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE	47
II-1-1-Propriétés physiques et chimiques	47
II-1-2-Techniques d'analyse de D2EHPA	48
a-Spectrophotométrie UV-visible et infrarouge	48
b-Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire	49
II-1-3-Comportement du D2EHPA dans les solvants	50
II-2-PARTIE EXPERIMENTALE	52
II-2-1-Produits	52
II-2-2-Techniques et appareillages	52
II-2-3-Mode opératoire	52
II-2-3-1-Titrage dans un système à deux phases en présence et en absence de H ₂ SO ₄	52

II-3-DISCUSSION DES RESULTATS	53
II-3-1-Etude du comportement de D2EHPA dans un système à deux phases	53
a-Titrage en présence de l'acide sulfurique	55
b-Titrage en absence de l'acide sulfurique	57

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR LE D2EHPA

III-1- CARACTERISTIQUES DU CUIVRE	63
III-1-1-Propriétés physiques et chimiques	63
III-2-PARTIE EXPERIMENTALE	65
III-2-1-Produits et solutions	65
III-2-2-Techniques et appareillages utilisés	65
III-2-3-Procédure analytique de l'extraction	65
III-3-DISCUSSION DES RESULTATS	66
III-3-1-Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du cuivre(II)	66
III-3-1-1-Effet du pH	68
III-3-1-2-Effet de la concentration de l'extractant	72
III-3-2-Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA	84

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'EXTRACTION DU COBALT(II) PAR LE D2EHPA

IV-1- CARACTERISTIQUES DU COBALT	89
IV-1-1-Propriétés physiques et chimiques	89
IV-2-PARTIE EXPERIMENTALE	90
IV-2-1-Produits et solutions	90
IV-2-2-Techniques et appareillages utilisés	90
IV-2-3-Procédure analytique de l'extraction	90

IV-3-DISCUSSION DES RESULTATS	91
IV-3-1-Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du cobalt(II)	91
IV-3-1-1-Effet du pH	93
IV-3-1-2-Effet de la concentration de l'extractant	97
IV-3-2-Effet du diluant sur l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA	109

CHAPITRE V

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

V-1- CARACTERISTIQUES DU NICKEL	114
V-1-1-Propriétés physiques et chimiques	114
V-2-PARTIE EXPERIMENTALE	115
V-2-1-Produits et solutions	115
V-2-2-Techniques et appareillages utilisés	115
V-2-3-Procédure analytique de l'extraction	115
V-3-DISCUSSION DES RESULTATS	116
V-3-1-Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du nickel(II)	116
V-3-1-1-Effet du pH	119
V-3-1-2-Effet de la concentration de l'extractant	123
V-3-2-Effet du diluant sur l'extraction du nickel(II) par D2EHPA	135
V-3-3-Comparaison de l'extraction entre le cuivre(II), le cobalt(II) et le nickel(II) par D2EHPA	139
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	142
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	146

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LES FIGURES DU CHAPITRE I

Figure 1: Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime	22
Figure 2: Isomères syn et anti de l'oxime	24
Figure 3: Acides organophosphorés oxygénés	31
Figure 4: Formule semi-développée du D2EHPA	33
Figure 5: Mécanisme de réaction	36
Figure 6: Interactions entre le groupement phosphoryl et l'atome de zinc dans le complexe Zn / D2EHPA	36
Figure 7: Structures possibles des complexes du cobalt et du nickel dans divers diluants	43

LES FIGURES DU CHAPITRE II

Figure 8: Formule semi-développée du M2EHPA	48
Figure 9: Spectre infrarouge de D2EHPA	49
Figure 10: Spectre RMN du proton du D2EHPA	50
Figure 11: Titrage acido-basique de D2EHPA(0.05M) dans un système à deux phases en présence de H ₂ SO ₄	56
Figure 12: Titrage acido-basique de D2EHPA(0.05M) dans un système à deux phases en absence de H ₂ SO ₄	60
Figure 13: Titrage acido-basique de D2EHPA(0.05M)-1-octanol dans un système à deux phases: toluène - eau (Na ₂ SO ₄)	61

LES FIGURES DU CHAPITRE III

Figure 14: Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique: D2EHPA dans le chloroforme	68
Figure 15: Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique: D2EHPA dans le toluène	69
Figure 16: Influence du pH sur le coefficient de distribution Phase organique: D2EHPA dans le dichlorométhane	69

Figure 17: Influence du pH sur le coefficient de distribution	70
Phase organique: D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone	
Figure 18: Influence du pH sur le coefficient de distribution	70
Phase organique: D2EHPA dans le cyclohexane	
Figure 19: Influence du pH sur le coefficient de distribution	71
Phase organique: D2EHPA dans la MIBK	
Figure 20: Influence du pH sur le coefficient de distribution	71
Phase organique: D2EHPA dans le 1-octanol	
Figure 21: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D	72
Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme	
Figure 22: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D	73
Phase organique : D2EHPA dans le toluène	
Figure 23: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D	73
Phase organique : D2EHPA dans le dichlorométhane	
Figure 24: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D	74
Phase organique : D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone	
Figure 25: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D	74
Phase organique : D2EHPA dans le cyclohexane	
Figure 26: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le chloroforme	77
Figure 27: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le toluène	77
Figure 28: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le dichlorométhane	78
Figure 29: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone	78
Figure 30: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le cyclohexane	79

Figure 31: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D	80
Phase organique: D2EHPA dans le 1-octanol	
Figure 32: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D	80
Phase organique: D2EHPA dans la MIBK	
Figure 33: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans la MIBK	83
Figure 34: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le 1-octanol	83
Figure 35: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans différents solvants; [D2EHPA]=0.02 M.	84
Figure 36: Spectres visibles de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans différents solvants	87

LES FIGURES DU CHAPITRE IV

Figure 37: Influence du pH sur le coefficient de distribution	93
Phase organique: D2EHPA dans le chloroforme	
Figure 38: Influence du pH sur le coefficient de distribution	94
Phase organique: D2EHPA dans le toluène	
Figure 39: Influence du pH sur le coefficient de distribution	94
Phase organique: D2EHPA dans le dichlorométhane	
Figure 40: Influence du pH sur le coefficient de distribution	95
Phase organique: D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone	
Figure 41: Influence du pH sur le coefficient de distribution	95
Phase organique: D2EHPA dans le cyclohexane	
Figure 42: Influence du pH sur le coefficient de distribution	96
Phase organique: D2EHPA dans la MIBK	
Figure 43: Influence du pH sur le coefficient de distribution	96
Phase organique: D2EHPA dans le 1-octanol	
Figure 44: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D	97
Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme	

Figure 45: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de 98
distribution D

Phase organique : D2EHPA dans le toluène

Figure 46: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de 98
distribution D

Phase organique : D2EHPA dans le dichlorométhane

Figure 47: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de 99
distribution D

Phase organique : D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone

Figure 48: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de 99
distribution D

Phase organique : D2EHPA dans le cyclohexane

Figure 49: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du 102
cobalt(II) par D2EHPA dans le chloroforme

Figure 50: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du 102
cobalt(II) par D2EHPA dans le toluène

Figure 51: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du 103
cobalt(II) par D2EHPA dans le dichlorométhane

Figure 52: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du 103
cobalt(II) par D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone

Figure 53: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du 104
cobalt(II) par D2EHPA dans le cyclohexane

Figure 54: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de 105
distribution D

Phase organique: D2EHPA dans le 1-octanol

Figure 55: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de 105
distribution D

Phase organique: D2EHPA dans la MIBK

Figure 56: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du 108
cobalt(II) par D2EHPA dans la MIBK

Figure 57: Spectres visibles de la phase organique au cours de l'extraction du 108
cobalt(II) par D2EHPA dans le 1-octanol

Figure 58: Effet du pH sur l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans 109
différents solvants; [D2EHPA]=0.02 M

Figure 59: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du 112
cobalt(II) par D2EHPA dans différents solvants

LES FIGURES DU CHAPITRE V

Figure 60: Influence du pH sur le coefficient de distribution 119

Phase organique: D2EHPA dans le chloroforme

Figure 61: Influence du pH sur le coefficient de distribution 120

Phase organique: D2EHPA dans le toluène

Figure 62: Influence du pH sur le coefficient de distribution 120

Phase organique: D2EHPA dans le dichlorométhane

Figure 63: Influence du pH sur le coefficient de distribution 121

Phase organique: D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone

Figure 64: Influence du pH sur le coefficient de distribution 121

Phase organique: D2EHPA dans le cyclohexane

Figure 65: Influence du pH sur le coefficient de distribution 122

Phase organique: D2EHPA dans la MIBK

Figure 66: Influence du pH sur le coefficient de distribution 122

Phase organique: D2EHPA dans le 1-octanol

Figure 67: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de 123
distribution D

Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme

Figure 68: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de 124
distribution D

Phase organique : D2EHPA dans le toluène

Figure 69: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de 124
distribution D

Phase organique : D2EHPA dans le dichlorométhane

Figure 70: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de 125
distribution D

Phase organique : D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone

Figure 71: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D	125
Phase organique : D2EHPA dans le cyclohexane	
Figure 72: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le chloroforme	128
Figure 73: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le dichlorométhane	128
Figure 74: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le toluène	129
Figure 75: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone	129
Figure 76: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le cyclohexane	130
Figure 77: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D	131
Phase organique: D2EHPA dans le 1-octanol	
Figure 78: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D	131
Phase organique: D2EHPA dans la MIBK	
Figure 79: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans la MIBK	134
Figure 80: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le 1-octanol	134
Figure 81: Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans différents solvants; [D2EHPA]=0.02 M.	135
Figure 82: Spectres visibles de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans différents solvants	138
Figure 83: Extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par D2EHPA dans différents diluants	139

LISTE DES TABLEAUX

LES TABLEAUX DU CHAPITRE I

Tableau 1: Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide	18
Tableau 2: Les valeurs de Log K _{ex} du zinc et du cadmium dans différents diluants	25
Tableau 3: pH de demi-extraction de différents ions métalliques (0,02 mol.L ⁻¹) par la HNPz (0,02 mol.L ⁻¹)	26
Tableau 4: Constantes apparentes d'extraction du cobalt et du nickel	32
Tableau 5: Valeurs de K ₂ du D2EHPA dans différents diluants en (0.05 M (Na, H) SO ₄)	39
Tableau 6: Constantes d'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans plusieurs solvants	43
Tableau 7: Constante d'équilibre d'extraction pour à 25°C	45
Tableau 8: Constantes d'équilibres de D2EHPA	45

LES TABLEAUX DU CHAPITRE II

Tableau 9: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA	47
Tableau 10: Valeurs de $pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$ de D2EHPA dans les systèmes	55
Tableau 11: Valeurs de pK_A dans plusieurs systèmes	57
Tableau 12: Les concentrations des deux formes monomériques et dimériques dans tous les systèmes	59

LES TABLEAUX DU CHAPITRE III

Tableau 13: Les propriétés physico-chimiques de cuivre	64
Tableau 14: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II)	76
Tableau 15: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II)	82
Tableau 16: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II) par D2EHPA dans les différents diluants	84

LES TABLEAUX DU CHAPITRE IV

Tableau 17: Les propriétés thermiques, propriétés physiques et l'énergie d'ionisation du cobalt	89
Tableau 18: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cobalt(II)	101
Tableau 19: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cobalt(II)	107
Tableau 20: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cobalt(II) par D2EHPA dans les différents diluants	110

LES TABLEAUX DU CHAPITRE V

Tableau 21: Les propriétés thermiques et physiques du nickel	115
Tableau 22: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du nickel(II)	127
Tableau 23: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du nickel(II)	133
Tableau 24: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du nickel(II) par D2EHPA dans les différents diluants	136
Tableau 25: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par D2EHPA dans les différents diluants	

RESUME

RESUME

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

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans les systèmes (chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, méthylisobutylcétone, cyclohexane, 1-octanol) –eau (Na₂SO₄) a montré que la valeur de pK_A suit l'ordre croissant suivant:

1-octanol < méthylisobutylcétone < cyclohexane < tétrachlorure de carbone < toluène < dichlorométhane ~ chloroforme.

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

Les complexes organométalliques extraits du cuivre(II) dans la phase organique sont de type CuL₂2HL et CuL₂ dans les solvants non polaires et polaires respectivement.

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

1-octanol > cyclohexane > méthylisobuthylcétone > tétrachlorure de carbone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène.

Les complexes organométalliques extraits du cobalt(II) dans la phase organique sont de type CoL₂2HL et CoL₂ dans les solvants non polaires et polaires respectivement.

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

1-octanol > cyclohexane > dichlorométhane > tétrachlorure de carbone ~ toluène > méthylisobuthylcétone > chloroforme.

Les complexes organométalliques extraits du nickel(II) dans la phase organique sont de type NiL₂2HL et NiL₂ dans les solvants non polaires et polaires respectivement.

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

1-octanol > cyclohexane > méthylisobutylcétone > tétrachlorure de carbone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène.

Mots clés: Extraction liquide-liquide, Acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique, Cuivre(II), Cobalt(II), Nickel(II), Effet de diluant.

ABSTRACT

In the present work, the extraction of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from sulfate media with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) in various polar and nonpolar solvents at 25 °C, has been carried out.

The study of the acid-base behavior of the D2EHPA in a biphasic (chloroform, toluene, dichloromethane, carbon tetrachloride, isobutyl-methyl keton, cyclohexane, 1-octanol) – water (Na_2SO_4) systems showed that the value of pK_A was increase in the order: 1-octanol < isobutyl-methyl keton < cyclohexane < carbon tetrachloride < toluene < dichloromethane ~ chloroform.

The stoichiometry of the extracted species of copper(II) in the organic phase have been found to be $\text{CuL}_2\text{2HL}$ and CuL_2 in nonpolar and polar solvents respectively.

According to the nature of the solvent, the extraction of copper(II) by D2EHPA decreased in the order: 1-octanol > cyclohexane > isobutyl-methyl keton > carbon tetrachloride > dichloromethane > chloroform ~ toluene.

The stoichiometry of the extracted species of cobalt(II) in the organic phase have been found to be $\text{CoL}_2\text{2HL}$ and CoL_2 in nonpolar and polar solvents respectively.

According to the nature of the solvent, the extraction of cobalt(II) by D2EHPA decreased in the order: 1-octanol > cyclohexane > dichloromethane > carbon tetrachloride ~ toluene > isobutyl-methyl keton > chloroform.

The stoichiometry of the extracted species of nickel(II) in the organic phase have been found to be $\text{NiL}_2\text{2HL}$ and NiL_2 in nonpolar and polar solvents respectively.

According to the nature of the solvent, the extraction of nickel(II) by D2EHPA decreased in the order: 1-octanol > cyclohexane > isobutyl-methyl keton > carbon tetrachloride > dichloromethane > toluene ~ chloroform.

Key words: Solvent extraction, Di-(2-ethylhexyl) phosphoric, Copper(II), Cobalt(II), Nickel(II), Diluant effect.

ملخص

لقد قمنا في هذا العمل باستخلاص النحاس (II) ، الكوبالت (II) ، والنيكل (II) بطريقة سائل - سائل من وسط كبريتي باستعمال حمض ثنائي-2 ميثيل هيكسيل فوسفوريك (D2EHPA) في مذيبات عضوية قطبية و غير قطبية و ذلك في درجة حرارة ثابتة 25 م°.

دراسة سلوك الحمض (D2EHPA) في نظام ذو طورين (كلوروفورم، ميثيل بنزان، ثنائي كلوريد الميثان، رباعي كلوريد الكربون، ميثيل ازوبيتيل كيتون، هكسان حلقي، أوكتانول-1) - ماء (Na₂SO₄) وذلك بطريقة المعايرة حمض بأساس أثبتت أن pK_A تتزايد كالتالي:

أوكتانول-1 > ميثيل ازوبيتيل كيتون > هكسان حلقي > رابع كلوريد الكربون > ميثيل بنزان > ثنائي كلوريد الميثان ~ كلوروفورم

المركبين المستخلصين للنحاس (II) في المذيبات العضوية القطبية و الغير القطبية هما CuL₂ و CuL₂2HL على التوالي.

وفقا لطبيعة المذيب، فان استخلاص النحاس (II) بالحمض D2EHPA قد انخفض حسب الترتيب التالي : أوكتانول-1 < هكسان حلقي < ميثيل ازوبيتيل كيتون < رابع كلوريد الكربون < ثنائي كلوريد الميثان < كلوروفورم ~ ميثيل بنزان.

المركبين المستخلصين للكوبالت (II) في المذيبات العضوية القطبية و الغير القطبية هما CoL₂ و CoL₂2HL على التوالي.

وفقا لطبيعة المذيب، فان استخلاص الكوبالت (II) بالحمض D2EHPA قد انخفض حسب الترتيب التالي : أوكتانول-1 < هكسان حلقي < ثنائي كلوريد الميثان < رابع كلوريد الكربون ~ ميثيل بنزان < ميثيل ازوبيتيل كيتون < كلوروفورم

المركبين المستخلصين للنيكل (II) في المذيبات العضوية القطبية و الغير القطبية هما NiL₂ و NiL₂2HL على التوالي.

وفقا لطبيعة المذيب، فان استخلاص النيكل (II) بالحمض D2EHPA قد انخفض حسب الترتيب التالي : أوكتانول-1 < هكسان حلقي < ميثيل ازوبيتيل كيتون < رابع كلوريد الكربون < ثنائي كلوريد الميثان < كلوروفورم ~ ميثيل بنزان.

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل - سائل، حمض ثنائي-2 ميثيل هيكسيل فوسفوريك، النحاس (II)،

الكوبالت (II) ، النيكل (II) ، تأثير المذيب العضوي.

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. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

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 cuivre(II), du cobalt(II) et 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.

La détermination et l'amélioration de ces paramètres se feront par la variation du pH, de la concentration de l'extractant, ainsi que la variation de la nature du diluant.

L'objectif de ce travail est de rechercher un diluant appelé aussi solvant, pour solubiliser et diluer les extractants. Grâce à cette dilution, il devient possible d'ajuster la concentration de ces extractants à la valeur la plus favorable au bon rendement et à la sélectivité des extractions.

La présente étude a été donc entreprise pour évaluer entièrement la nature de l'interaction avec le diluant pour ce système d'extraction.

Plusieurs solvants polaires, particulièrement (alcool, cétone), ont été utilisés comme diluants en plus des solvants non polaires d'hydrocarbures.

Le travail réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale se divise en cinq chapitres dont le premier concerne les généralités et les éléments bibliographiques sur l'extraction liquide-liquide des métaux.

Le second chapitre traite de l'étude du comportement acido-basique dans un système à deux phases par titrage pH-métrique de l'extractant D2EHPA dans différents diluants.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique dans différents diluants polaires et non polaires.

Le quatrième chapitre est résumé à l'étude de l'extraction du cobalt(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique dans différents diluants polaires et non polaires.

Le cinquième chapitre est enfin consacré à l'étude de l'extraction du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique dans différents diluants polaires et non polaires.

Une conclusion générale clora ce travail et mettra en relief à la fois les points forts établis et les perspectives à venir.

CHAPITRE I

GENERALITES ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES 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, encore appelée extraction par solvant, consiste à mettre en contact deux solutions non miscibles, l'une étant en général une solution aqueuse et l'autre une solution organique contenant un ou plusieurs extractant (E) et un diluant organique.

Chaque soluté M à extraire se partage entre les deux phases.

L'équilibre est alors caractérisé par un coefficient de distribution D, égal au rapport des concentrations dans chacune des phases:



$$D = \frac{[\overline{ME}]}{[M]}$$

Les espèces situées en phase organique sont surlignées.

On peut favoriser le passage d'un soluté d'une phase à une autre, par exemple de la phase aqueuse à la phase organique, en ajustant la composition de l'une ou l'autre des solutions, permettant ainsi la mise en oeuvre de réactions acide-base, par la formation de complexes ou de paires d'ions.

Le soluté peut ensuite être de nouveau extrait par une solution aqueuse de composition différente. Si l'on favorise le passage du soluté de la phase aqueuse à la phase organique, on dit que l'on réalise une "extraction". Dans le cas inverse, le passage du soluté de la phase organique à la phase aqueuse, on parle de "desextraction".

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages, c'est une méthode de mise en oeuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé, tant pour l'isolement de quantités importantes de substance que pour des éléments en traces.

I-1-2-Principe de base de l'extraction liquide - liquide

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

Le processus de complexation a lieu à l'interface entre les deux liquides mis en contact. L'interface entre les deux phases se caractérise par une forte concentration des molécules d'agents complexant dont les groupement hydrophiles trempent dans la phase aqueuse; il se forme ainsi un front interfacial très polarisé qui a pour effet d'attirer de la phase aqueuse les molécules (cations + anion) des sels ou d'acides [1-4].

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

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

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

On peut donc écrire:

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

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

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

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

a: activité chimique de M.

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

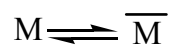
P: constante de partition.

I-1-3-Paramètres de l'extraction

I-1-3-1-Expression du partage

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

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



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

$$K = \frac{a_{\overline{M}}}{a_M} \quad (1)$$

avec a_M et $a_{\overline{M}}$, respectivement les activités de M dans les phases aqueuse et organique.

On définit les activités dans l'échelle des molarités.

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

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_o}$$

avec

γ_M : coefficient d'activité de M.

$[M]$: concentration molaire de M.

C_o : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L⁻¹.

L'expression (1) devient alors:

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

Trois cas peuvent se présenter:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

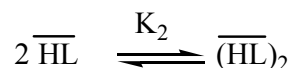
$[M]$: concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse.

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

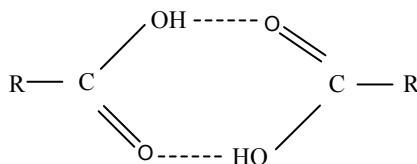
Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$) [6].

I-1-3-2-Dimérisation de la molécule extractante en phase organique

Certaines molécules peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre [7]:



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):

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

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

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

Ou

$$d = \frac{\overline{[HL]} + 2\overline{[HL]_2}}{[HL]} \quad (3)$$

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

$$d = K_d (1 + 2K_2 K_d [HL])$$

avec $K_d = \frac{\overline{[HL]}}{[HL]}$

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

I-1-3-3-Efficacité d'une extraction

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

$$E\% = 100 \frac{C_M V_M}{C_M V_M + C_M V_M} = 100 \frac{D}{D + (V_M / V_M)}$$

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

Quand les volumes des deux phases sont égaux ($V_M = V_M$).

$$E\% = 100 \frac{D}{D + 1}$$

I-1-3-4-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

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

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 [5].

I-1-4-Classification des différents systèmes d'extraction

La distribution d'une espèce donnée entre les phases mise en jeu dans les opérations d'extraction liquide-liquide, peut être de nature chimique ou physique.

Dans le premier cas, des réactions chimiques entre l'espèce à extraire et des réactifs, appartenant ou ajoutés au milieu, ont souvent lieu pour former une entité extractible qui est une espèce plus complexe et douée d'affinité pour le solvant servant à l'extraction.

Dans le cas de nature physique, la distribution de l'espèce au cours de l'extraction ne dépend que de sa solubilité dans les deux phases dans lesquelles la nature chimique de cette espèce est identique.

Plusieurs systèmes de classification existent dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominent. Le premier est présenté par Tremillon [7] et le second par Marcus et Kertes [8]. 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 oeuvre 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 solvatation en phase organique
- Distribution par formation de paires d'ions

I-1-4-1-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.

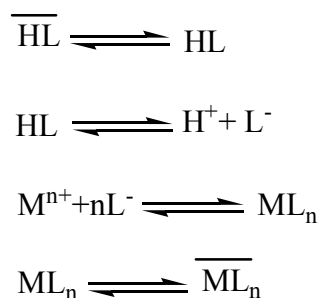
Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

I-1-4-2-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 HL situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement). Le complexe formé ML_n est neutre électriquement et "complètement" coordiné.

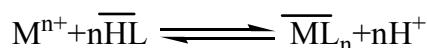
L'extractant HL est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse.

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 \overline{HL} , \overline{ML}_n en phase organique.

On a alors:



La constante d'équilibre s'écrit comme suit:

$$K = \frac{a_{H^+}^n \cdot a_{\overline{ML}_n}}{a_{M^{n+}} \cdot a_{\overline{HL}}^n}$$

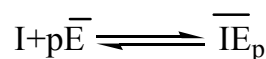
L'extractant se comporte comme un acide faible vis-à-vis du métal à extraire. Ainsi, le pH a une très forte influence sur l'extraction.

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-1-4-3-Distribution impliquant une solvation en phase organique

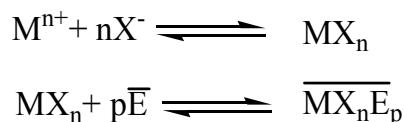
La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de 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:

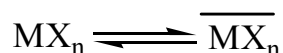


Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée. C'est ce qui se passe avec un ion métallique M^{n+} . Un contre-ion, halogène X^- par exemple, joue le rôle de ligand afin 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 solvation a alors lieu en phase organique:



I-1-4-4-Distribution par formation de paires d'ions

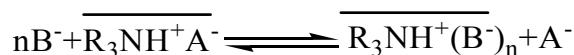
L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit 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:



I-1-5-Phénomène de synergie et antagonisme

I-1-5-1-Définition

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide-liquide est donnée par M. Taube [9]. La synergie est l'augmentation du coefficient de distribution d'un métal par utilisation d'un mélange de deux extractants. L'effet inverse est appelé synergie négative ou antagonisme.

On quantifie le phénomène en déterminant le coefficient de synergie S:

$$S = \text{Log} \frac{D_{1+2}}{D_1 + D_2}$$

S > 0 synergie positive

S < 0 synergie négative

S = 0 pas d'effet

D₁: coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 1.

D₂: coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 2.

D₁₊₂: coefficient de distribution obtenue avec le mélange 1+2.

I-1-5-2-Systèmes synergiques

T.V. Healy [10] établit la classification suivante pour tous les systèmes de synergie par association de deux extractants:

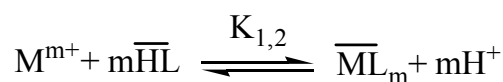
- Extractant échangeur de cations / extractant neutre
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anion
- Extractant échangeur d'anions / extractant solvant
- Deux extractants échangeurs de cations
- Deux extractants neutres
- Deux extractants échangeurs d'anions

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.

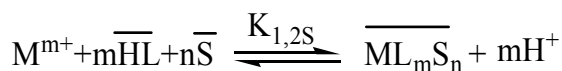
En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N. Irving[11], permettant de prévoir la synergie:

- 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.

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



(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-1-6-Les diluants et leur rôle

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

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

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

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

Souvent, des critères d'ordre économique et technique entrent en jeu dans le choix [12].

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

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

- **solvants protiques** (hydrogène mobile): eau, ammoniac, alcools, phénols, acides, amides non substitués;
 - **solvants aprotiques dipolaires** (ne peuvent pas donner de protons mais sont fortement polaires): cétones, diméthylformamide, dérivés nitrés, nitriles, sulfones;
 - **solvants aprotiques apolaires** essentiellement les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.
- Ces classifications n'ont rien de rigoureux, de nombreuses autres sont encore proposées.

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

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

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

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

Tableau 1: Principaux solvants utilisés en extraction liquide-liquide [13,14].

Solvant	μ (Debye) Moment dipolaire	ϵ à 25°C Constante diélectrique	Solubilité dans l'eau à 25°C %mas.
<i>c</i> -Hexane	0	2.02	0.0055
<i>n</i> -Hexane	0.09	1.88	0.00123
<i>n</i> -Octane	~0	1.95	6.6×10^{-7}
<i>n</i> -Dodecane	~0	2.00	3.7×10^{-9}
Benzène	0.	2.27	0,179
Toluène	0.31	2.38	0.0515
Ethylbenzène	0.37	2.40	0.0152
<i>p</i> -Xylène	0.	2.27	0.0156
Dichlorométhane	1.14	8.93	1.30
Chloroforme	1.15	4.89	0.815(20°C)
Tétrachlorure de carbone	0.	2.24	0.077
1,1-Dichloroéthane	1.82	10.00	5.03(20°C)
1,2-Dichloroéthane	1.83	10.36	0.81(20°C)
Trichloroéthylène	0.8	3.42	0.137
Chlorobenzène	1.69	5.62	0.0488(30°C)
1,2-Dichlorobenzène	2.50	9.93	0.0156
Eau	1.85	78.36	-
1-Butanol	1.75	17.51	7.45
1-Hexanol	1.55	13.39	0.7061
1-Octanol	1.76	10.34	0.0538

2-Ethyl-1-hexanol	1.74	4.4	0.07(20°C)
Ether diéthylique	1.15	4.20	6.04
Ether di-isopropyle	1.22	3.88	1.2
Bis(2-chloroethyl) ether	2.58	21.20	1.02(20°C)
Methyl ethyl ketone	2.76	18.11	24.0(20°C)
Methyl isobutyl ketone	2.70	13.11	1.7
Cyclohexanone	3.08	15.5	2.3(20°C)
Acétylacétone	2.78	25.7	16.6(20°C)
Ethyl acétate	1.78	6.02	8.08
Propylène carbonate	4.94	64.92	17.5
Nitrométhane	3.56	35.87	11.1
Nitrobenzène	4.22	34.78	0.19(20°C)
Benzonitrile	3.92	35.94	0.2
Tri- <i>n</i> -butyl phosphate	2.18	8.95	0.039

I-2-ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

L'extraction liquide-liquide constitue une technique de choix qui permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés à partir de solutions aqueuses.

Fortement développée depuis les années 40, 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. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

Dans le but d'extraire le cuivre(II), le cobalt(II) et le nickel(II) et d'étudier l'effet de solvant sur l'extraction liquide-liquide par l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique; nous avons fait une recherche bibliographie sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels et l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique en particulier.

I-2-1-Les grandes classes d'agents extractants

Il existe plusieurs systèmes de classification des agents extractants dont le plus important se base sur leur mécanisme d'action dans l'extraction des métaux. Les extractants les plus connus peuvent être classés comme suit [15-24]:

▪ Les extractants acides:

-Les acides mono- et dialkylphosphoriques, tels que les acides mono- et di-(2-éthylhexyl) phosphoriques et l'acide di(p-octylphényl)phosphorique.

-Les acides phosphoniques, comme par exemple l'acide mono(2-éthylhexyl)phosphonique.

-Les acides phosphiniques, comme l'acide di(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique et l'acide di(2-éthylhexyl)phosphinique.

▪ Les extractants basiques:

Les amines primaires, secondaires et tertiaires et les sels d'ammonium quaternaires, tels que: la di(tridécyl)amine, la di(isotridécyl)amine, la tri(octyl)amine, la tri(isooctyl)amine et le chlorure de tri(octylméthyl)ammonium.

▪ Les extractants par solvatation:

-Les trialkylphosphates, comme le tri(n-butyl)phosphate.

-Les dialkylalkylphosphonates, tel que le di-n-butylbutylphosphonate.

-Les oxydes de tri-alkylphosphines comme exemple l'oxyde de tri-octyl phosphine.

▪ **Les extractants par chélation:** les oximes, les acylpyrazolones et les hydroxy bases de Schiff.

Comme dans le cas de la classification des systèmes d'extraction, il n'existe aucune classification pleinement satisfaisante d'agents extractants, car il reste toujours des extractants spéciaux qui n'entrent dans aucune des grandes catégories classées.

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

- un faible prix de revient
- une très faible solubilité dans les phases aqueuses
- une très forte solubilité dans les diluants couramment utilisés
- une bonne stabilité chimique pour une réutilisation dans plusieurs cycles d'extraction
- formation d'émulsion instable avec les phases aqueuses
- un fort pouvoir d'extraction
- doit permettre une réextraction facile
- être ininflammable, non volatil et non toxique
- avoir une bonne cinétique d'extraction

I-2-2-Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels

Plusieurs types de molécules sont susceptibles d'extraire le cuivre(II), le cobalt(II) et le nickel(II). L'extraction s'effectue soit par formation de paires d'ions, par solvatation, soit par chélation. Ces schémas d'extraction ne sont toutefois pas exclusifs puisqu'ils peuvent coexister; ainsi il n'est pas rare de rencontrer un extractant agissant à la fois comme chélatant et solvant dans un même procédé. Dans tous les cas, on peut toujours différencier les extractants en fonction du type de groupements mis en jeu dans la liaison avec le métal.

Ainsi, selon la nature de l'atome mis en jeu dans la liaison métal extractant (atome d'azote, d'oxygène ou un autre type d'atome donneur), la liaison sera plus ou moins forte, plus ou moins stable. Ceci aura alors une influence sur l'extraction.

Cependant, d'autres paramètres influencent l'extraction: nous verrons que la structure générale de l'extractant est, elle aussi, très importante.

I-2-2-1-Composés azotés

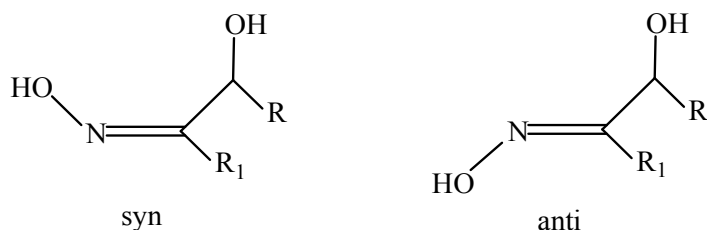
Dans cette catégorie sont regroupées toutes les espèces contenant au moins un atome d'azote au niveau du site réactionnel de l'extractant.

Lorsque l'extraction de l'ion métallique est réalisée par formation de liaison N-métal, l'extractant agit généralement en tant que solvant. Cela est dû au pKa relativement élevé des systèmes azotés. Cependant, d'autres atomes donneurs présents dans la molécule, tels que l'oxygène ou le soufre, sont susceptibles d'induire également une liaison avec le métal à extraire. Dans ce groupe, on trouve essentiellement les hydroxyoximes, les oximes, les pyrazols et les hydroxy bases de Schiff.

▪ Extraction par des hydroxyoximes

Les hydroxyoximes ont la particularité de regrouper en leur sein une partie oximique et une partie alcoolique, leur conférant à la fois la possibilité d'agir en tant qu'agent chélatant (liaison O-métal) et solvant (liaison O-métal et N-métal). De part leur structure, les hydroxyoximes sont susceptibles de former des agrégations dans des solvants généralement peu polaires.

Elles peuvent exister sous la forme de deux isomères syn et anti:



avec $R > R_1$ et R ou R_1 et un groupement hydroxyle.

Figure 1: Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime

T. Sato et coll. [25] ont étudié l'extraction du nickel ($0,16 \text{ mol.L}^{-1}$) dans une solution d'acide chlorhydrique contenant du cuivre et du cobalt par la 5-8- diéthyl-7-hydroxydodecan-6-oxime (LIX 63) ($0,32 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le kérosène.

Pour le nickel(II), le cuivre(II) et le cobalt(II), l'extraction est maximale pour un pH de 5 environ. Le cuivre est mieux extrait que le nickel, lui-même mieux extrait que le cobalt ($\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$). L'équilibre est atteint en 2 heures pour le nickel et 20 minutes pour le cuivre et le cobalt. Le coefficient de distribution des métaux covalents Cu, Ni, Co augmente lorsque la concentration de l'acide chlorhydrique augmente, cela jusqu'à des concentrations de 4 à 5 mol.L^{-1} . Ceci suggère que la concentration des ions chlorure est un des facteurs contrôlant l'extraction en milieu très acide.

L'analyse IR des complexes extraits ($[LIX\ 63] = 0,02\ \text{mol.L}^{-1}$, $[Cl^-] = 2\ \text{et}\ 9\ \text{mol.L}^{-1}$) pour tous les métaux, suggère que les espèces formées en phase organique possèdent une structure dans laquelle un groupement oxime est coordonné au métal par un atome d'oxygène et d'azote.

Le complexe du cuivre a une structure plane carrée.

Le nickel ($[Cl^-] = 2\ \text{mol.L}^{-1}$ et $[LIX\ 63] = 0,32\ \text{mol.L}^{-1}$ dans le kérosène) quant à lui, a une symétrie octaédrique.

Enfin, le cobalt est à la fois présent sous les formes octaédriques ($[Cl^-] = 4\ \text{mol.L}^{-1}$ et $[LIX\ 63] = 0,6\ \text{mol.L}^{-1}$) et tétraédrique ($[Cl^-] = 8\ \text{mol.L}^{-1}$).

Il est important de noter que la 2-hydroxy-5-nonyl-acetophenone oxime (LIX 84-I) forme des dimères dans des solvants non polaires tel que le tétradécane [26].

C. Parija et coll. [26,27] ont montré qu'en milieu sulfate d'ammonium ($23,6\ \text{kg.m}^{-3}$), le nickel(II) ($20,5\ \text{kg.m}^{-3}$) pouvait être extrait par la LIX 84-I (40 % en vol.) dans le kérosène, cela pour des pH neutres ou basiques ($\text{pH}_{1/2}=7,3$). Le complexe formé n'est pas très stable, ce qui facilite la dés extraction. Cette dernière est réalisée avec une solution d'acide sulfurique de concentration supérieure à $100\ \text{kg.m}^{-3}$.

K. Tait Brian [28] a étudié l'extraction des métaux ($0,02\ \text{mol.L}^{-1}$) Ni(II), Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) et Mn(II) en présence de sulfate de sodium ($1,0\ \text{mol.L}^{-1}$) par la N-phénylhydroxamique (LIX 1104) ($0,25\ \text{mol.L}^{-1}$) dans le toluène.

Leur étude a mis en évidence que seul le cuivre(II) est extrait à de faible pH ($\text{pH}_{1/2}\ \text{Cu(II)} = 2,3$). Tous les autres métaux sont extraits pour des $\text{pH}_{1/2}$ supérieurs ou égaux à 5. Ainsi, pour le nickel, $\text{pH}_{1/2} = 5,5$.

L'extraction des ions métalliques peut être décrite par la réaction générale suivante:



avec HL = LIX 1104

Ces auteurs ont déterminé, pour chacun des métaux, le type de complexe extrait. Ils ont trouvé des complexes de stoechiométrie ML_2 pour le manganèse, le cobalt, le zinc et le cadmium et $ML_2(HL)$ pour le nickel et le cuivre.

D'autres auteurs [29] ont aussi montré l'existence des complexes suivants: CuL_2 , CoL_2 et $\text{NiL}_2(\text{HL})$ lors de l'extraction des mêmes métaux par l'acide N-phénylhydroxamique.

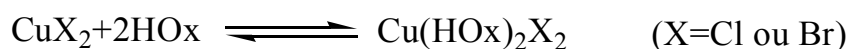
▪ Extraction par des oximes

Tout comme les hydroxyoximes, les oximes (aldoximes et cétoximes), composés de type R(H)C=NOH , peuvent exister sous deux formes: les isomère syn et anti (figure 2).



Figure 2: Isomères syn et anti de l'oxime

K. Inoue et coll. [30] ont étudié l'extraction de différents métaux et particulièrement du cuivre(II) en milieu chlorure ou bromure par la 2-éthylhexanal oxime (EHO). Cette dernière permet d'extraire ce métal d'un milieu acide ($[\text{HCl}] > 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Cependant la cinétique de cette extraction est relativement lente puisqu'il faut entre 2 et 6 heures pour atteindre l'équilibre.



Où HOx représente l'oxime.

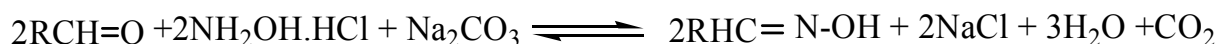
Ce milieu fortement acide permet aussi d'extraire le nickel, mais dans des proportions moindres. De plus, il est nécessaire que la concentration de l'acide soit supérieure à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Une séparation cuivre(II)-nickel(II) est alors envisageable puisque, pour une concentration de $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide, on extrait 50% du cuivre et 0% du nickel(II).

L'augmentation de l'acidité implique une augmentation de la concentration des ions halogénés et favorise ainsi l'extraction. Toutefois pour de très fortes concentrations d'acide, le pourcentage d'extraction chute fortement et cela, quel que soit le métal.

Les auteurs attribuent ce phénomène à l'apparition de complexes non extractibles du type: CuCl_3^- et CuCl_4^{2-} .

Cependant, une décroissance aussi forte laisse supposer qu'il s'agit plutôt d'une destruction de l'extractant dû à une trop forte acidité ($[H^+] > 8 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce phénomène a d'ailleurs été constaté par L.D. Redden et coll. [31] avec la 2-éthylhexanal oxime. Cette dernière se dégrade en milieu extrêmement acide pour former l'aldéhyde correspondant: $RHC=O$. Cependant, en présence d'une solution de sel d'hydroxylamine ($NH_2OH.HCl-Na_2CO_3$), l'aldéhyde réagit suivant la réaction ci-dessous et il est possible de reformer l'oxime dégradée:



▪ Extraction par des pyrazolones

D. Barkat et coll. [32,33] ont étudié l'extraction des métaux de transitions tels que le zinc(II) et le cadmium(II) en milieu sulfate par 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en fonction de la concentration de l'extractant, la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse.

Les valeurs des constantes d'extraction du zinc(II) et du cadmium(II) sont résumées dans le tableau 2.

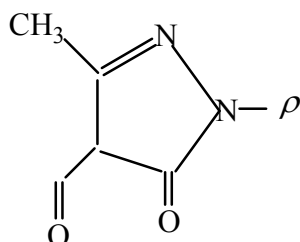
Tableau 2: Les valeurs de $\text{Log } K_{\text{ex}}$ du zinc et du cadmium dans différents diluants.

Diluant	Toluène	Chloroforme	Méthylisobuthylcétone
Zinc	-6.16	-6.17	-3.76
Cadmium	-9.01	-9.06	-6.11

Pour les deux métaux, la meilleure extraction suit l'ordre suivant:

méthylisobuthylcétone > toluène ~ chloroforme.

W. Mickler et coll. [34] se sont intéressés à l'extraction des métaux tel que le nickel(II) par la 4-acyl-5-pyrazolone, dont la formule développée générale est:



avec ρ groupement acyle.

Lorsque la concentration des ions métalliques varie de 10^{-5} à 10^{-4} mol.L⁻¹ pour une concentration de l'extractant de 10^{-3} à 10^{-2} mol.L⁻¹ dans le kérosène, les auteurs trouvent pour le nickel(II) un pH de demi-extraction de 6,70, lorsque l'extractant est la 4-stéaroyl-pyrazol-5-one ou la 4-2-éthylhexanoyl-pyrazol-5-one.

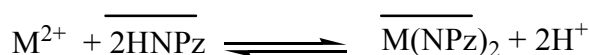
M.C. Ogwuegbu et coll. [35] se sont intéressés à l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre et du fer(III) ($0,02$ mol.L⁻¹) par la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) utilisé à $0,02$ mol.L⁻¹, dans le chloroforme ou dans un mélange de 80% de chloroforme et 20% d'alcool benzylique.

L'extraction est effectuée en milieu sulfate dans une cellule agitée mécaniquement durant 1 heure. Les pH de demi-extraction obtenus par les auteurs, sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3: pH de demi-extraction de différents ions métalliques ($0,02$ mol.L⁻¹) par la HNPz ($0,02$ mol.L⁻¹).

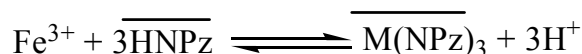
	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(III)
pH _{1/2}	3.1	4.0	1.9	1.8

La réaction générale d'extraction est la suivante:



avec M: Ni(II), Co(II) et Cu(II).

Pour le fer(III) on a:

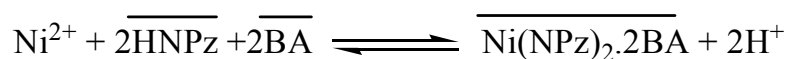


Le complexe du nickel est jaune, celui du cobalt orange, celui du cuivre vert-gris et le complexe du fer est rouge-bordeaux. Ces couleurs sont généralement signe de la présence de molécules d'eau au sein du complexe extrait.

Le fer(III), le cobalt(II) et le cuivre(II) sont quantitativement extraits par HNpz, quel que soit le diluant utilisé: chloroforme, benzène, toluène ou éthylacétate. L'extraction du nickel dans ces diluants est faible, même après une heure. Par exemple avec le chloroforme seul, moins de 40% du nickel sont extraits. Cependant, un mélange de chloroforme (80%) et d'alcool benzylique (20%) permet d'extraire 100% du nickel. La présence d'alcool benzylique crée donc un effet de synergisme permettant d'améliorer le taux d'extraction.

Les auteurs ont trouvé que ce synergisme est dû à la formation de complexes chélatés entre l'alcool benzylique et le complexe du nickel dihydraté $\text{Ni}(\text{NPz})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

L'équation générale de cette réaction d'extraction est la suivante:



avec BA: Alcool benzylique

Il est intéressant de noter que le diluant intervient dans l'extraction.

La dés extraction du nickel, du cobalt et du cuivre est réalisée par contact, volume à volume, avec une solution de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique, en moins de 5 minutes.

Pour le fer(III), 20 minutes sont nécessaires en présence de 3 mol.L^{-1} d'acide chlorhydrique.

▪ Extraction par des hydroxy bases de Schiff

L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par des nouvelles molécules extractantes à savoir les hydroxy bases de Schiff a été étudiée en fonction du pH, de la concentration de l'extractant et de la force ionique. La stoechiométrie des complexes extraits est du type $\text{CuL}_2(\text{HL})$ et les constantes d'extraction dépendent de la position de substituant sur la partie aniline[36,37].

D'autre part l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par la salicylidèneaniline dans différents diluants a été aussi étudiée par Y. Boukraa et coll.[38]. Différentes stoechiométries des complexes organométalliques extraits ont été déterminées par la méthode d'analyse des pentes. Le mode principal d'action du salicylidèneaniline au cours de l'extraction des métaux est l'échange cationique et les espèces extraites sont: $\text{CuL}_2(\text{HL})$, $\text{CoL}_2(\text{HL})$ et le NiL_2 .

L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par N-(2-hydroxybenzylidène) aniline a été étudiée en fonction des paramètres suivants: pH, la concentration d'extractant, la nature de diluant et la température. Les espèces extraites sont CuL_2 dans le cyclohexane et le toluène et un mélange des espèces CuL_2 et CuL_2HL dans le chloroforme[39].

I-2-2-2-Composés oxygénés

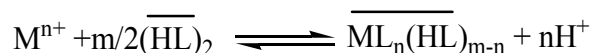
Dans cette catégorie nous référençons uniquement les composés contenant des atomes d'oxygène comme sites actifs.

▪ Extraction par des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques (RCOOH) peuvent extraire les ions métalliques par échange cationique grâce à leur fonction acide, mais aussi par solvatation en impliquant le doublet libre de la fonction C=O .

J.S. Preston [40] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique¹⁰, 2-bromodécanoïque, naphthénique et diisopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un $\text{pH}_{1/2}$ de 4,49. Avec d'autres composés, le $\text{pH}_{1/2}$ est supérieur à 5,26 et atteint 6,34 dans le cas de l'acide versatique.

Le mécanisme thermodynamique mis au jour par l'auteur reflète, comme nous l'avons dit précédemment, la possibilité pour ce type d'acide d'extraire à la fois par échange cationique et solvatation:



En milieu sulfate, E. Jääskeläinen et coll.[41] confirment ce mécanisme d'extraction pour le nickel(II).

L'étude de l'extraction synergique du cuivre (II) en milieu sulfate par l'acide caprique, en présence et en absence de l'oxyde tri-n-octylphosphine (TOPO) dans le chloroforme a été effectuée. La présence de TOPO dans le système chloroforme-eau (Na_2SO_4) a montré que la stoechiométrie du complexe extrait dépend de la concentration de l'agent synergique TOPO[42].

▪ Extraction par des cétones

Les cétones sont des composés de type $R(C=O)R'$. Elles permettent l'extraction d'ions métalliques à travers l'atome d'oxygène doublement lié au carbone. L'extraction s'effectue par solvatation. En effet, compte tenu qu'aucun hydrogène labile n'est présent sur la cétone, cet extractant ne peut agir comme un échangeur cationique.

Outre ces cétones, la littérature recense les β -dicétones, telle que la l'Hostarex DK-16.

L'Hostarex DK-16 est une β -dicétone permettant notamment l'extraction du cobalt, du zinc, du cuivre, du fer et du nickel.

S. Przeszlakowski et coll. [43] se sont intéressés à ces métaux. En milieu ammoniacal ($[NH_4SO_4] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$), pour une concentration des ions métalliques de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et pour une concentration d'Hostarex de 2,5% (v/v), les auteurs ont montré que le fer(II) était le mieux extrait pour un $pH_{1/2}$ de 1,55, suivi du cobalt(II) pour un $pH_{1/2}$ de 4,0. Le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) ont approximativement le même $pH_{1/2}$ d'extraction ($pH_{1/2} = 6,6$).

A partir d'un pH de 8, l'extraction diminue fortement, en raison de l'apparition de complexes ammoniacaux non extractibles.

La dés extraction est rapide (3 minutes maximum) en solution diluée d'acide sulfurique.

I-2-2-3-Composés organophosphorés

Parmi ces agents extractants cités ci-dessus les extractants organophosphorés de par leurs multiples applications, occupent une place prépondérante dans les procédés d'extraction liquide-liquide.

De nombreux composés organophosphorés sont utilisés à l'échelle industrielle dans l'extraction des radioéléments, des métaux lourds et des terres rares. Grâce à leurs bonnes propriétés physico-chimiques, ces agents extractants se classent parmi les plus performants dans les procédés de traitement des minerais.

Parmi les agents extractants organophosphorés utilisés à l'échelle industrielle, on cite, le tributylphosphate(TBP), l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique(D2EHPA) et le trioctylphosphine oxyde (TOPO) [44,45].

Il existe deux classes des acides organophosphorés, les acides organophosphorés soufrés et oxygénés.

▪ Acides organophosphorés soufrés

Ont une structure très proche des acides que nous venons de voir, mais qui, grâce à l'introduction d'un atome de soufre, peuvent permettre des améliorations au niveau de l'extraction.

Les composés les plus courants sont les di-2,4,4-tri-méthylpentyl monothiophosphinique (Cyanex 302) et di-(2,4,4-tri-méthylpentyl) thiophosphinique (Cyanex 301).

Contrairement aux extractants monothiophosphiniques qui, grâce à des liaisons hydrogène intermoléculaires, se présente sous forme dimère dans des solvants de faibles polarités [8], les extractants dithiophosphiniques sont, quant à eux, sous forme monomère. En effet, le groupement S-H est un donneur de proton relativement faible [27], et l'atome de soufre agit comme un accepteur de proton, nettement moins fort que l'oxygène.

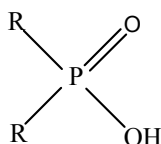
K. Tait Brian [46] s'est intéressé à l'extraction et à la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) par les Cyanex 301, 302 dans le toluène en présence de sulfate d'ammonium. Il a ainsi montré que le Cyanex 301 est l'extractant le plus puissant vis-à-vis du nickel et du cobalt.

▪ Acides organophosphorés oxygénés

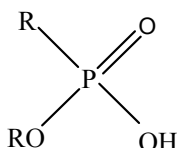
Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement POH(=O). Ce sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très utilisés en extraction liquide-liquide.

Ces extractants sont susceptibles d'extraire les ions métalliques à la fois par échange cationique et par solvation, en effet l'atome d'oxygène doublement lié avec l'atome de phosphore peut former avec un complexe neutre une liaison solvatante.

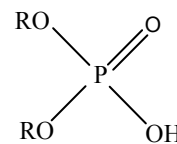
Les composés organophosphorés oxygénés les plus utilisés sont présentés dans la figure 3[47].



Acide di-(2-éthylhexyl)phosphinique
CNX ou PIA-8

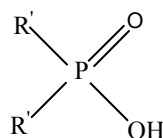


Acide di-(2-éthylhexyl)phosphonique
RD577 ou PC-88A



Acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique
DP-8R ou D2EHPA

R: CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅)CH₂-



Acide di-(2,4,4-tri-méthylpentyl)phosphinique
Cynex 272

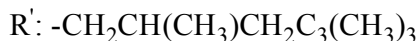


Figure 3: Acides organophosphorés oxygénés

La différence d'extraction entre les acides organophosphorés est due à plusieurs facteurs:

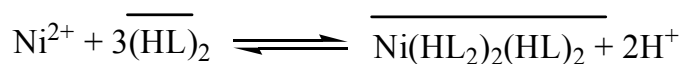
-La densité de charge du groupement P(O)O[48]. En effet, lorsque la densité de charge, portée par l'atome d'oxygène du groupement phosphoré augmente, la réactivité du groupement P(O)O vis-à-vis du métal s'affaiblit. Ce phénomène serait dû à la compétition avec les ions H^+ . De même, plus le groupement P=O est basique, plus l'extraction est facilitée.

-La présence ou non de groupement alkoxy. En effet, ces derniers augmentent le caractère donneur de l'extractant, ce qui engendre une plus grande solvataion et donc une meilleure extraction.

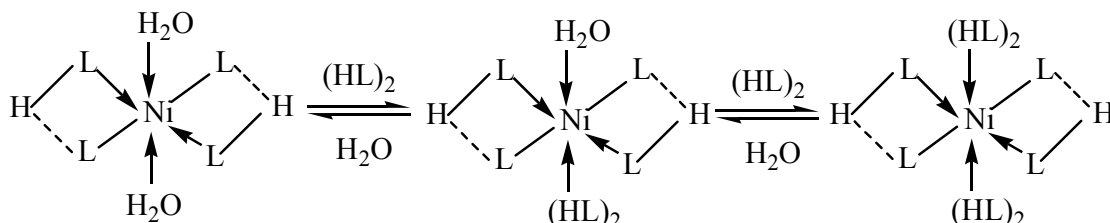
-L'acidité de l'acide organophosphoré. En effet, le mécanisme d'extraction des métaux divalents cuivre(II), zinc(II), cobalt(II) et nickel(II) est un mécanisme d'échange de cation. Donc plus l'extractant est acide, mieux il extrait l'ion métallique.

J.S. Preston [49] a montré que suivant la concentration de l'extractant (ici PC-88A), trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II):

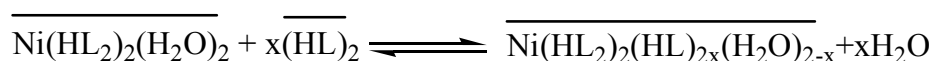
- entre 0.25 mol.L^{-1} et 0.30 mol.L^{-1} , $n = 2$;
- entre 0.38 mol.L^{-1} et $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$, $n = 3$; (décrit par l'équation ci dessous);
- enfin entre 1.00 mol.L^{-1} et 2.00 mol.L^{-1} , $n = 4$.



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

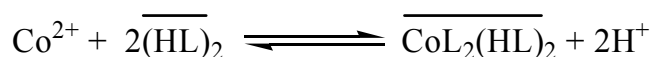


L'équation générale est donc



Le même mécanisme d'extraction pour le nickel a été déterminé par D.B. Dreisinger et coll. [50].

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



Le tableau 4 présente les constantes d'équilibre apparentes K_{ex} des réactions d'extraction du nickel et du cobalt en fonction du type de diluant.

Tableau 4: Constantes apparentes d'extraction du cobalt et du nickel. D'après I. Komasaawa et coll. [51], [52].

Métal	Phase aqueuse	Extractant	Diluant	K_{ex}
Co	0.5 kmol/m ³ (Na, H)NO ₃	PC-88A	Heptane	3.4 10 ⁻⁶
Ni				2.4 10 ^{-10**}
Co			Xylène	7.53 10 ⁻⁷
Ni				1.5 10 ^{-11**}

** : Unité m³.kmol⁻¹

J.S. Preston [49] a aussi étudié les différences de comportement entre les deux acides organophosphorés dans le xylène (PC88A et PIA 8) vis-à-vis de l'extraction du nickel et du cobalt.

Il a constaté qu'une augmentation de la température de 20°C à 50°C permettait d'extraire le cobalt(II) à un pH inférieur de 0,36 à 0,43 unité, suivant l'extractant utilisé: PIA-8 > PC88A. Par contre, pour le nickel (II), le déplacement n'est pas significatif.

G.P. Giganov et coll. [53] ont étudié dans le kérosène deux autres organophosphorés, dont l'acide dioctylphenylphosphonique(DOPPH) $(i-C_8H_{17}-\varphi)_2PO(OH)$ et l'acide dialkylphosphonique (DAPH) $R_2PO(OH)$ avec $R = C_5$ ou C_8 . L'ordre d'acidité croissante est: DAPH < DOPPH. Pour ces deux extractants pris séparément à 0,35 mol.L⁻¹ et pour un pH supérieur à 4, le nickel est le métal le moins bien extrait: Ni(II) < Co(II) < Cu(II) < Zn(II). Dans ce cas, l'extractant le plus efficace est le DOPPH, puis le DAPH.

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, encore appelé plus couramment D2EHPA, est un di-ester mono acide dont la formule semi-développée est présentée par la figure 4.

Les propriétés physico-chimiques de ce composé seront présentées dans le chapitre prochain.

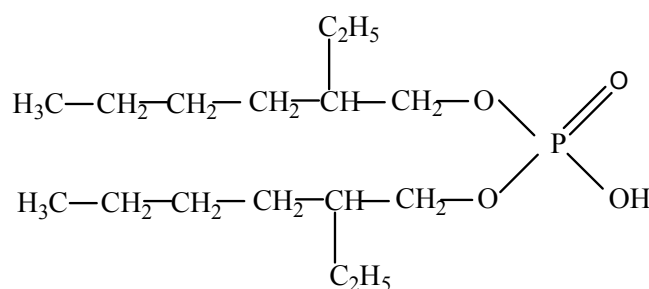


Figure 4: Formule semi-développée du D2EHPA

I-2-3-Rappels bibliographiques sur l'extraction des métaux par le D2EHPA

Le D2EHPA est un agent extractant organophosphoré acide très disponible et polyvalent. Il est utilisé et commercialisé pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels l'uranium et les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [54-59].

Son utilisation, comme agent extractant, présente plusieurs avantages à cause de sa stabilité chimique, sa faible solubilité dans la phase aqueuse, sa grande disponibilité et sa grande souplesse dans l'extraction de divers métaux.

Dans les opérations d'extraction par solvant, le D2EHPA est généralement mélangé avec d'autres substances qui jouent le rôle à la fois de diluants, ou d'agents synergiques.

Comme diluants, on peut citer: les hydrocarbures (toluène, benzène, n-heptane, cyclohexane), les hydrocarbures substitués (dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorure de carbone), les alcools (1-octanol, cyclohexanol) et les cétones (méthylisobutylcétone, diéthylcétone).

De nombreux procédés d'extraction utilisent le D2EHPA associé avec d'autres extractants, on cite comme exemple d'agents synergique le TOPO(l'oxyde de tri-n-octyl phosphine) et le TBP(tri-butyl phosphate [23,24, 58,60].

Les premières utilisations du D2EHPA dans l'extraction liquide-liquide datent depuis les années 1949 [23].

En 1955, l'usine Kerr Mc Gee à Shiprock-New Mexico, utilise déjà le D2EHPA comme extractant pour récupérer l'uranium à partir de ses minerais [24].

Aux débuts des années 1970, le laboratoire ORNL (Oak Ridge National Laboratory), a développé un procédé de récupération de l'uranium à partir du mélange D2EHPA-TOPO. Ce même procédé s'est développé rapidement et a vu son application s'accroître davantage durant les années 1980 [61-64].

Le mode principal d'action du D2EHPA au cours de l'extraction des métaux est l'échange ionique. Le proton porté par le groupement PO-H est très mobile; il est généralement échangé par les cations à extraire.

L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle P=O assure également la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation comme celui présenté par le schéma suivant [65,66]:

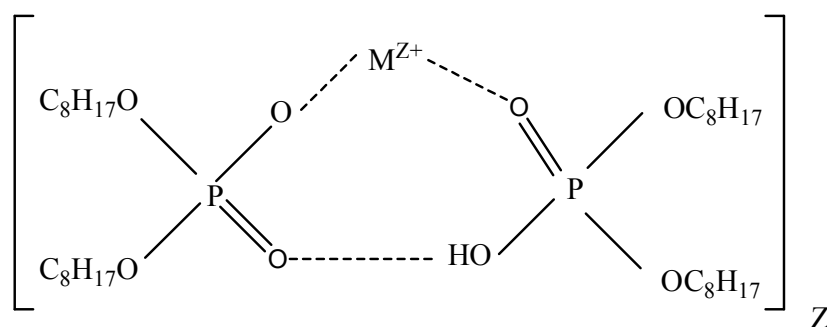
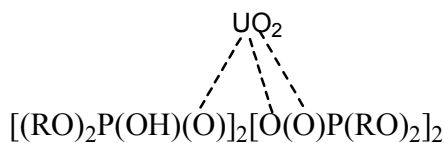
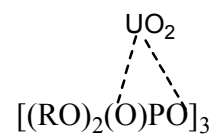


Schéma 1: Structure du complexe $MA_{2z}H_z$

Deux autres structures A et B ont été proposées, lors de l'extraction de l'ion uranyle.



Structure A



Structure B

Le mécanisme d'extraction par le D2EHPA et la nature des complexes métalliques formés, dépendent de plusieurs facteurs tels que: la concentration des cations métalliques, la nature du solvant organique, l'acidité de la phase aqueuse et le type de cations extraits.

Pour la formation de complexe dans la phase aqueuse, I. Komasa et T. Otake ont présenté la réaction chimique interfaciale de l'extraction du Cu(II), du Co(II) et du Ni(II) par le D2EHPA dans un milieu nitrate.

Dans la figure 5, on représente le mécanisme qui peut se produire dans le processus d'extraction liquide-liquide à l'interface [67].

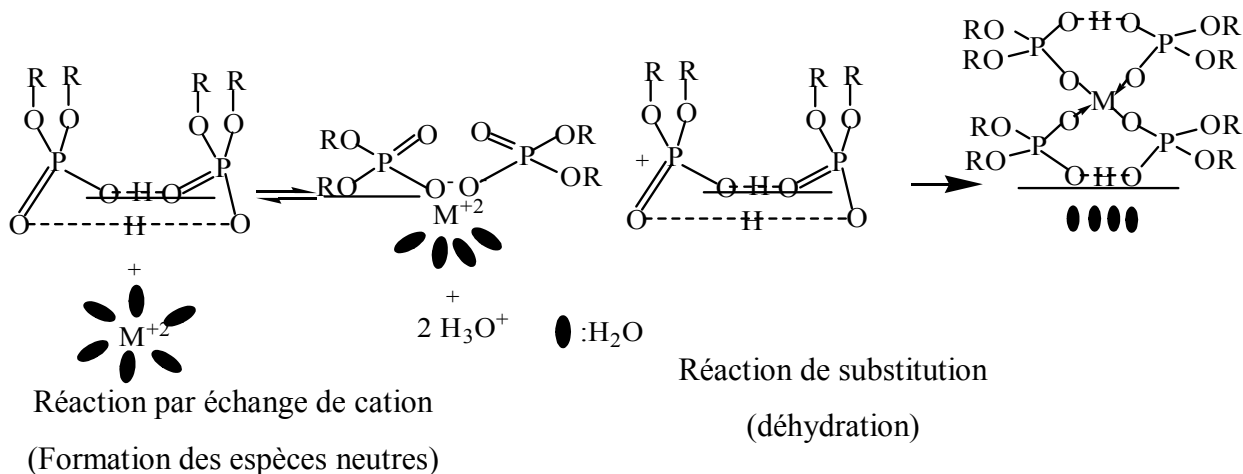


Figure 5: Mécanisme de réaction

C.I. Saint-Diaz [68] a montré dans le cas du zinc que les interactions entre la liaison phosphyle de l'extractant (P=O) et le métal, sont deux types voir la figure 6; interaction avec l'anion PO_2^- du sel $(\text{D2EHPA})_2\text{Zn}$ et interaction avec la liaison P=O coordonnée avec l'atome métallique de ce sel.

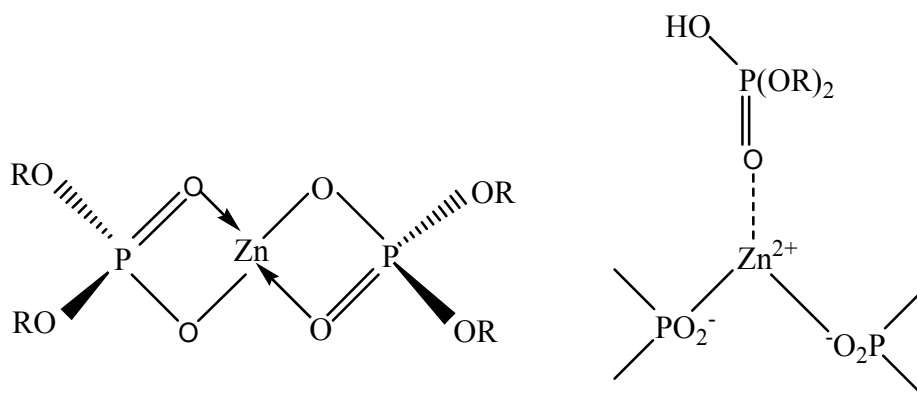


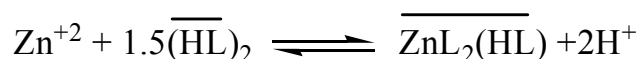
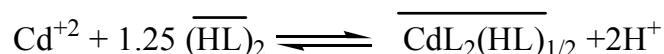
Figure 6: Interactions entre le groupement phosphoryl et l'atome de zinc dans le complexe Zn / D2EHPA

Lors de l'extraction du zinc(II) par le D2EHPA dans l'hexane, la concentration d'eau en phase organique augmente avec la concentration de l'extractant. C.I. Saint-Diaz [68] attribue cela à l'effet de solvatation, en phase organique, autour des molécules de D2EHPA.

L'extraction du nickel(II) par les acides organophosphorés donne des complexes octaédriques quelle que soit la température. Cette dernière n'a donc quasiment aucune influence sur l'extraction de ce métal. La seule façon d'améliorer l'extraction du nickel(II) est alors d'augmenter la concentration de l'extractant [68].

En 2006 A. Mellah et coll. se sont intéressés à l'extraction du Cd(II) et du Zn(II) par D2EHPA dans le kérosène à partir de l'acide phosphorique [69].

L'extraction du cadmium et du zinc par D2EHPA s'effectue selon les réactions ci-dessous:



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 avoir [8] :

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

G.M. Ritcey et G.H. Lucas était le premier a étudié l'effet de diluant sur l'extraction des métaux. Il a constaté qu'une augmentation de la polarité ou de la constante diélectrique du diluant a causé une réduction de l'efficacité de l'extraction [70].

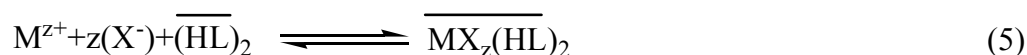
Lorsque le D2EHPA est dilué dans un solvant non polaire et quand l'extraction est effectuée à partir d'une solution aqueuse d'acidité inférieure à 1N et pour des rapports molaires complexe métallique extrait/ extractant inférieurs à 0.001, le mécanisme d'extraction est décrit par la réaction (4) [23,24,65,71].



Dans ce cas, la moitié des protons de l'acide initial sont échangés. Le produit d'extraction formé est mononucléaire avec un nombre de coordinations égales à 2z.

Quand la phase organique se charge d'avantage en ions métalliques, les proportions de cations métalliques extraits ne correspondent plus à la composition $ML_{2z}H_z$. Des complexes polynucléaires sont souvent formés avec possibilité de fixation d'anions et des molécules d'eau.

Quand l'extraction est effectuée à partir des solutions aqueuses fortement acides, le D2EHPA se comporte comme un agent de solvation par le biais de l'atome d'oxygène de son groupement phosphoryle. Son mécanisme d'extraction est semblable à celui du tributylphosphate. Ce mécanisme implique, souvent l'extraction des anions en même temps que les cations métalliques. Des complexes du type $MX_z(HL)_2$ sont souvent formés ($X^- =$ anions, tel que Cl^-) conformément au schéma réactionnel de solvation suivant [65,71].



Les équilibres (4), (5) ne constituent pas une règle générale de mécanisme d'extraction par le D2EHPA.

De nombreux autres mécanismes et divers complexes métalliques sont souvent mentionnés dans la littérature [72-74].

▪ **Pour les métaux alcalins**, comme Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , la nature des complexes extraits est de type ML_2H .

▪ **Pour les métaux alcalino-terreux**, comme par exemple Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , le complexe extrait est de type $ML_2(HL)_2$, $M(L_2H)_2$.

▪ **Pour l'éléments de transition:**

-Monovalent: comme Ag^+ , le complexe est de type ML_2H .

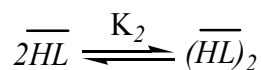
-Divalent: Zn^{2+} , Cd^{2+} , le complexe est de type $M(L_2H)_2$.

-Trivalent: Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} , le complexe est de type ML_6H_3 , $M(L_2H)_3$, $ML_3(HL)_3$.

▪ **Pour les lanthanides:** on cite, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , la nature des complexes extraits est de type ML_6H_3 , $ML_3(HL)_3$, $M(L_2H)_3$

Il est important de noter que le D2EHPA dans les solvants non polaires, peut exister sous forme d'un dimère noté $(HL)_2$ [75].

La réaction de dimérisation est la suivante:



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

Dans le cas des solvants organiques polaires, le D2EHPA existe, en prédominance, sous forme monomérique et le mécanisme d'extraction suggéré est décrit aussi par la réaction suivante [65,71]:



Quelques valeurs de constante de dimérisation K_2 pour le D2EHPA dans différents solvants ont été présentées dans le tableau 5 [75]:

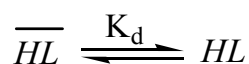
Tableau 5: Valeurs de K_2 du D2EHPA dans différents diluants en (0.05 M (Na, H) SO_4)

Diluant	$CHCl_3$	$ClCH_2CH_2Cl$	C_6H_6	$c-C_6H_{12}$	$C_6H_5CH_3$	$n-C_8H_{12}$	CCl_4	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$
LogK_2	2.76	3.91	3.94	4.61	4.47	5.29	4.47	1.00

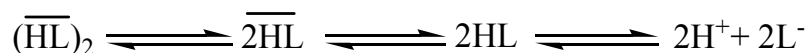
Il est clair ici que les solvants non polaires et aprotiques favorisent la formation de dimères.

Cela s'explique par la solvataion du D2EHPA qui est plus forte dans le cas de solvants polaires et protiques.

Le D2EHPA, sous forme monomérique, se partage entre les phases organique et aqueuse suivant la réaction ci-dessous



La quantité d'extractant présente en phase aqueuse sera affectée par l'équilibre monomère-dimère et par le pH de la solution comme le montrent les équilibres suivants:



Plus le pH est élevé, plus grande est la dissociation du monomère en phase aqueuse. Plus la dimérisation est importante, plus la distribution dans la phase organique de l'extractant est grande.

Les acides organophosphorés sont des extractants acides qui extraient totalement le nickel(II) pour des pH supérieurs à 5, et cela quel que soit le solvant.

Cependant, à pH = 7 en milieu sulfate 1 mol.L⁻¹, l'extraction du nickel(II) à 0,03 mol.L⁻¹ par le D2EHPA à 0,6 mol.L⁻¹ dans le Solvesso 150 est incomplète [47].

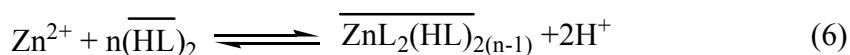
Si on utilise comme solvant de l'heptane, le pH_{1/2} du nickel passe de 6,52 à 6,12. La même remarque a été formulée par J.S. Preston [49] lorsqu'il passait du xylène à l'heptane en utilisant les mêmes extractants. Ce phénomène est sûrement à attribuer à la forte solvation réalisée par les solvants polaires sur les acides organophosphorés, rendant ainsi "les sites actifs" moins disponibles vis-à-vis des cations à extraire.

En 1984, I. Komasaawa a expliqué l'effet de diluant comme réaction ou interaction dans la phase organique. La présence de la forme dimérique entre les extractants diminue la force d'interaction entre l'extractant et le diluant [76].

Selon Z. Kolarik [77], les molécules de D2EHPA sont prédominantes sous la forme monomérique dans les diluants polaires par contre les molécules sont sous la forme dimériques une fois dissoutes dans les diluants non polaires.

Ces derniers sont préférés pour les opérations d'extraction liquide-liquide en raison de leurs faibles toxicités [78].

La réaction hétérogène globale pour le zinc avec D2EHPA dissous dans les diluants aliphatiques est généralement décrite dans la littérature comme suit:

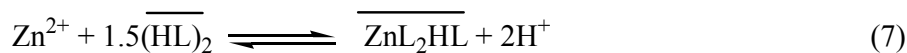


H.J. Bart et coll. [79] ont montré que le coefficient stoechiométrique n de la réaction (6) entre le zinc(II) et le D2EHPA dépend de la nature de diluant, l'équilibre de l'extraction du zinc(II) par le D2EHPA est donné par:

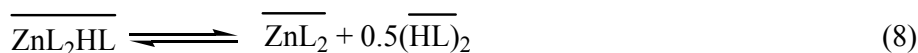
$n = 2$ pour n-dodecane, benzène et chloroforme.

$n = 1.5$ pour n-hexane, n-heptane, n-octane et aussi pour le kérosène.

En 2004 M.B. Morais et coll. ont étudié la structure moléculaire du complexe $ZnSO_4/D2EHPA$ en milieu sulfate, en utilisant la spectroscopie FT-IR. La méthode s'est avérée adéquate pour analyser les structures moléculaires des complexes. Ils ont constaté que le complexe ZnL_2HL a été formé par une réaction hétérogène(7) à l'interface liquide-liquide et le complexe ZnL_2 par une réaction homogène(8) dans la phase organique. Ils ont proposé les réactions suivantes pour décrire l'équilibre du système réactif $ZnSO_4/D2EHPA$ en n-heptane ($n = 1.5$) [80]:



à l'interface liquide-liquide



dans la phase organique

Une quantité négligeable de l'eau de la phase aqueuse est transférée à la phase organique pendant l'extraction du zinc à partir de milieu acide sulfurique par le D2EHPA. Le même comportement n'a pas été trouvé pour le système $NiSO_4/D2EHPA$ [68].

G. Vandegrift et E. Horwitz [81] ont montré que les espèces sous forme monomères de D2EHPA sont plus actives à interface que les espèces présentent sous la forme dimère.

R. Grimm et Z. Kolarik [82] ont réalisé l'extraction du zinc(II), du cuivre(II), du cobalt(II), du cadmium(II) et du nickel(II) dans des milieux aqueux différents, 1M (Na, H)NO₃ et 1M (Na, H)Cl par le D2EHPA dans le dodecane. Les stoechiométries des espèces extrait sont: ZnL_2HL , ZnL_22HL , CuL_22HL , CoL_22HL , CdL_23HL et NiL_24HL dans les deux milieux aqueux.

Les géométries des complexes organométalliques extraits pour le cuivre, le cobalt et le nickel sont, plan carré, tétraédrique et octaédrique respectivement dans les diluants inertes (dodecane, cyclohexane, tétrachlorure de carbone, benzène). Dans un diluant polaire tel que 2-éthylhexanol, les auteurs ont assumé une coordination axiale des molécules de 2-éthylhexanol à l'ion central de cuivre(II). Ils ont aussi montré que l'ordre d'extraction du Zn(II), Cu(II), Cd(II), Co(II) et Ni(II) par l'acide di-2-éthylhexyl phosphorique est le suivant:

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

Une étude de l'influence de l'ion acétate et de diluants sur l'extraction du cuivre(II), du nickel(II), du cobalt(II), du magnésium(II) et du fer(II,III) en solution chlorure par LIX860-I (5-nonyl-salicyldoxime), D2EHPA, Cyanex301 a été réalisée par I. Van de Voorde et coll. [83].

La géométrie des complexes extraits dépend de la nature des diluants utilisés. Dans la formation de complexe du cobalt(II) avec le D2EHPA, une configuration octaédrique a été obtenue quand le 1-decanol a été employé comme diluant, au lieu d'une coordination tétraédrique avec l'hexane, tandis que le nickel(II) maintient sa configuration octaédrique.

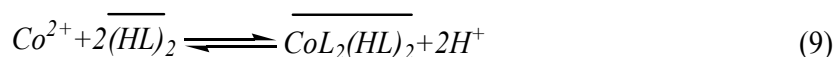
Le complexe du cuivre(II) est à une coordination plane carrée dans l'hexane et tétraédrique dans le 1-décanol [83].

Le cuivre(II), qui a une configuration électronique d^9 , forme des complexes octaédriques déformés et plan carré [84].

I. Komasa et coll. [76] ont étudié l'effet de solvants polaires et non polaires sur l'extraction du cobalt(II) et du nickel(II) dans un milieu nitrate par l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique(D2EHPA) et l'acide mono (2-éthylhexyl)phosphonique (EHPNA).

Les résultats de l'extraction du cobalt avec D2EHPA ont montré qu'il s'agit des droites de pente voisine de 2 pour tous les diluants utilisés.

L'équilibre d'extraction peut être exprimé comme suit:



$$K_{ex} = \frac{[\overline{CoL_2(HL)_2}][H^+]^2}{[Co^{2+}][\overline{(HL)_2}]^2} \quad (10)$$

Les valeurs des constantes d'extraction du cobalt(II) par D2EHPA en fonction du type de diluants sont résumées dans le tableau 6.

Tableau 6: Constantes d'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans plusieurs solvants[76].

Solvants	K_{ex}
n-Heptane	4.0×10^{-5}
2-ethylhexanol	2.6×10^{-5}
Isodecanol	1.3×10^{-4}
Benzène, Toluène	4.5×10^{-6}
Nitrobenzène	6.3×10^{-6}
n-butyléther	7.4×10^{-6}

Pour le Co(II)/D2EHPA, la constante d'extraction a diminué dans l'ordre: isodecanol > n-heptane > 2-ethylhexanol > n-butylether > nitrobenzène > toluène et benzène.

Le diluant contenant un groupement hydroxyle est susceptible d'agir avec le complexe de Co-D2EHPA et de convertir d'une symétrie tétraédrique en symétrie octaédrique par la coordination des molécules d'alcool avec le métal.

Les spectres de Ni-D2EHPA/xylène, Ni-D2EHPA /2-ethylhexanol montre qu'il existe une coordination octaédrique.

Les structures possibles des complexes du cobalt et du nickel peuvent être représentées par la figure 7. L'association des molécules d'eau est représentée par une ligne pointillée [76].

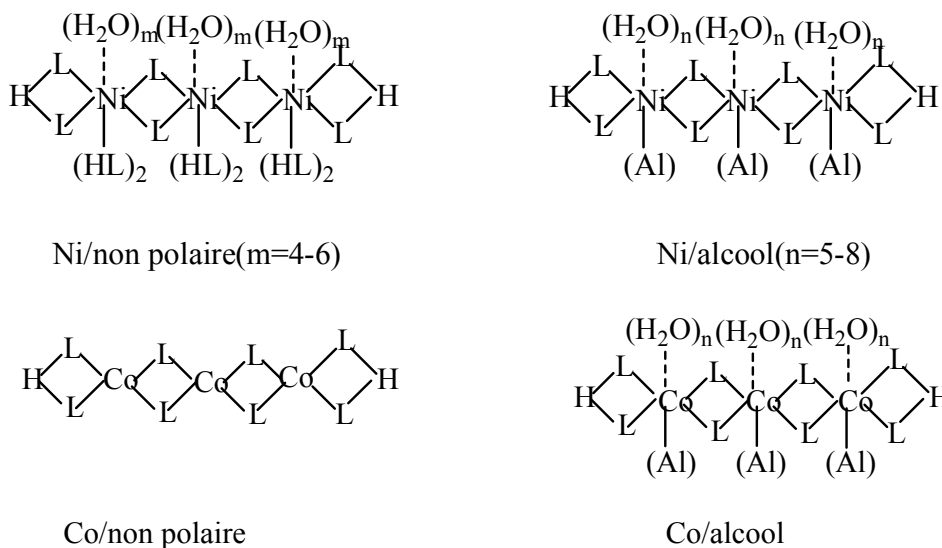


Figure 7: Structures possibles des complexes du cobalt et du nickel dans divers diluants

G.M. Ritcey et G.H. Lucas [70] ont démontré qu'il existe un rapport entre la performance d'extractant et le paramètre de solubilité du diluant.

V.S. Smelov et coll. [85] ont également observé que la valeur de la constante d'extraction du zinc en utilisant l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique comme extractant diminue avec l'augmentation du pouvoir solvatant de diluant.

P. Kuipa et coll. [86] ont aussi étudié l'effet de diluants sur le pourcentage d'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate en utilisant l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique et le 5-nonylsalixylaldoxime comme extractants.

Les taux d'extraction en métal en utilisant un certain nombre de combinaisons d'extractant/diluant ont été liés à une certaine propriété physique des diluants, c'est à dire, le moment dipolaire, le paramètre de solubilité, la constante diélectrique et la pression interfacial. Les propriétés de diluant qui favorisent l'interaction entre l'extractant et le diluant résulte des taux d'extraction inférieurs en métal.

En 2003 T. Wang et coll. ont aussi montré que l'extraction du cuivre(II) en milieu perchlorate par le D2EHPA dans différents diluants (n-dodecane, toluène, 1-octanol), donne des complexes extraits de types $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$ dans le toluène et le n-dodecane, et CuL_2 dans le 1-octanol.

L'ordre de l'extraction décroissante pour les diluants organiques était de n-dodecane > 1-octanol > toluène.

Les différentes modes des espèces extraits dans les diluants non polaires et polaires sont présentées dans le schéma 2 (a et b):

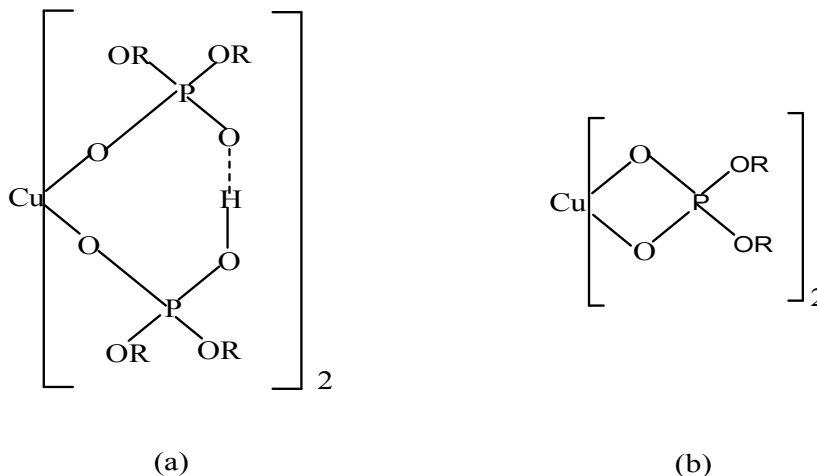


Schéma 2: Les modes des espèces extraits dans différents diluants [87].

Il est à noter que la valeur de $\text{Log}K_{ex}$ change avec la composition de la phase aqueuse et de la nature de diluant. Dans le tableau 7, on résume quelques valeurs de $\text{Log}K_{ex}$ tirées de la littérature.

Tableau 7: Constante d'équilibre d'extraction pour $\overline{\text{CuL}_2(\text{HL})_2}$ à 25°C.

Phase aqueuse	solvants	Log K_{ex}	Référence
500 mol/m ³ (Na, H)SO ₄	kérosène	-3.92	[88]
1000 mol/m ³ (Na, H)NO ₃	n-dodecane	-2.85	[89]
500 mol/m ³ (Na, H)NO ₃	kérosène	-2.69	[90]
	n-heptane	-3.05	[51]
	toluène ou benzène	-4.22	
500 mol/m ³ (Na, H)ClO ₄	benzène	-3.39	[91]
	n-heptane	-3.44	[92]

L'étude de la distribution du D2EHPA dans le système eau (Na, H)SO₄ - kérosène a été réalisée à l'aide de la spectrophotométrie ultraviolet [93].

Le tableau 8, résume les valeurs des constantes de distribution monomérique et de dimérique de D2EHPA, ainsi que la dissociation de l'acide dans la phase aqueuse en fonction du type de diluant. Ces valeurs sont rapportées dans la littérature.

Tableau 8: Constantes d'équilibres de D2EHPA.

Phase aqueuse	T, °C	diluant	pK _a , M	Log K _d	référence
0.5M(Na,H)SO ₄	25	kérosène	1.27	3.54	[93]
0.1M(Na,H)NO ₃	25	n-heptane	1.49	3.20	[51]
0.1M(Na,H)ClO ₄	25	toluène	0.47	4.79	[94]
	20	n-hexane	1.30	3.48	[95]
		isooctane	1.30	3.37	
		n-octane	1.30	3.48	
		chloroforme	1.30	4.80	

CHAPITRE II

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

L'étude de D2EHPA a d'abord porté sur l'élucidation de leur comportement acido-basique dans un système à 2 phases (chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, méthylisobutylcétone, cyclohexane, 1-octanol) – eau $[\text{Na}_2\text{SO}_4]= 0.33 \text{ M}$ en présence et absence de l'acide sulfurique dans la phase aqueuse. Les constantes d'acidité et les constantes de distribution de ce ligand ont enfin été calculées, ce qui a permis d'interpréter les résultats issus de leur utilisation dans l'opération de l'extraction liquide-liquide.

II-1-CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE

II-1-1-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 9 [23, 57, 96].

Tableau 9: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.

Caractéristiques	Valeurs
masse molaire (g/mole)	322.43
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 D ₂ EHPA dans l'eau (% mas.) à 20°C	0.01
Solubilité de l'eau dans le D ₂ EHPA (% mas.) à 20°C	2.4
Polarisabilité (cm ³)	$34.88 \pm 0.5 \cdot 10^{-24}$
Indice de réfraction n_D^{20}	1,442
Tension de surface (dyne.cm ⁻¹)	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 ($70\text{-}80^{\circ}\text{C}$), la décomposition devient plus rapide [23].

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) [97] (figure 8), l'alcool 2-ethylhexanol ainsi que d'autres impuretés tels le tri-alkyl phosphate, le poly et le pyrophosphate.

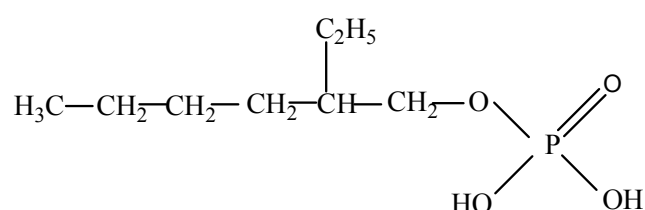


Figure 8: Formule semi-développée du M2EHPA

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 [98], sont en quantité très faible et peuvent être négligées.

II-1-2-Techniques d'analyse de D2EHPA

a- Spectrophotométrie UV-visible et infrarouge

Le D2EHPA absorbe dans le domaine ultraviolet, due à la transition électronique $n \rightarrow \pi$ de groupement P=O [87].

Le D2EHPA n'absorbe pas de rayonnements dans le domaine visible mais certains de ses complexes métalliques absorbent dans le domaine du visible; c'est le cas du complexe D2EHPA-cobalt, qui présente une bande caractéristique très intense à 627 nm [99] et le complexe D2EHPA-cuivre, qui présente une bande caractéristique à 800 nm [87].

En spectrophotométrie infrarouge, les bandes de vibration les plus caractéristiques du D2EHPA sont ceux qui correspondent aux allongements PO-H (2550-2750, $\approx 2280 \text{ cm}^{-1}$), P=O ($\approx 1225 \text{ cm}^{-1}$) et P-OC ($\approx 1040 \text{ cm}^{-1}$) et aux déformations de la liaison PO-H ($\approx 1680 \text{ cm}^{-1}$) [100-103].

Le spectre de D2EHPA est présenté dans la figure 9.

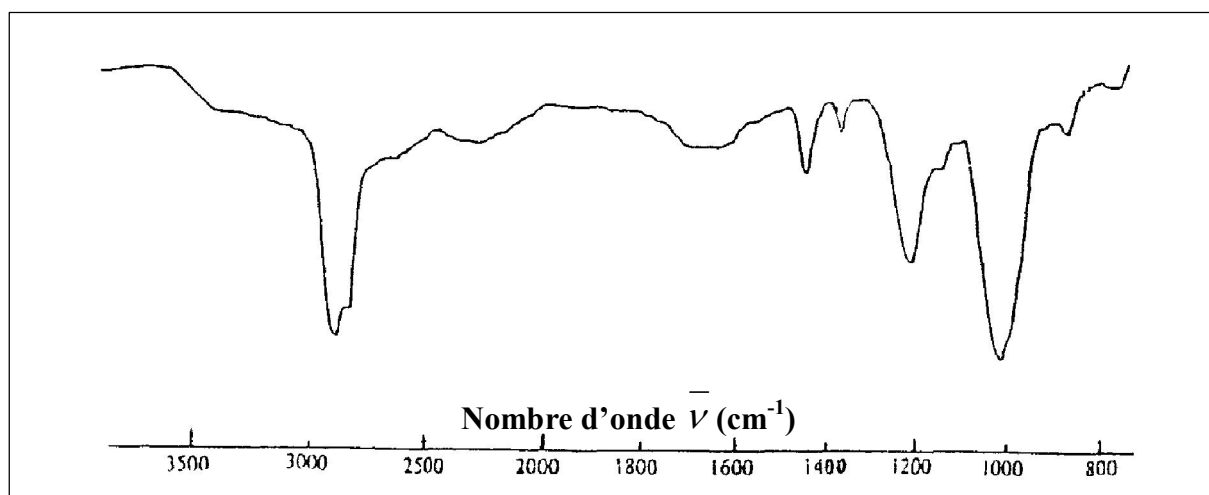


Figure 9: Spectre infrarouge de D2EHPA[100].

Les vibrations relatives aux autres liaisons (C-C, C-H) dans les chaînes hydrocarbonées de ces produits, sont localisées dans les régions caractéristiques habituelles comme pour les autres substances organiques [104-107].

b- Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire

Les composés organophosphorés peuvent être analysés par diverses méthodes de spectrométrie RMN, notamment du proton (^1H), du carbone (^{13}C) et du phosphore (^{31}P) [108-110]. C'est le cas de la molécule du D2EHPA dont le spectre est présenté dans la figure 10.

Le spectre RMN du proton du D2EHPA montre que les déplacements chimiques par rapport au TMS (tétraméthylsilane) des différents groupements de noyaux ^1H , constituant la molécule de ce composé, sont: 9-13 ppm (singulet), $\delta = 3.9$ ppm (multiplet), $\delta = 1.6$ ppm (multiplet), $\delta = 1.2-1.5$ ppm (multiplet) et $\delta = 0.9$ ppm (triplet), respectivement pour les groupements: -OH, $\text{CH}_2\text{-O-P}$, CH, $-\text{CH}_2$ et CH_3 - [111,112] (figure 10).

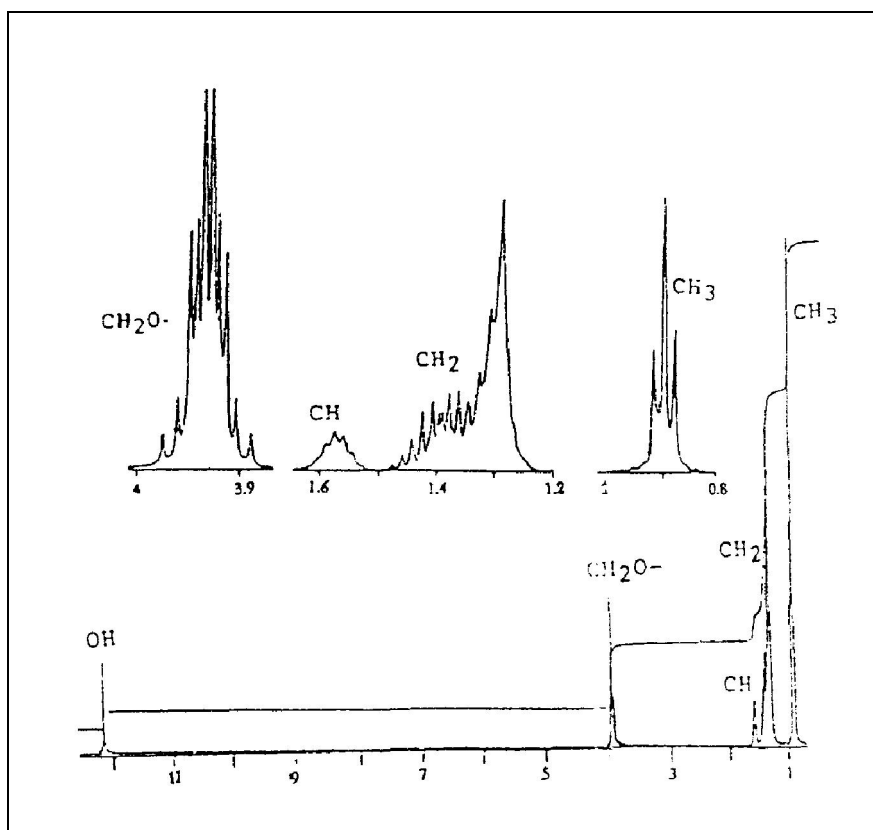
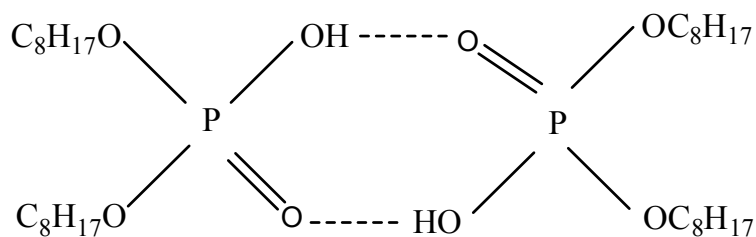


Figure 10: Spectre RMN du proton du D2EHPA

Référence interne/ solvant: tétraméthylsilane: CCl_4

II-1-3-Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient souvent entre elles par des liaisons hydrogène et forment des polymères dont le degré dépend de la polarité du liquide environnant [23,100,113,114]. Ainsi le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère ayant la structure suivante:

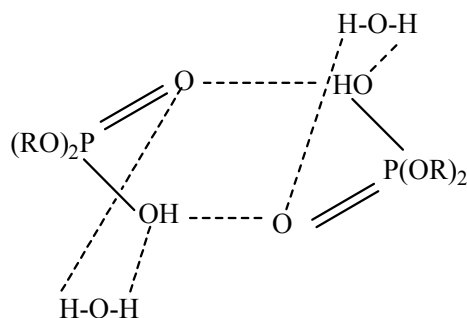


Structure dimérique du D2EHPA [100]

Le degré de polymérisation peut devenir plus important dans certains milieux de nature polaire très faible, tel l'octane, mais il excède rarement celui du tétramère. Il augmente aussi avec la concentration du D2EHPA et la diminution de la température.

Dans les solvants polaires, tels les alcools ou les acides organiques, les interactions des molécules du solvant et celles du D2EHPA s'opposent à l'association des molécules de ce dernier. Le D2EHPA se trouve alors sous forme de monomère.

Par ailleurs, le D2EHPA est très peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. Son groupement polaire (OH), très hydrophile baigne dans le milieu; quant à sa chaîne hydrocarbonée (hydrophobe), elle se maintient à l'extérieur de cette phase aqueuse [108]. Une étude de spectroscopie infrarouge a montré que les interactions du D2EHPA avec l'eau engendrent la formation d'un dihydrate ou les molécules d'eau sont coordonnées simultanément par leurs protons aux deux atomes d'oxygène de chaque groupe P(O)O et que l'atome d'oxygène de la molécule d'eau ne forme pas de liaisons hydrogènes avec les d'autres molécules d'acides comme c'est indiqué par le schéma suivant [115].



L'eau se comporte ainsi comme un acide vis à vis du D2EHPA. D'autres structures sont, cependant proposées dans certaines conditions particulières [23].

A la saturation du D2EHPA par l'eau (rapport molaire D2EHPA/ H₂O (R) = 2.6), les dihydrates (D2EHPA-H₂O)₂ se forment encore mais au voisinage de R = 3.09, une large proportion des groupes P(O)(OH) ne se combinent plus avec l'eau.

Dans les solutions aqueuses acides, la solubilité du D2EHPA est inférieure à 30 ppm et varie peu avec le pH de celles ci [23]. Les acides se lient généralement par des liaisons hydrogène, soit indirectement, aux molécules d'eau liées déjà au D2EHPA pour des concentrations d'acide approximativement de 6M ou directement au molécules du D2EHPA pour des concentrations supérieures à 8 M [116].

Dans les solutions aqueuses alcalines, la solubilité du D2EHPA varie largement avec la concentration et la nature des sels ou des ions contenus dans ces solutions. En générale, la solubilité du D2EHPA diminue avec l'augmentation de la concentration des sels et croit avec la température [23].

II-2-PARTIE EXPERIMENTALE

II-2-1-Produits

- L'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par Fluka, de pureté >99%, utilisé sans purification.
- Les diluants organiques, chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, cyclohexane, méthylisobutylcétone et 1-octanol sont pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4) fournit par Fluka.

II-2-2-Techniques et appareillages

Les titrages pH-métriques sont effectués à l'aide d'un pH-mètre de type NAHITA 903 avec une électrode de verre combinée, qui a été normalisée en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7.

II-2-3-Mode opératoire

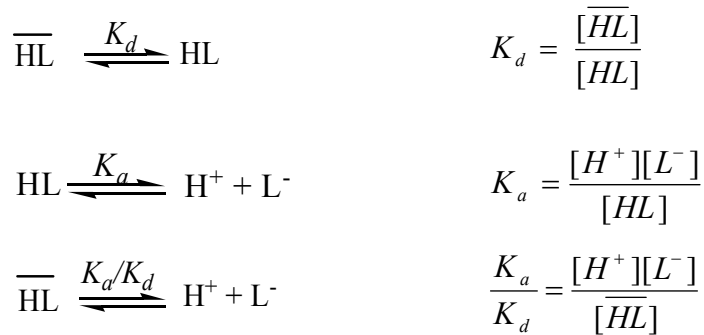
II-2-3-1-Titrage dans un système à deux phases en présence et en absence de H_2SO_4

Il s'agit d'un titrage acido-basique classique. Dans une cellule de verre thermorégulée, 25 ml d'une solution aqueuse contenant 0.33 M de Na_2SO_4 a été mélangé avec 25 ml d'une solution de D2EHPA 0.05M dans un diluant organique, le tous est sous agitation magnétique à la température 25°C. Le mélange est ensuite titré par une solution aqueuse de soude (0.1 M) de même force ionique.

II-3-DISCUSSION DES RESULTATS

II-3-1-Etude du comportement de D2EHPA dans un système à deux phases

Dans un système à deux phases, l'une aqueuse et l'autre organique, le comportement d'un extractant HL est régi par les équilibres suivants:



K_d : Constante de distribution de HL d'une phase à une autre.

K_a : Constante de dissociation acide, appelée aussi constante d'ionisation.

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

Le traitement des résultats peut se faire:

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

Soit

- V le volume total de la phase aqueuse.
- X le volume de la soude ajouté après neutralisation de l'acide sulfurique.
- \overline{V} le volume total de la phase organique.

On peut écrire:

$$[L^-] = \frac{X[OH^-]}{V} \quad (11)$$

$$[\overline{HL}] = [\overline{HL}]_0 - [L^-] \frac{V}{V} \quad (12)$$

$$d = \frac{[\overline{HL}]}{[L^-]} \quad (13)$$

a- Méthode graphique

On a:

$$K_a = K_d \frac{[L^-][H^+]}{[\overline{HL}]}$$

De l'équation (13), on tire l'égalité suivant:

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

d'où:

$$\text{Log } d = \text{Log } \frac{K_d}{K_a} - pH$$

La courbe $\text{Log } d = f(pH)$ est une droite de pente -1, on peut donc déterminer la valeur de $\text{Log } K_d / K_a$.

b- Méthode directe

$$\text{si } d=1 \quad pH = pK_a = \text{Log } \frac{K_d}{K_a}, \text{ c'est-à-dire } [\overline{HL}] = [L^-] \quad (14)$$

On détermine le volume de soude qui remplit cette condition et la valeur de $\text{Log}(K_d / K_a)$ découle alors d'une simple lecture du pH correspondant au volume de soude sur la courbe de titrage.

Le développement de l'expression de ce volume de soude se fait comme suit:

$$[\overline{HL}] = [L^-] \Rightarrow \frac{X[OH^-]}{V} = [\overline{HL}]_0 - \frac{X[OH^-]}{\overline{V}} \quad (15)$$

Cette égalité conduit à l'équation:

$$X^2[OH^-] + ([OH^-](V_e + V_i + \overline{V}) - [(\overline{HL})_0])X - [(\overline{HL})_0]\overline{V}(V_i - V_e) = 0$$

L'équation a deux racines de signes contraires; la racine positive permet de déterminer le volume de soude recherché.

a- Titrage en présence de l'acide sulfurique

Les courbes de titrage $pH = f(V_{OH^-})$ (figure 11) présentent deux vagues d'acidité bien distinctes, la première correspondant à la neutralisation de l'acide sulfurique et la seconde à celle de D2EHPA.

Les valeurs de $pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$ calculées par la méthode directe (titrage) sont résumées dans le tableau 10.

Tableau 10: Valeurs de $pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$ de D2EHPA dans les systèmes:

- Chloroforme-eau $[(Na^+, H^+) SO_4^{2-}] = 0.33M$
- Toluène-eau $[(Na^+, H^+) SO_4^{2-}] = 0.33M$

D2EHPA 0.05 M	$pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$	$pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a} *$
Chloroforme	6,00	6.1 [95]
Toluène	5.90	5.26 [94]

(*): Les valeurs des pK_A tirées de la bibliographique dans le milieu aqueux perchlorate.

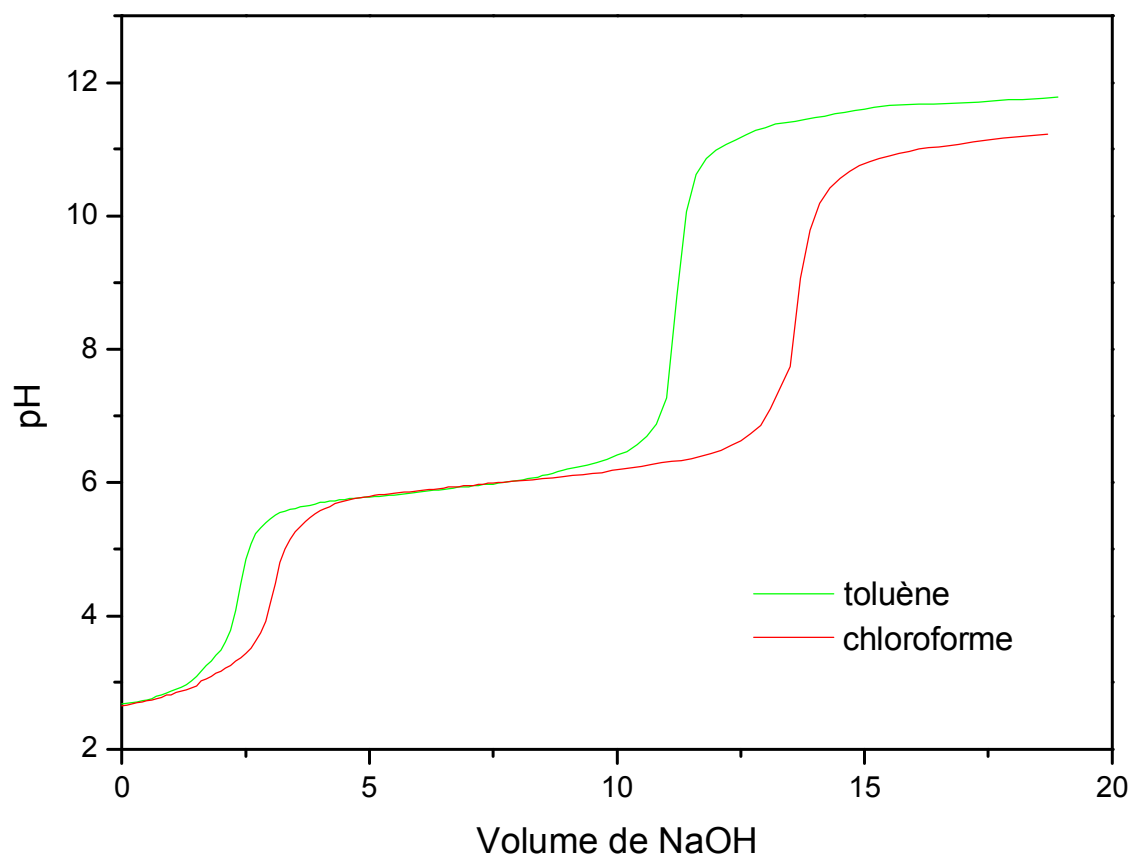


Figure 11: Titrage acido-basique de D2EHPA(0.05M) dans un système à deux phases
En présence de H₂SO₄

b- Titration en absence de l'acide sulfurique

Les courbes de titrage $\text{pH} = f(V_{\text{OH}^-})$ (figure 12) présentent une seule vague d'acidité qui correspond à la neutralisation de la D2EHPA.

Les valeurs de $\text{p}K_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$ calculées par la méthode directe (titrage) sont résumées dans le tableau 11.

Tableau 11: Valeurs de $\text{p}K_A$ dans plusieurs systèmes:

Phase aqueuse	Diluant	$\text{p}K_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$	Source
0.33 M Na_2SO_4	chloroforme	6,13	Dans ce travail
	dichlorométhane	6,09	
	toluène	5,95	
	tétrachlorure de carbone	5,81	
	cyclohexane	5,51	
	méthylisobutylcétone	5,34	
	1-octanol	4,37	
0.1M(Na, H) ClO_4	toluène	5.28	[95]
	chloroforme	6.12	

On remarque que les valeurs de $\text{p}K_A$ calculées dans ce travail sont compatibles avec celles déterminées antérieurement, faisant intervenir d'autres systèmes [94,95].

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans les systèmes, chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, méthylisobutylcétone, cyclohexane et 1-octanol–(eau(Na_2SO_4)) a montré que la valeur de pK_A suit l'ordre croissant suivant:

1-octanol < méthylisobutylcétone < cyclohexane < tétrachlorure de carbone < toluène < dichlorométhane ~ chloroforme.

Un écart entre les valeurs de pK_A égal à 1.76 est observé lorsqu'on passe du chloroforme au 1-octanol, qui est probablement due à la différence de polarité des diluants chloroforme ($\mu = 1.15 \text{ D}$, $\varepsilon = 4.89$) et 1-octanol ($\mu = 1.76 \text{ D}$, $\varepsilon = 10.34$). Cet écart varie avec la polarité des diluants.

Contrairement aux autres systèmes, on remarque sur la figure 12 que la neutralisation est plus rapide dans le cas du système toluène – eau (Na_2SO_4).

La vague d'acidité correspondant à la neutralisation du D2EHPA dans la MIBK et le 1-octanol s'éloigne de celle correspondant à la neutralisation du D2EHPA dans le chloroforme (figure 12).

On remarque, d'après les résultats obtenus issus des titrages acido-basique dans les systèmes à 2 phases que les valeurs des pK_A sont importantes lorsqu'ils s'agit des solvants non polaires.

Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de la dimérisation de l'extractant dans les solvants non polaires.

En tenant compte du phénomène de dimérisation, le 1-octanol et la MIBK qui sont des solvants polaires favorisent la forme monomérique du D2EHPA, ceci est confirmé par le calcul des volumes d'équivalences respectivement $V_e = 12.87 \text{ ml}$ pour le 1-octanol et 15.92 ml pour la MIBK (figure 12).

Pour le toluène qui est un solvant moins polaire que la MIBK, les deux formes monomériques et dimériques existent et sont en équilibre dans la phase organique. Selon le calcul du volume d'équivalence sur la courbe de titrage, la forme monomérique est majoritaire ($V_e = 7.6 \text{ ml}$), une concentration de 0.03 M a été neutralisée et le 0.02 de la concentration initiale restante de l'extractant est sous forme dimérique.

Dans le tableau 12, nous représentons les valeurs des concentrations des deux formes monomériques et dimériques qui sont calculées à l'aide des volumes d'équivalences.

Tableau 12: Les concentrations des deux formes monomériques et dimériques dans tous les systèmes.

Solvants	V_e	$[D2EHPA]$	$[(D2EHPA)_2]$
toluène	7,61	0,03	0,02
chloroforme	10,72	0,04	0,01
cyclohexane	11,45	0,046	0,004
dichlorométhane	11,64	0,047	0,003
tétrachlorure de carbone	12,70	0,048	0,002
1-octanol	12,87	0,05	0
méthylisobutylcétone	15,92	0,05	0

On remarque, que lorsque le solvant devrait plus polaire, la forme monomérique de l'extractant est majoritaire.

Lorsque le 1-octanol est choisi comme diluant la déprotonation du D2EHPA est plus rapide ($pK_{A\ 1\text{-octanol}} < pK_{A\ \text{chloroforme}}$). Ceci devient évident si on considère l'hypothèse seulement de la forme monomérique de l'extractant.

Sur la figure 13, nous avons représenté les courbes de titrages de D2EHPA (0.05M) pour différentes concentrations du 1-octanol dans le toluène.

On remarque que l'acidité du D2EHPA augmente avec la concentration du 1-octanol, et qui est en faveur du déplacement de l'équilibre vers la forme monomérique, qui s'observe à partir de 0.05M du 1-octanol ($V_e = 12.25$).

En présence des solvants polaires comme le 1-octanol et la MIBK, on peut dire que la nature de l'interaction entre l'extractant et le diluant est de type soluté-solvant au lieu du soluté-soluté dans les autres solvants non polaires.

Dans le cas de MIBK, on constate que le palier devient plus important c'est à dire que le volume de neutralisation de D2EHPA est supérieur à 12.87 correspondant à une concentration de 0.05M.

Ce phénomène peut être expliquer par la présence d'un équilibre dans la phase aqueuse, probablement du à une interaction entre l'extractant et la MIBK dont sa solubilité est de l'ordre 0.17M.



K_{int} : constante d'interaction entre l'extractant et la MIBK dans la phase aqueuse.

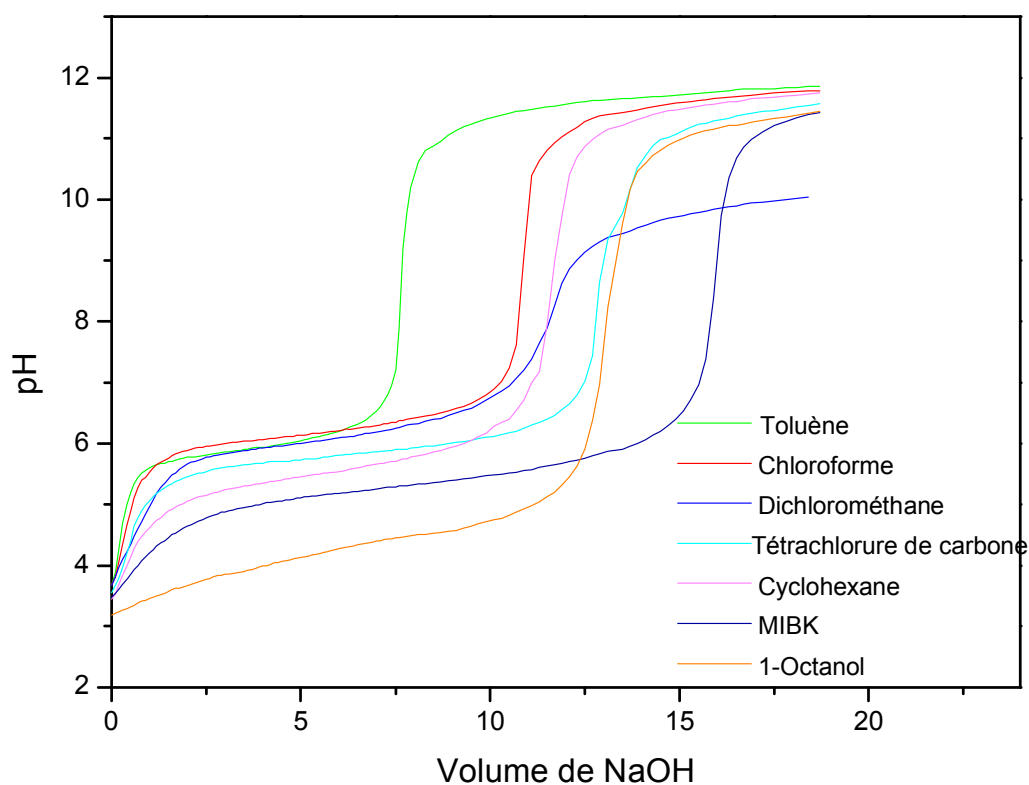


Figure 12: Titrage acido-basique de D2EHPA(0.05M) dans un système à deux phases
En absence de H_2SO_4

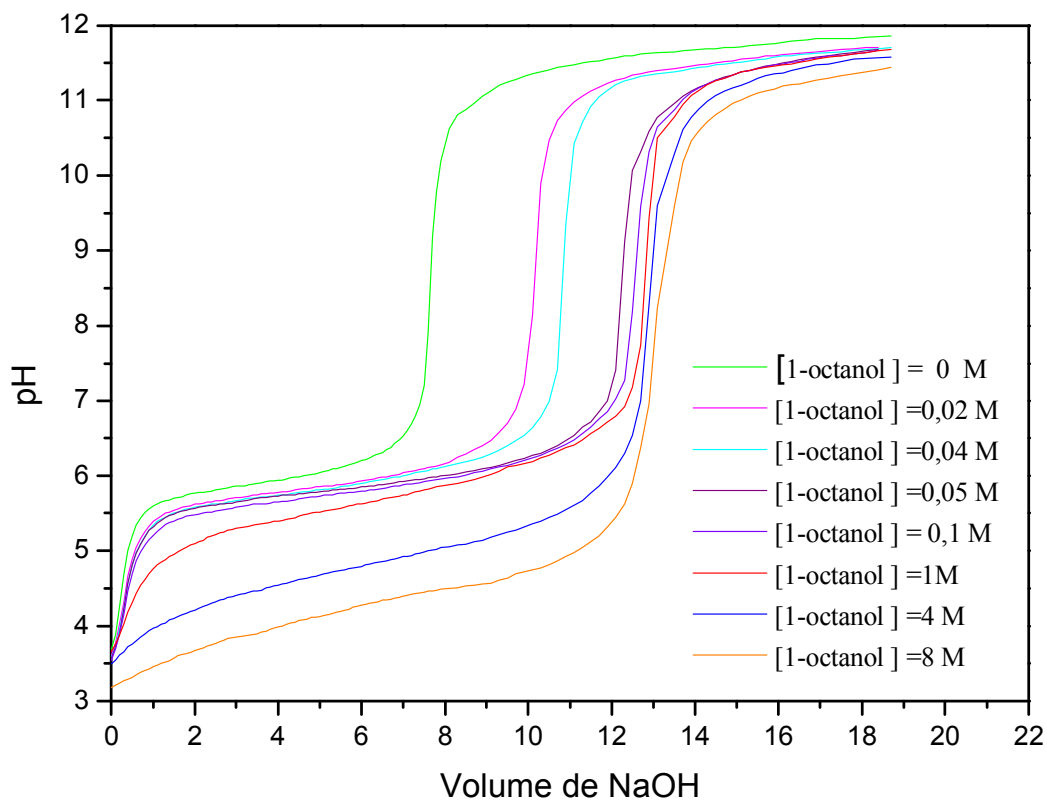


Figure 13: Titrage acido-basique de D2EHPA(0.05M)-1-octanol dans un système à deux phases: toluène - eau (Na_2SO_4)

CHAPITRE III

ETUDE DE L'EXTRACTION DU CUIVRE(II) PAR L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE

Après l'étude du comportement de D2EHPA dans un système à deux phases, et à la lumière des résultats obtenus dans ce chapitre, nous nous proposons dans ce qui suit l'étude de l'extraction du cuivre(II) par le même extractant en milieu sulfate.

Dans l'extraction du cuivre(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 stoechiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction pour chaque diluant.

III-1- CARACTERISTIQUES DU CUIVRE

III-1-1-Propriétés physiques et chimiques

Le cuivre est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique $3d^{10} 4s^1$ a des degrés d'oxydation égaux à I, II et III, sa structure est cubique à face centrée (CFC), il réagit très lentement avec l'acide chlorhydrique concentré.

La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu $[(Cu(H_2O)_6)]^{+2}$ et $(CuCl_2, 2H_2O)$.

Le cuivre a une grande aptitude à la construction d'alliage dont les laitons et les bronzes sont les plus répandus, et c'est le meilleur conducteur de l'électricité et de la chaleur après l'argent, aussi il confère des débouchés très importantes dans l'industrie et le bâtiment à cause des propriétés remarquables anti corrosion. On peut obtenir plusieurs complexes de cuivre (II) en traitant les solutions hydratées avec des ligands[84].

Les propriétés physico-chimiques de cuivre sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 13 : Les propriétés physico-chimiques de cuivre

Caractéristiques	Valeurs	Caractéristiques	Valeurs
Nombre atomique	29	Isotope	⁶³ Cu ⁶⁵ Cu
Masse atomique	63.546	Nombre de période	4
Electronégativité	1.9	Configuration Electronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Densité	8960(293K)	Nombre de groupe	11
	7940 (m.p)		
Point de fusion	1084.62°C	Etat d'oxydation	+1, +2, +3
Point d'ébullition	2562°C	Energie de 1 ^{ère} ionisation	745.49KJ/mol
Rayon atomique (van der Waalas)	1.291 A°	Energie de 2 ^{ème} ionisation	1957.93 KJ/mol
Structure cristalline	CFC	Energie de 3 ^{ème} ionisation	3554.64KJ/mol
Potentiel standard	+0.522 V (Cu ⁺ /Cu) +0.345 V (Cu ⁺² /Cu)	Classification d'élément	métal
Volume molaire	7.11 cm ³ /mol	Enthalpie d'évaporation	306.7 KJ/mol
Etat physique	solide	Enthalpie de fusion	13 KJ/mol
Résistivité électrique	1.673 μΩcm		

III-2-PARTIE EXPERIMENTALE

III-2-1-Produits et solutions

La solution de cuivre a été préparée à partir de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et sulfate de sodium (Na_2SO_4) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.

Les mêmes produits et solutions que ceux cités dans le chapitre II ont été utilisés.

III-2-2-Techniques et appareillages utilisés

Le dosage du cuivre 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.

Spectroscopie électronique: les spectres électroniques en solution ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Shimadzo, en utilisant des cuves en quartz de 1cm d'épaisseur.

III-2-3-Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 25 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration $1.57 \times 10^{-3} \text{ M}$ a agité avec 25 ml de solvant organique contenant 0.01, 0.02, 0.04M 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 0.1 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 cuivre(II) au pH considéré.

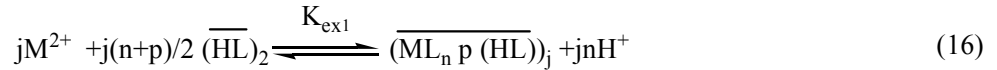
La concentration de cuivre dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de cuivre dans la phase aqueuse avant et après extraction.

Le cuivre absorbe à une $\lambda_{\text{max}}=810\text{nm}$.

III-3-DISCUSSION DES RESULTATS

III-3-1-Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du cuivre(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:

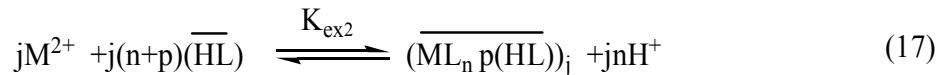


On considère que l'équilibre de dimérisation de l'extractant est dominant. La constante d'équilibre d'extraction K_{ex1} a pour expression:

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

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

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

Le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_{\overline{M}}}{C_M}$$

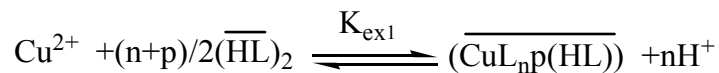
avec $C_{\overline{M}}$: la concentration totale du métal dans la phase organique à l'équilibre et égale à la concentration des complexes extraits $\times j$.

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 [91,117].

Les équilibres d'extraction (16) et (17) deviennent donc, pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA:

- Dans les solvants non polaires;



de constante d'extraction:

$$K_{ex1} = \frac{[\overline{CuL_n p(HL)}] [H^+]^n}{[Cu^{+2}] [\overline{HL}]_2^{(n+p)/2}}$$

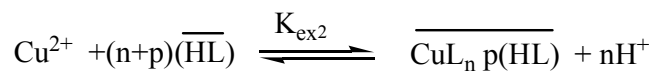
le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[\overline{CuL_n p(HL)}]}{[Cu^{+2}]}$$

d'où l'on tire:

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

-Dans les solvants polaires;



$$K_{ex2} = \frac{[\overline{CuL_n p(HL)}] [H^+]^n}{[Cu^{+2}] [\overline{HL}]^{(n+p)}}$$

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors:

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{ex2} + (n + p) \text{Log } [\overline{HL}] + n \text{pH}$$

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.

III-3-1-1-Effet du pH

Une étude de la variation de Log D en fonction du pH à $[HL]$ constant a été effectuée dans le chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone.

Nous avons représenté sur les figures 14-20, les courbes d'extraction $\text{Log D} = f(\text{pH})$ à 25° C du cuivre(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 cuivre(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.

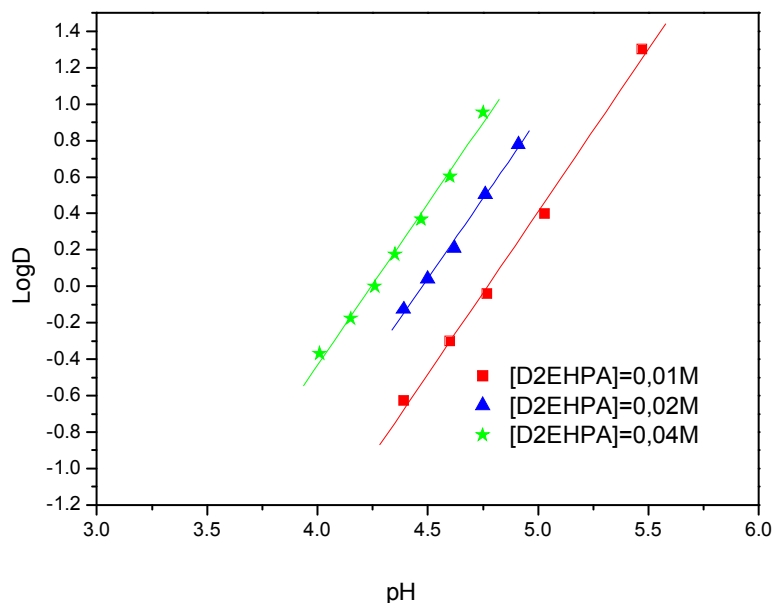


Figure 14: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique: D2EHPA dans le chloroforme

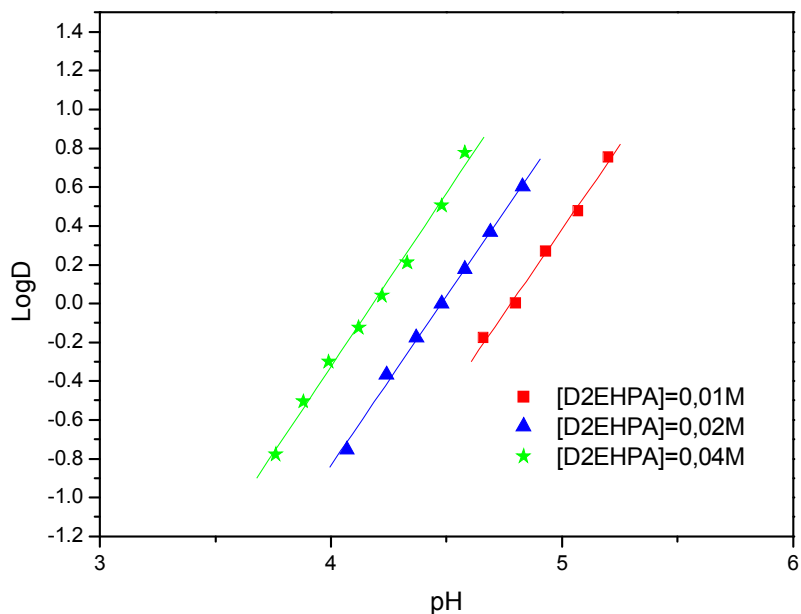


Figure 15: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le toluène

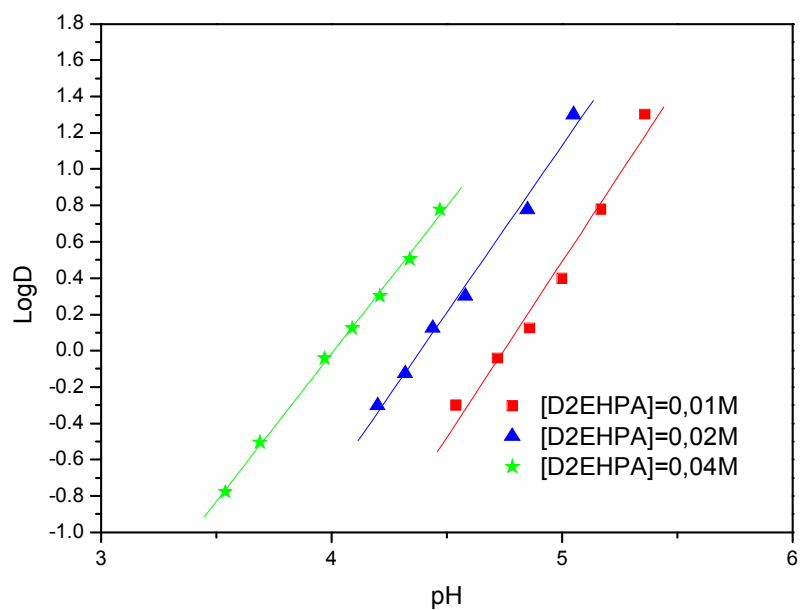


Figure 16: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le dichlorométhane

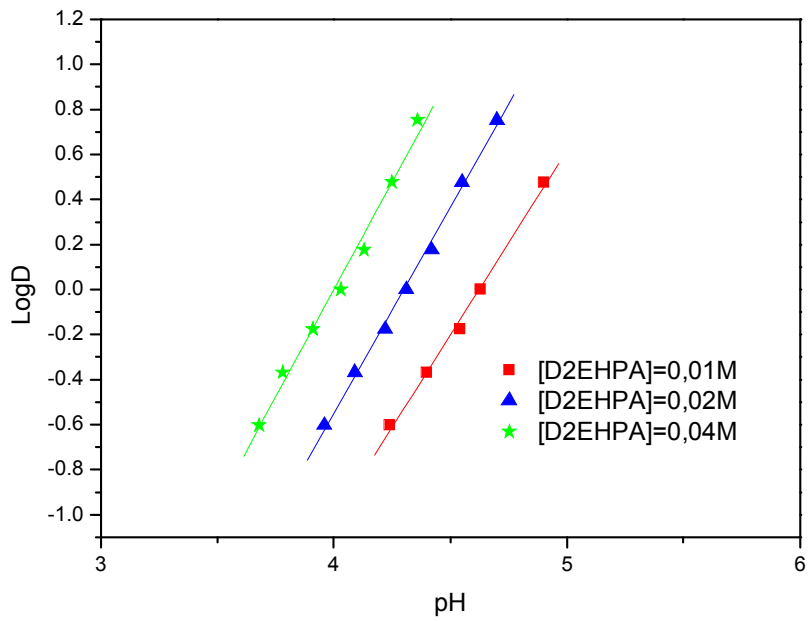


Figure 17: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone

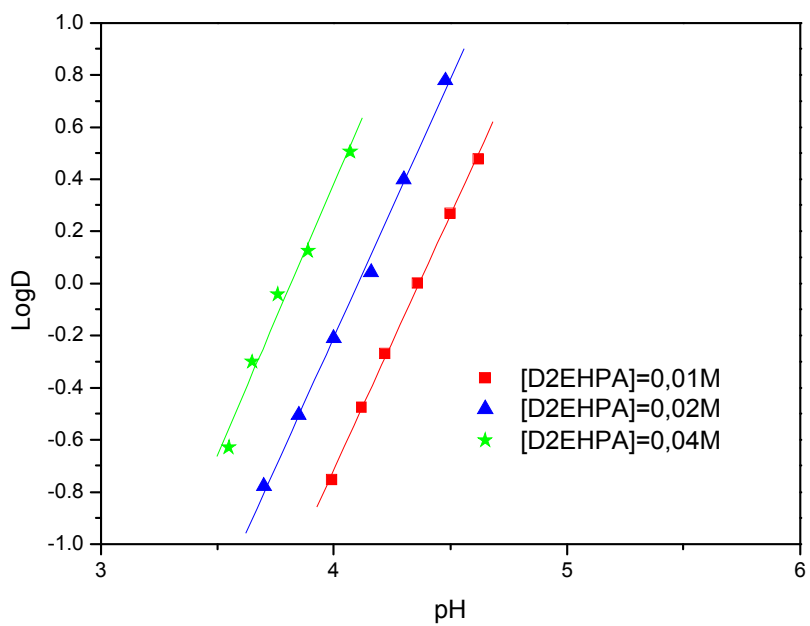


Figure 18: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le cyclohexane

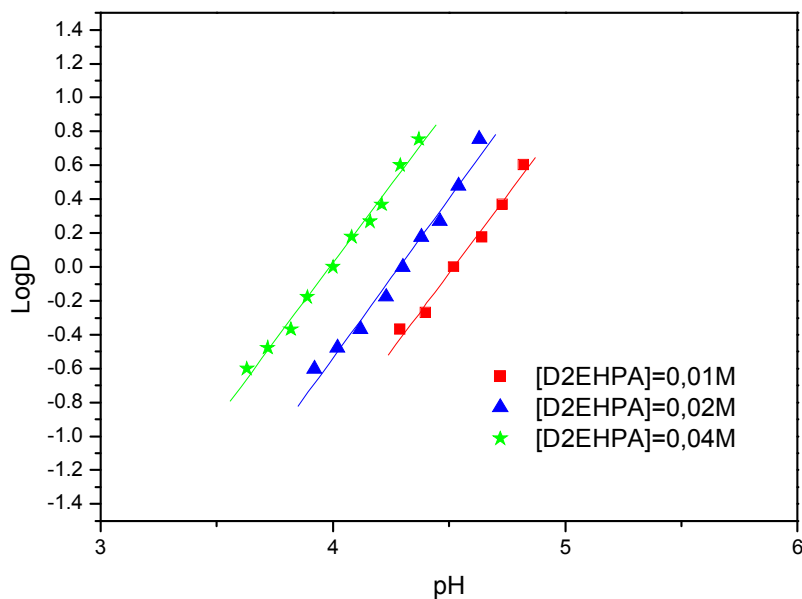


Figure 19: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans la MIBK

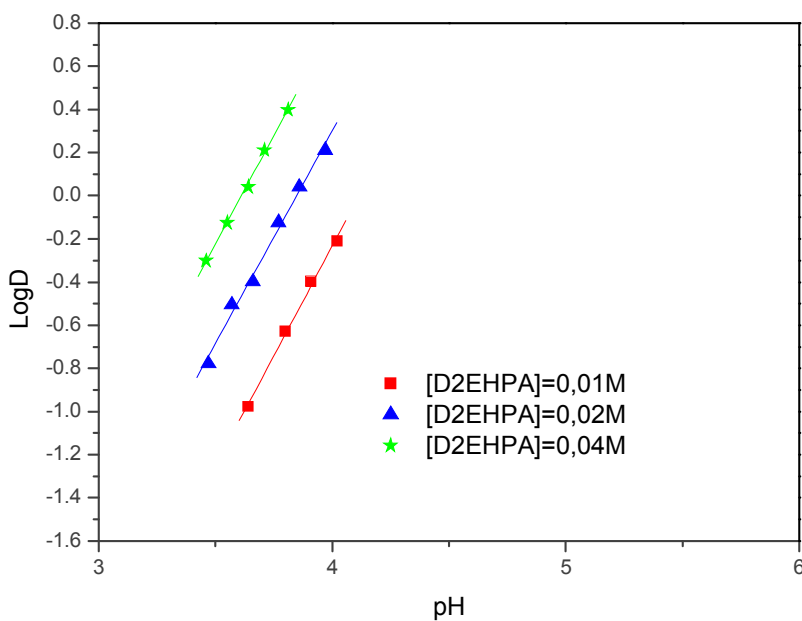


Figure 20: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le 1-octanol

III-3-1-2-Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration en D2EHPA, nous avons suivi les variations de $\text{Log}D$ en fonction de $\text{Log}[(\overline{HL})_2]$ et $\text{Log}[\overline{HL}]$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire dans le chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane, la MIBK et le 1-octanol.

Sur les figures 21-25, nous représentons les variations de $\text{Log} D = f(\text{Log} [(\overline{HL})_2])$, c'est-à-dire, $\text{Log} D$ en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme dimérique et à différentes valeurs de pH pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane.

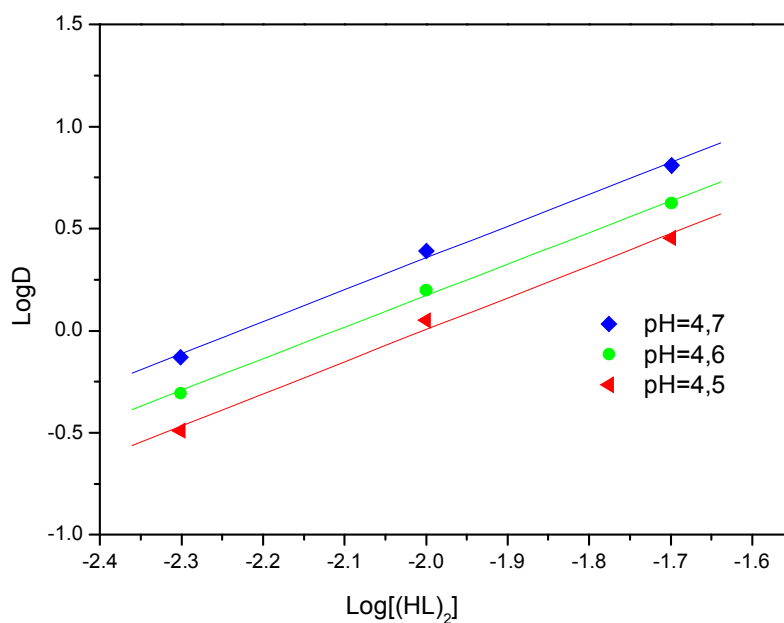


Figure 21: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme

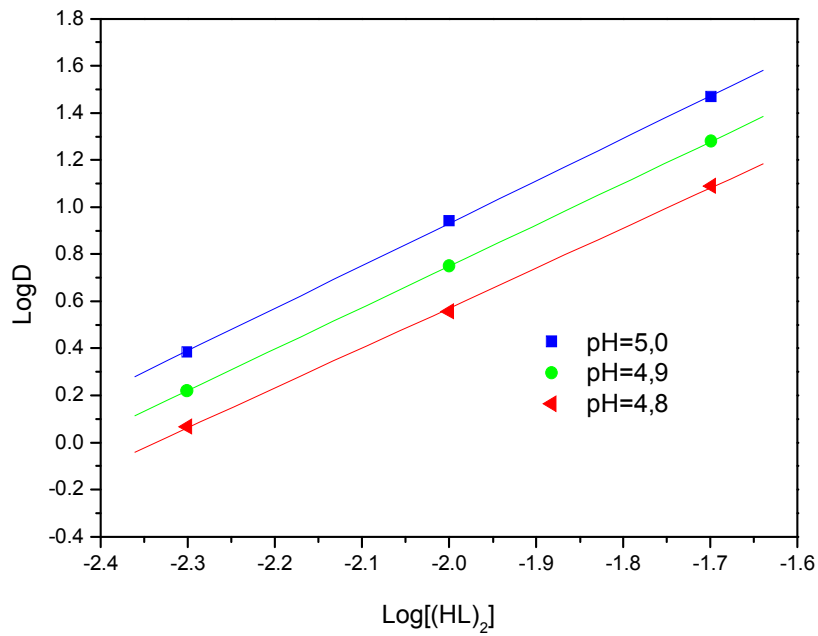


Figure 22: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique : D2EHPA dans le toluène

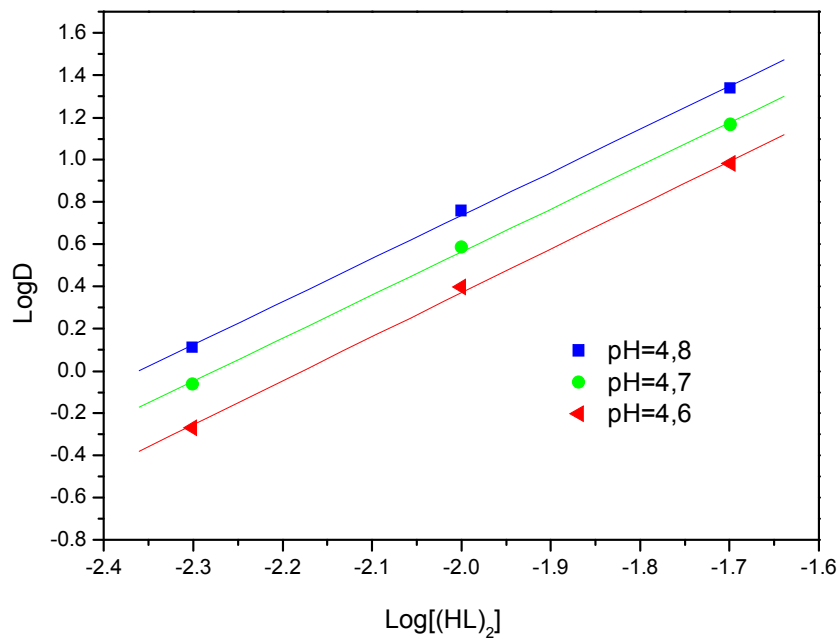


Figure 23: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans le dichlorométhane

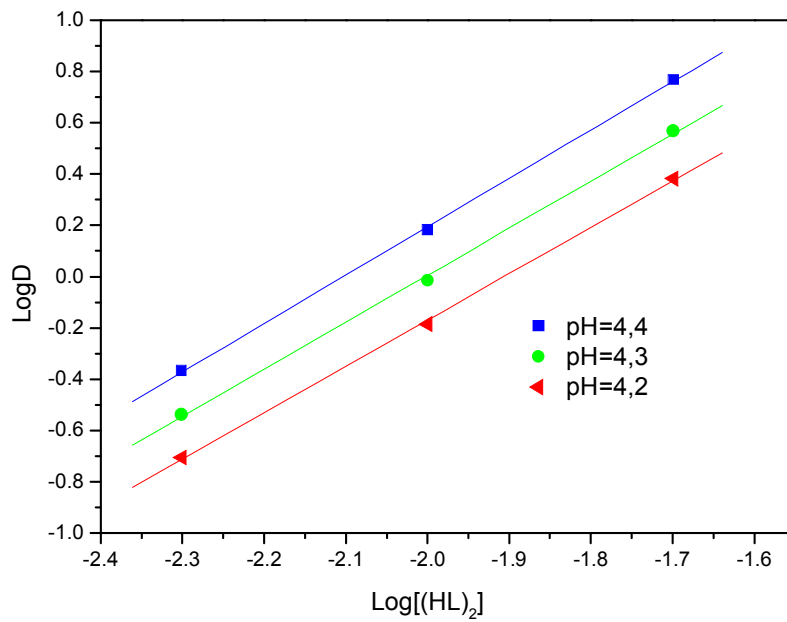


Figure 24: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone

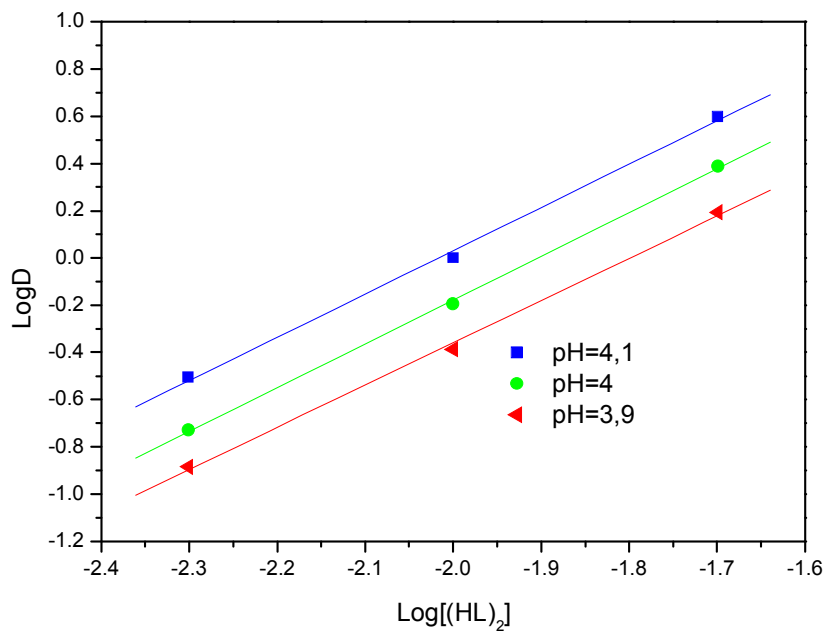


Figure 25: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans le cyclohexane

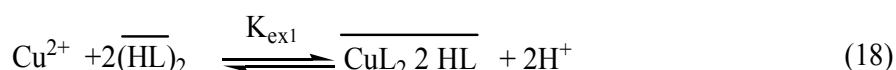
Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc $p = 2$, ceci confirme que deux espèces dimériques de D2EHPA participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stoechiométrie $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$.

Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu perchlorate et nitrate par le D2EHPA dans le toluène[51,87].

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

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

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

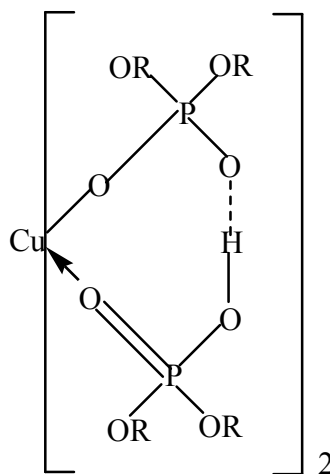


de constante d'équilibre d'extraction $\text{Log } K_{\text{ex1}}$ calculée à partir de la relation suivante:

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{\text{ex1}} + 2 \text{Log}[(\overline{\text{HL}})_2] + 2 \text{pH}$$

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

La structure proposée des complexes extraits du cuivre(II) est illustrée par le schéma 3.



R: $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_3(\text{CH}_3)_3$

Schéma 3: Structure du complexe $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{HL}$

L'établissement de la stœchiométrie finale de cette espèce organométallique a enfin été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique lors de l'opération d'extraction.

Les spectres électroniques de la phase organique du complexe de cuivre(II) ont été réalisés dans le chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane comme des solvants non polaires lors de l'opération d'extraction du cuivre(II).

L'absorbance maximale des spectres suggère la structure du complexe de métal dans la phase organique.

Les spectres du cuivre(II)-D2EHPA/(solvant non polaire) obtenus sont représentés dans les figures 26-30 indiquent qu'il s'agit des complexes de cuivre(II) de géométrie plan carré.

Le tableau suivant présente les longueurs d'ondes d'absorption maximales des complexes du cuivre(II) dans les diluants non polaires.

Tableau 14 : Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II)

Les diluants	Longueur d'onde (nm)
chloroforme	820
Toluène	819
dichlorométhane	820
tétrachlorure de carbone	818
cyclohexane	821

Les spectres obtenus dans notre travail sont analogues avec ceux publiés par R. Grimm et coll.[82], montrant l'existence de la géométrie plan carré pour les complexes du cuivre(II) avec le D2EHPA comme extractant.

Il faut à signaler aussi que, selon la bibliographie[84]; le cuivre(II) avec une configuration électronique d^9 forme des complexes de géométries octaédriques distordu et des complexes de géométries plan carré.

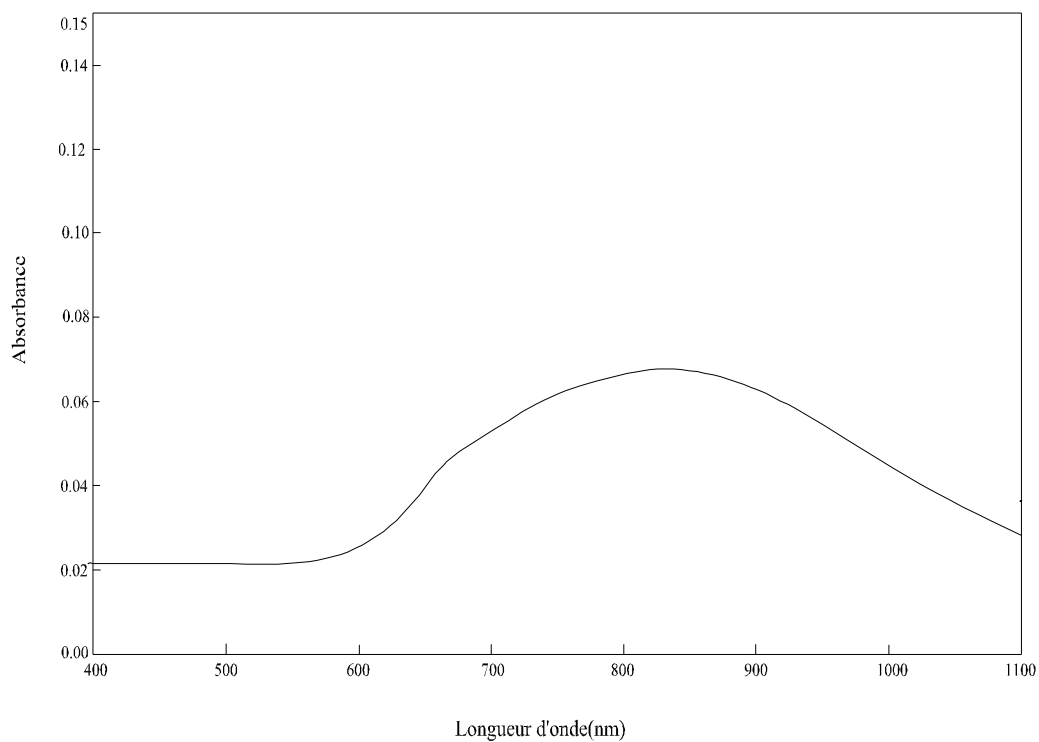


Figure 26: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le chloroforme

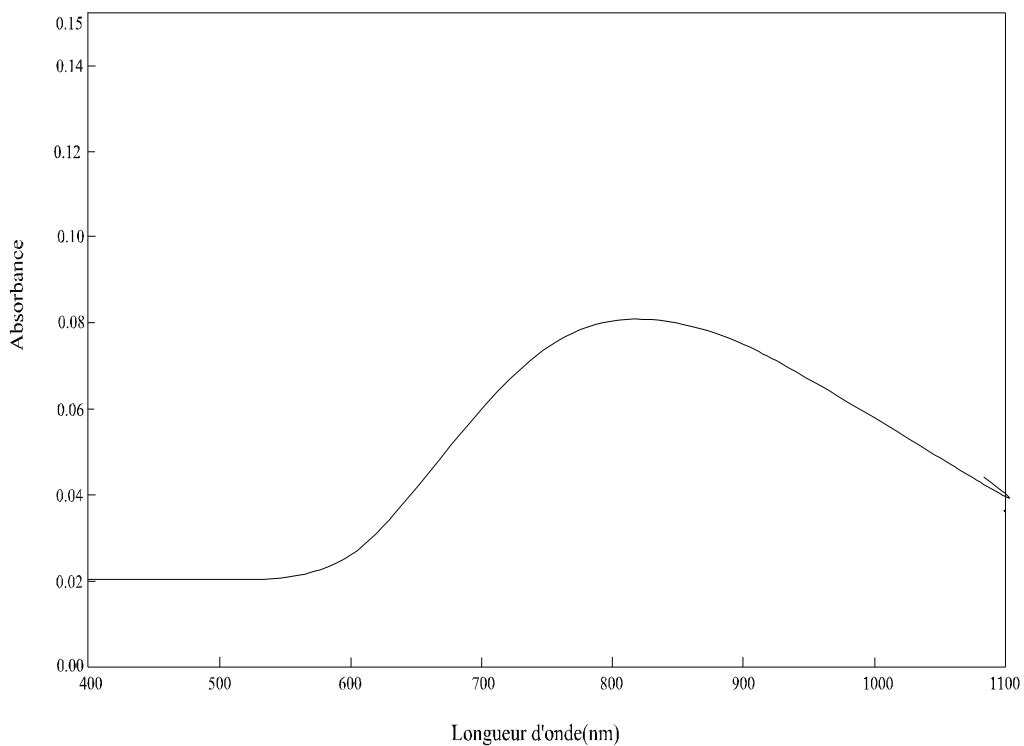


Figure 27: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le toluène

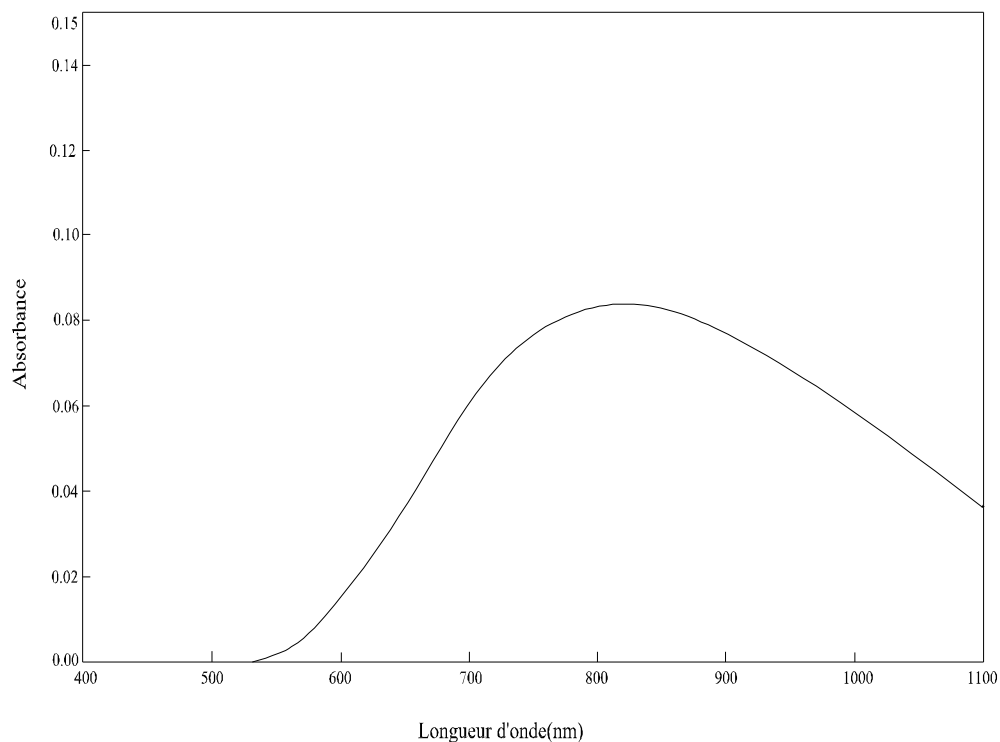


Figure 28: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le dichlorométhane

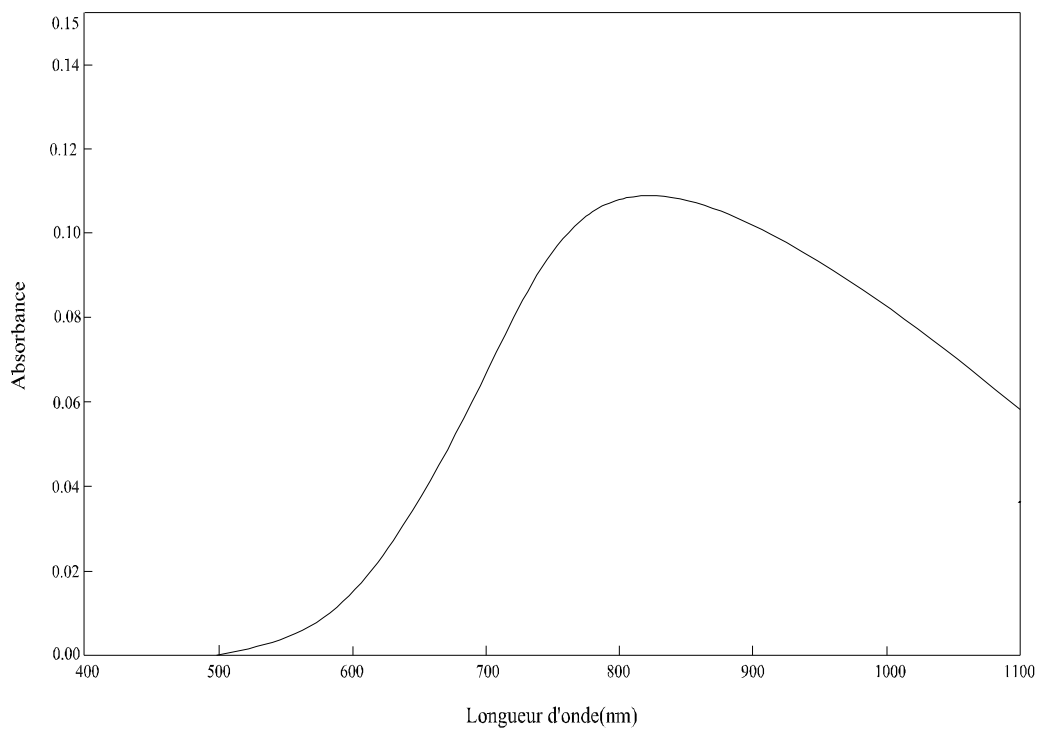


Figure 29: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone

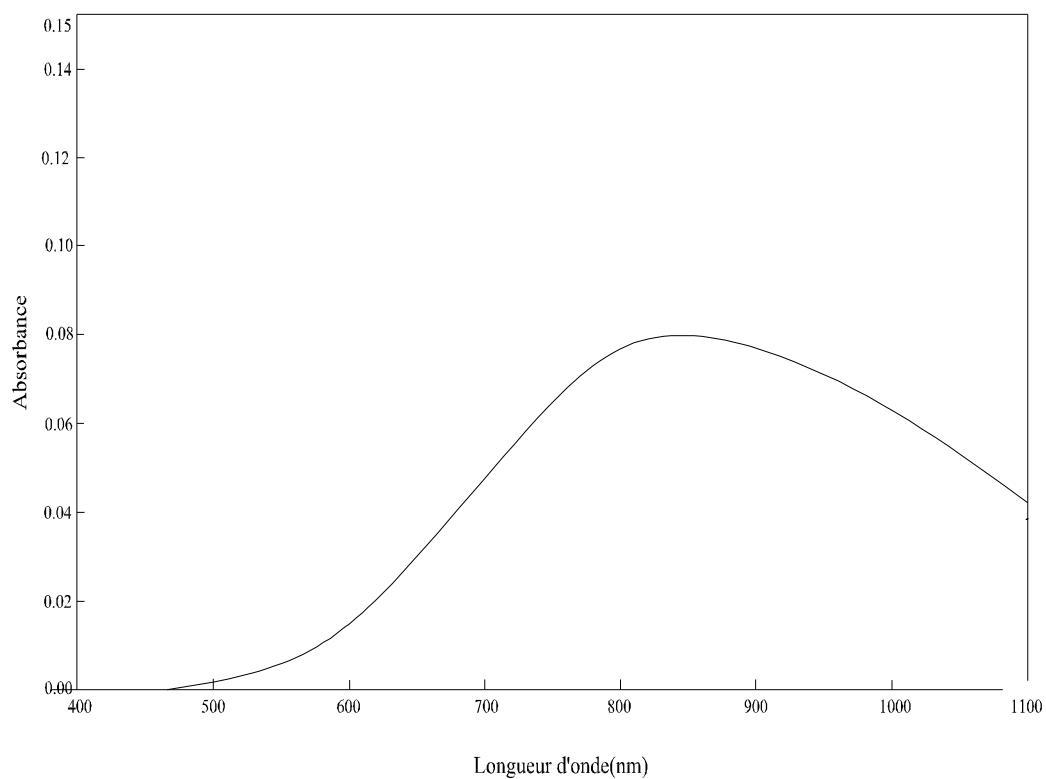


Figure 30: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le cyclohexane

Par ailleurs nous avons représentés sur les figures 31 et 32 les variations de $\text{Log}D=f(\text{Log}[\overline{\text{HL}}])$ pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le 1-octanol et la MIBK.

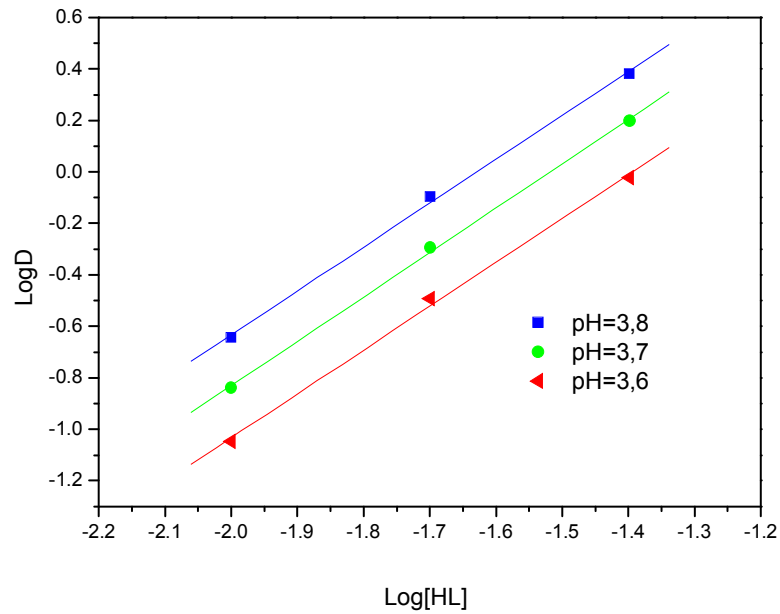


Figure 31: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans le 1-octanol

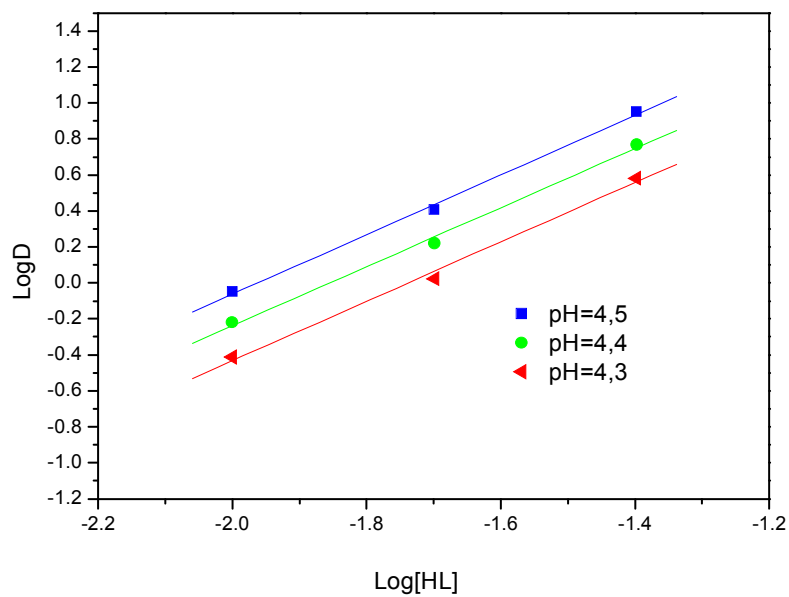


Figure 32: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans la MIBK

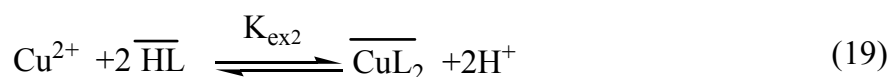
Les courbes obtenues sont des droites de pente proche de 2, donc la valeur de $p = 0$. Ceci indique que l'espèce extraite dans la phase organique a pour stoechiométrie CuL_2 et aucune molécule libre du D2EHPA participe à la coordination du complexe extrait.

Ce résultat a été évoqué par T. Wang [87] pour le cas de l'extraction du cuivre(II) à partir de milieu perchlorate (0.1 M (Na, H)ClO₄) par le D2EHPA dans le 1-octanol.

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

$$[\overline{\text{HL}}] = C_{\text{HL}} - [\text{HL}] - [\text{L}^-] \approx C_{\text{HL}}$$

L'équilibre global d'extraction est décrit par:



de constante d'équilibre d'extraction $\text{Log } K_{\text{ex}2}$ calculée à partir de la relation suivante:

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

L'écriture d'un tel équilibre jointe aux résultats acquis lors de l'étude de l'influence du pH sur l'extraction du cuivre(II) indique qu'il s'agit en réalité de l'extraction d'une espèce organométallique constituée par un ion cuivre(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 cuivre(II) est illustrée par le schéma 4.

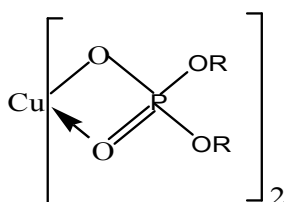


Schéma 4: Structure du complexe CuL_2

L'établissement de la stoechiométrie finale de cette espèce organométallique a enfin été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique lors de l'opération d'extraction.

Les spectres électroniques de la phase organique de complexe du cuivre(II) ont été réalisés dans le 1-octanol et la MIBK comme des solvants polaires lors de l'opération d'extraction de cuivre(II).

L'absorbance maximale des spectres suggère la structure du complexe du métal dans la phase organique.

Les spectres du cuivre(II)-D2EHPA/(solvant polaire) obtenus sont représentés dans les figures 33-34 indiquent qu'il s'agit des complexes de cuivre(II) de géométrie tétraédrique.

Le tableau suivant présente les longueurs d'ondes d'absorption maximales des complexes du cuivre(II) dans les diluants polaires.

Tableau 15: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cuivre(II)

Les solvants	Longueur d'onde (nm)
MIBK	844
1-octanol	843

Il était également difficile d'interpréter la différence entre les spectres du complexe du cuivre(II) – D2EHPA dans les solvants non polaires par rapport à ceux dans les solvants polaires car les bandes formées sont très larges.

Selon R. Grimm et Z. Kolarik[82], la géométrie du complexe organométallique extrait pour le cuivre(II) est plan carré dans les solvants inertes. Dans les solvants polaires tel que par exemple le 2-éthylhexanol, les auteurs ont montré qu'il s'agit d'une coordination axiale des molécules de 2-éthylhexanol à l'ion central de cuivre(II).

Une transformation d'une géométrie plan carré dans les solvants non polaires à une géométrie tétraédriques dans les solvants polaire est ainsi suggérée par les mêmes auteurs.

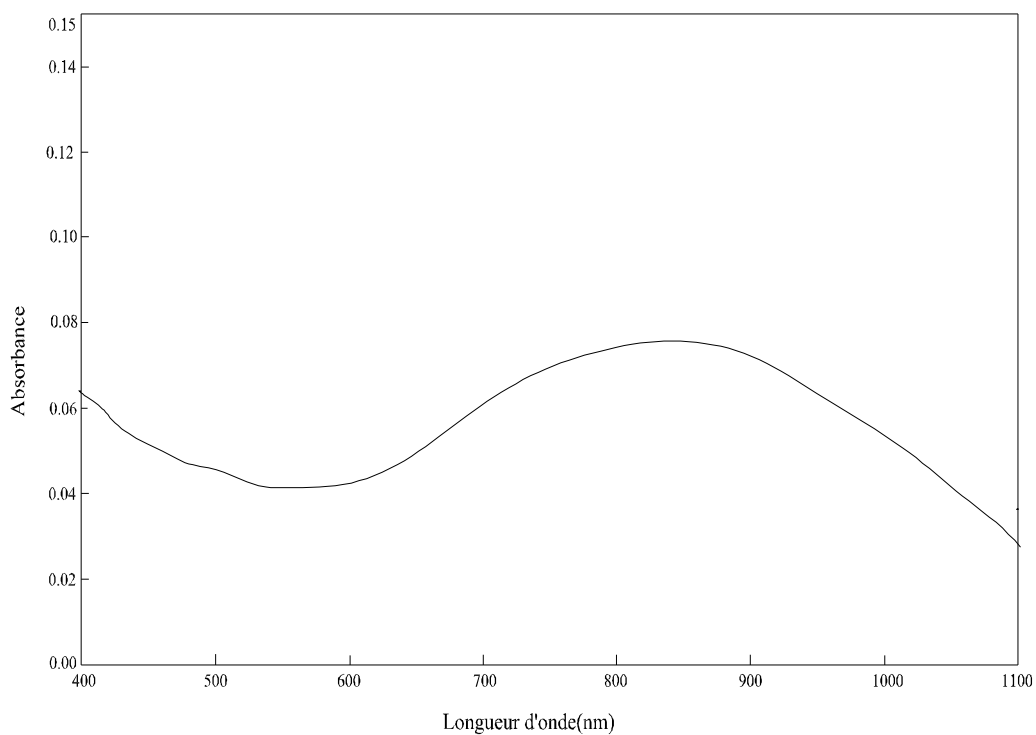


Figure 33: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans la MIBK

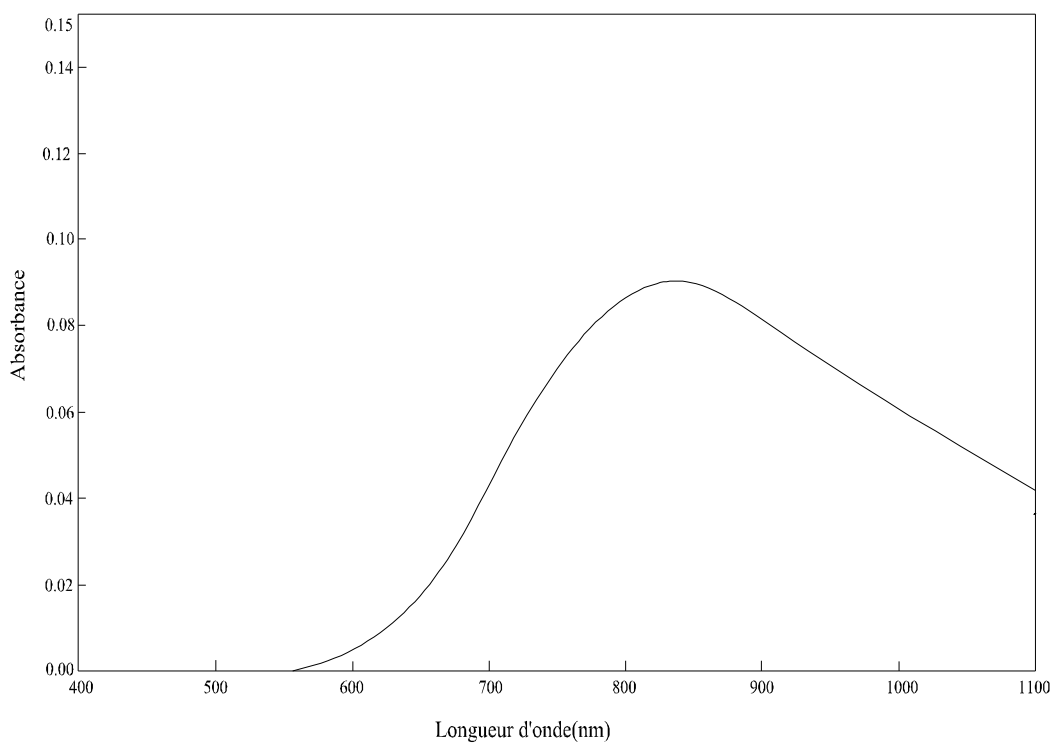


Figure 34: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le 1-octanol

III-3-2-Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA

Nous avons entrepris l'étude de l'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA dans les diluants chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, cyclohexane, 1-octanol et la méthylisobutylcétone; car le D2EHPA existe sous forme différente dans ces différents diluants.

Sur la figure 35, on représente les variations de LogD en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans les diluants cités ci dessus.

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

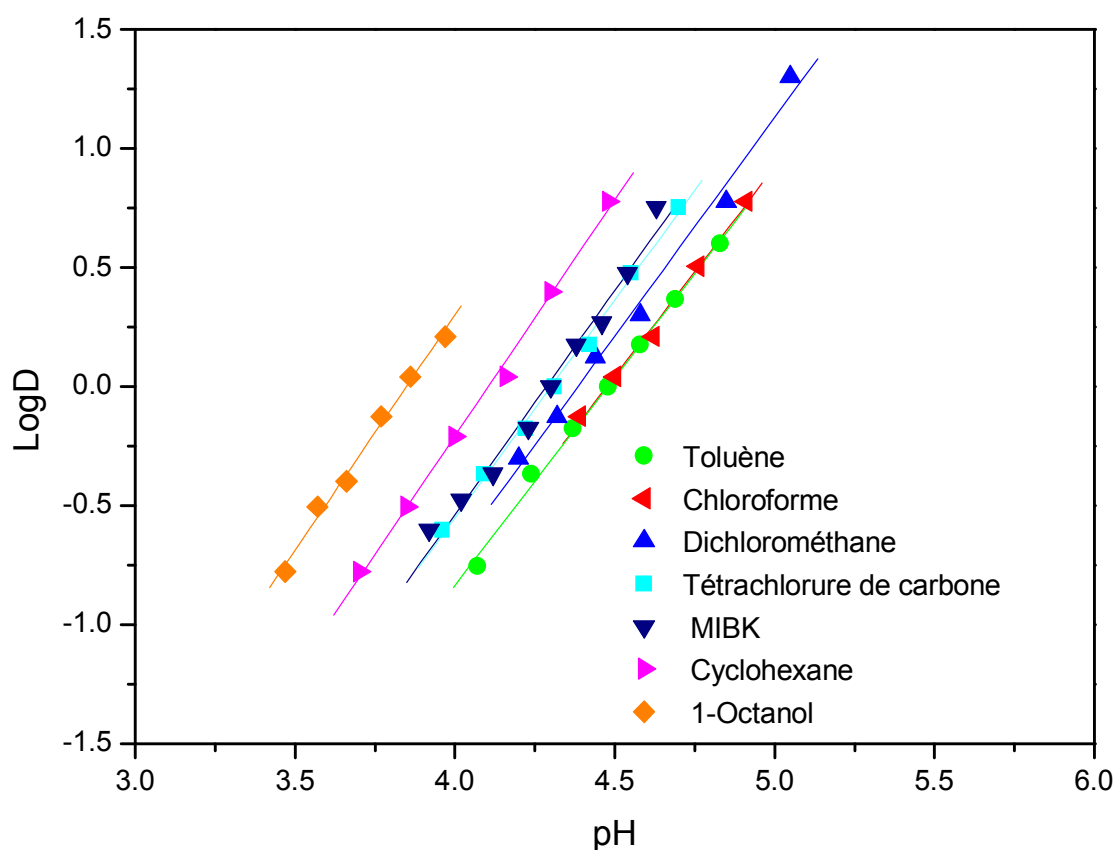


Figure 35: Effet du pH sur l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans différents solvants; [D2EHPA]=0.02 M

Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} obtenues dans les différents solvants sont résumées dans le tableau 16:

Tableau 16: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II) par D2EHPA dans les différents diluants.

Phase aqueuse	Diluant	Log K_{ex}	Référence
0.33 M Na_2SO_4	1-octanol	-3,69	Dans ce travail
	cyclohexane	-4,21	
	méthylisobutylcétone	-4,57	
	tétrachlorure de carbone	-4,60	
	dichlorométhane	-4,80	
	toluène	-4,95	
	chloroforme	-5,01	
0.1M (Na, H)ClO ₄	toluène	-3,82	[87]
	1-octanol	-3.78	

La différence entre les valeurs de Log K_{ex} dans ce travail et celles déterminées antérieurement est due à la complexité du milieu sulfate[88].

La constante d'extraction a diminué suivant l'ordre:

1-octanol > cyclohexane > méthylisobutylcétone > tétrachlorure de carbone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène.

Dans le cas du 1-octanol, on remarque que l'extraction du cuivre(II) est meilleure, malgré l'existence d'une interaction entre l'extractant D2EHPA et le diluant.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré, lors de l'étude du comportement de D2EHPA dans le système à deux phases 1-octanol-eau(Na_2SO_4), que seule la forme monomérique est présente dans le solvant. Ce qui explique l'exaltation de l'extraction dans ce système, qui est dû à la participation des molécules du D2EHPA libre à la coordination du complexe du cuivre(II) extrait dans la phase organique du type CuL_2 .

L'amélioration de l'extraction du cuivre(II) dans le 1-octanol s'explique aussi par la structure tétraédrique des complexes extraits qui change en fonction de la nature de diluant polaire et non polaire utilisé (figure 36).

Dans le cas du cyclohexane qui a un moment dipolaire nul, l'extraction du cuivre(II) est meilleure que dans les autres diluants non polaires ayant des moments dipolaires plus élevés. L'exaltation de l'extraction du cuivre(II) dans ce cas est probablement due d'une part à la présence seulement de la forme dimérique des molécules de l'extractant dans la phase organique qui favorise l'extraction des complexes extraits du cuivre(II) du type $CuL_2 \cdot 2HL$ et l'absence totale des interactions entre les molécules de D2EHPA et le diluant et d'autre part à l'entraînement des molécules d'eau qui accompagnent le complexe extrait dans la phase organique est moins important dans le cyclohexane.

Pour le tétrachlorure de carbone, qui a aussi un moment dipolaire nul, on remarque que l'extraction du cuivre(II) est faible dans ce diluant que celle dans le cyclohexane. Ceci peut s'expliquer d'une part, par la lipophilie moindre du complexe extrait $CuL_2 \cdot 2HL$ dans le tétrachlorure de carbone que dans le cyclohexane et d'autre part aux interactions entre l'extractant et le tétrachlorure de carbone.

Pour les autres solvants, comme le chloroforme, le toluène et le dichlorométhane, on observe que les extractions du cuivre(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.

Dans le cas du MIBK qui est un solvant plus polaire, on remarque que la courbe d'extraction ne s'exalte pas comme dans le cas du 1-octanol. Ceci est probablement due à la solubilité du MIBK dans la phase aqueuse, qui favorise la formation d'un complexe du type $CuSO_4(MIBK)_4$ à côté du complexe CuL_2 .

Les interactions entre les molécules de D2EHPA et le diluant MIBK dans les deux phases (déjà expliqué dans le chapitre précédent) peuvent ainsi expliquer l'extraction faible du cuivre(II) dans ce diluant.

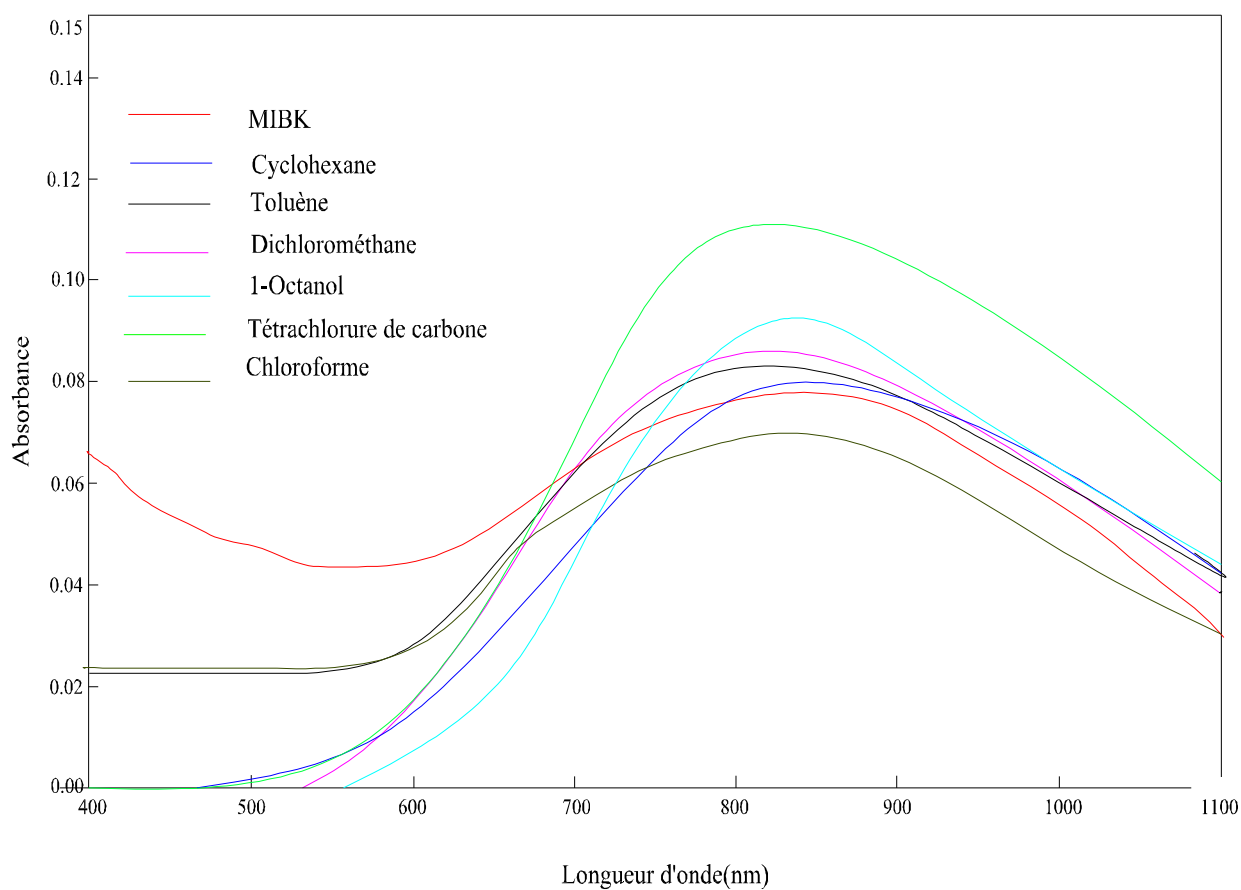


Figure 36: Spectres visibles de la phase organique au cours de l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans différents solvants

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'EXTRACTION DU COBALT(II) PAR L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE

Après l'étude de l'extraction du cuivre(II), nous nous proposons dans ce qui suit l'étude de l'extraction du cobalt(II) par le même extractant en milieu sulfate.

Dans l'extraction du cobalt(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 stoechiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction pour chaque diluant.

IV-1- CARACTERISTIQUES DU COBALT

IV-1-1-Propriétés physiques et chimiques

Le cobalt est un métal de couleur blanc grisâtre, malléable et ductile, est ferromagnétique jusqu'à 1150 °C, on en connaît dix isotopes radioactifs, dont le ^{60}Co , utilisé en radiothérapie.

Ses propriétés chimiques sont voisines de celles de fer, il présente une très forte aptitude à former des complexes. Ces derniers sont particulièrement abondants et généralement très stables.

Sous forme métallique, le cobalt pur est peu utilisé (dépôt électrolytique ou cobaltage), mais ses emplois sous forme d'alliage sont nombreux. Les sels de cobalt hydratés ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de couleur violette sont solubles dans les alcools[84].

Le tableau qui suit représente les propriétés thermiques, propriétés physiques et l'énergie d'ionisation du cobalt.

Tableau 17 : les propriétés thermiques, propriétés physiques et l'énergie d'ionisation du cobalt.

Caractéristiques	Valeurs	Caractéristiques	Valeurs
Nombre atomique	27	Isotope	1
Masse atomique	58.933200	Nombre de période	4
Electronégativité de Pauling	1.8	Configuration Electronique	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Densité	8.86g/cm ³ à 20 °C	Nombre de groupe	9
Point de fusion	1495°C (2723°F)	Etat d'oxydation	+2, +3

Point d'ébullition	2927 °C (5301°F)	Energie de 1 ^{ère} ionisation	757 KJ/mol
Rayon atomique	0.125 nm	Energie de 2 ^{ème} ionisation	1666.3 KJ/mol
Rayon ionique	0.078 nm (+2)	Energie de 3 ^{ème} ionisation	3226 KJ/mol
	0.063 nm (+3)	Classification d'élément	métal
Potentiel standard	-0.28 V (Co ²⁺ /Co)		
	+1.84 V(Co ³⁺ /Co ²⁺)		

IV-2-PARTIE EXPERIMENTALE

IV-2-1-Produits et solutions

La solution de cobalt a été préparée à partir de sulfate de cobalt (CoSO₄.7 H₂O) (Fluka) et sulfate de sodium (Na₂SO₄) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.

Les mêmes produits et solutions que ceux cités dans le chapitre III ont été utilisés.

IV-2-2-Techniques et appareillages utilisés

Les mêmes techniques et appareillages que ceux cités dans le chapitre III ont été utilisés.

IV-2-3-Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 25 ml d'une solution aqueuse contenant le cobalt de concentration 6.78×10^{-3} 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 0.2M 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 cobalt(II) au pH considéré.

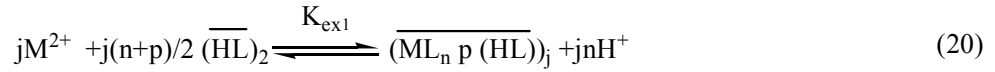
La concentration de cobalt dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de cobalt dans la phase aqueuse avant et après extraction.

Le cobalt absorbe à une $\lambda_{\max}=511$ nm.

IV-3-DISCUSSION DES RESULTATS

IV-3-1-Effet du pH et de la concentration sur l'extraction du cobalt(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:

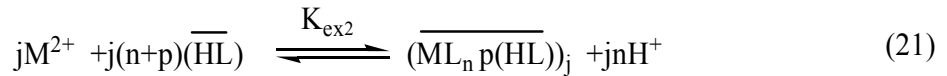


On considère que l'équilibre de dimérisation de l'extractant est dominant. La constante d'équilibre d'extraction K_{ex1} a pour expression:

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

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

$$K_{ex2} = \frac{[\overline{(ML_n p(HL))}_j] [H^+]^n}{[M^{+2}]^j [\overline{(HL)}]^{j(n+p)}}$$

Le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_{\overline{M}}}{C_M}$$

avec $C_{\overline{M}}$: 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 [91,117].

Les équilibres d'extraction (20) et (21) deviennent donc, pour l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA:

- Dans les solvants non polaires;



de constante d'extraction:

$$K_{ex1} = \frac{[\overline{\text{CoL}_n\text{p}(\text{HL})}] [\text{H}^+]^n}{[\text{Co}^{+2}] [\overline{\text{HL}}_2]^{(n+p)/2}}$$

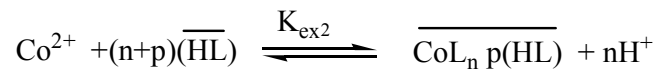
le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[\overline{\text{CoL}_n\text{p}(\text{HL})}]}{[\text{Co}^{+2}]}$$

d'où l'on tire:

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

-Dans les solvants polaires;



$$K_{ex2} = \frac{[\overline{\text{CoL}_n\text{p}(\text{HL})}] [\text{H}^+]^n}{[\text{Co}^{+2}] [\overline{\text{HL}}]^{(n+p)}}$$

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors:

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{ex2} + (n+p) \text{Log } [\overline{\text{HL}}] + n \text{pH}$$

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.

IV-3-1-1-Effet du pH

Une étude de la variation de Log D en fonction du pH à $[HL]$ constant a été effectuée dans le chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone.

Nous avons représenté sur les figures 37-43, les courbes d'extraction $\text{Log D} = f(\text{pH})$ à 25° C du cobalt(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 cobalt(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.

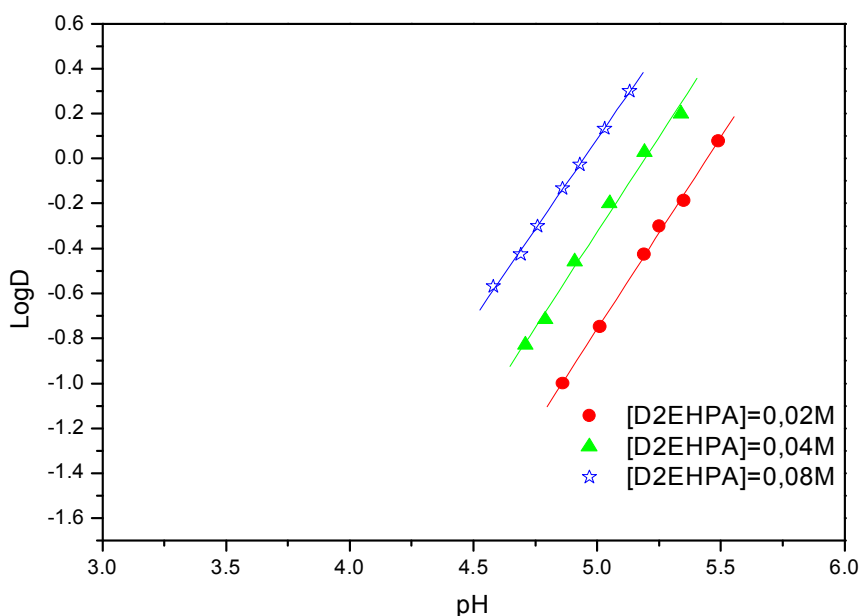


Figure 37: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique: D2EHPA dans le chloroforme

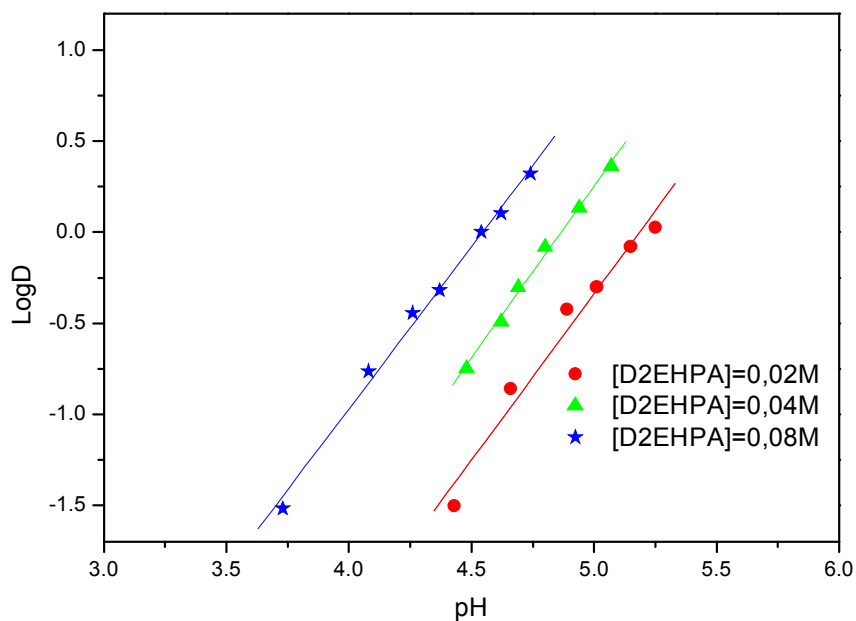


Figure 38: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le toluène

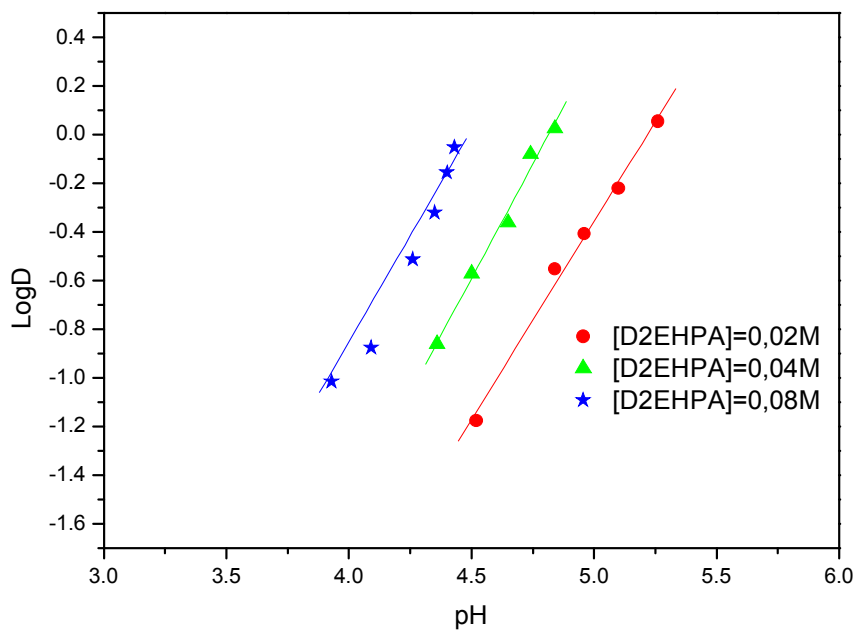


Figure 39: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le dichlorométhane

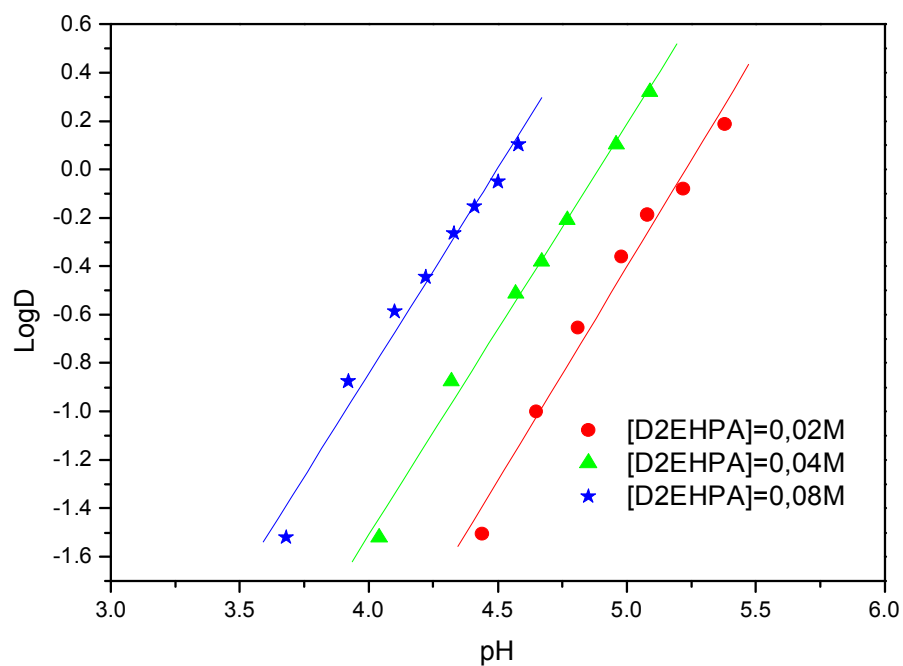


Figure 40: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone

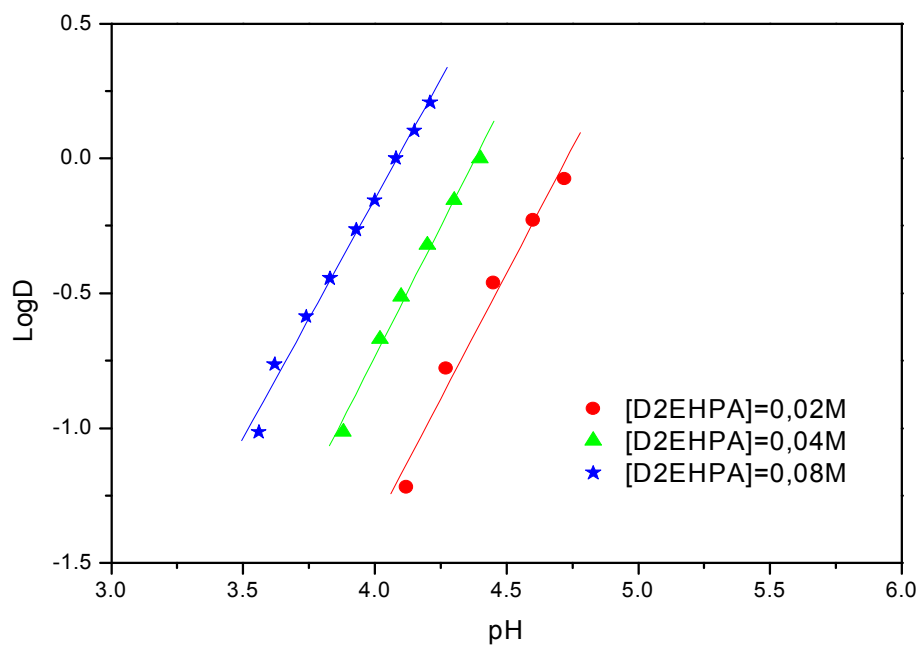


Figure 41: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le cyclohexane

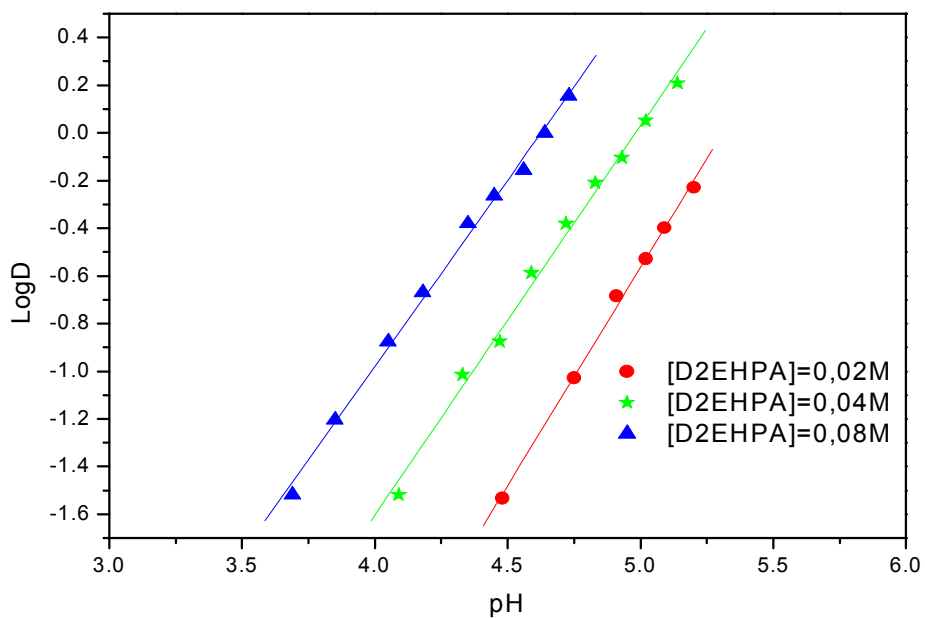


Figure 42: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans la MIBK

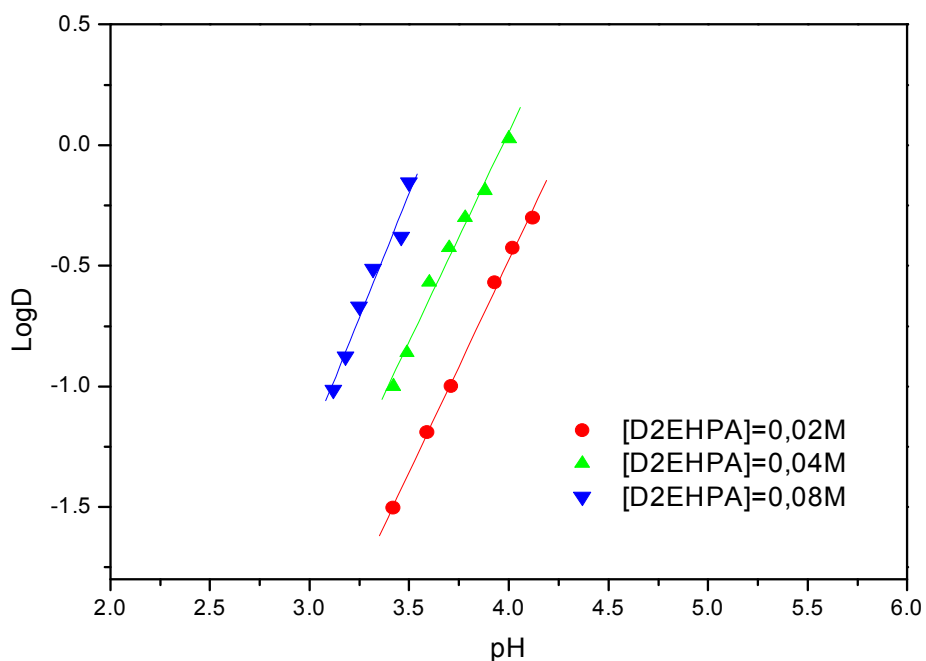


Figure 43: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le 1-octanol

IV-3-1-2-Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration en D2EHPA, nous avons suivi les variations de $\text{Log}D$ en fonction de $\text{Log}[(\overline{HL})_2]$ et $\text{Log}[\overline{HL}]$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire dans le chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane, la MIBK et le 1-octanol.

Sur les figures 44-48, nous représentons les variations de $\text{Log} D = f(\text{Log} [(\overline{HL})_2])$, c'est-à-dire, $\text{Log} D$ en fonction de la variation de la concentration d'extractant sous forme dimérique et à différentes valeurs de pH pour l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans le chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane.

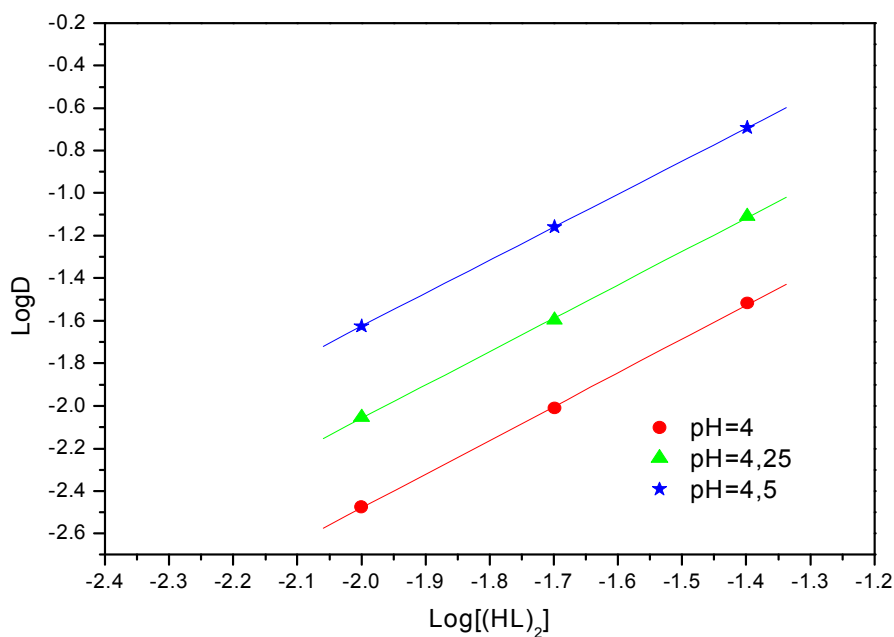


Figure 44: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D

Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme

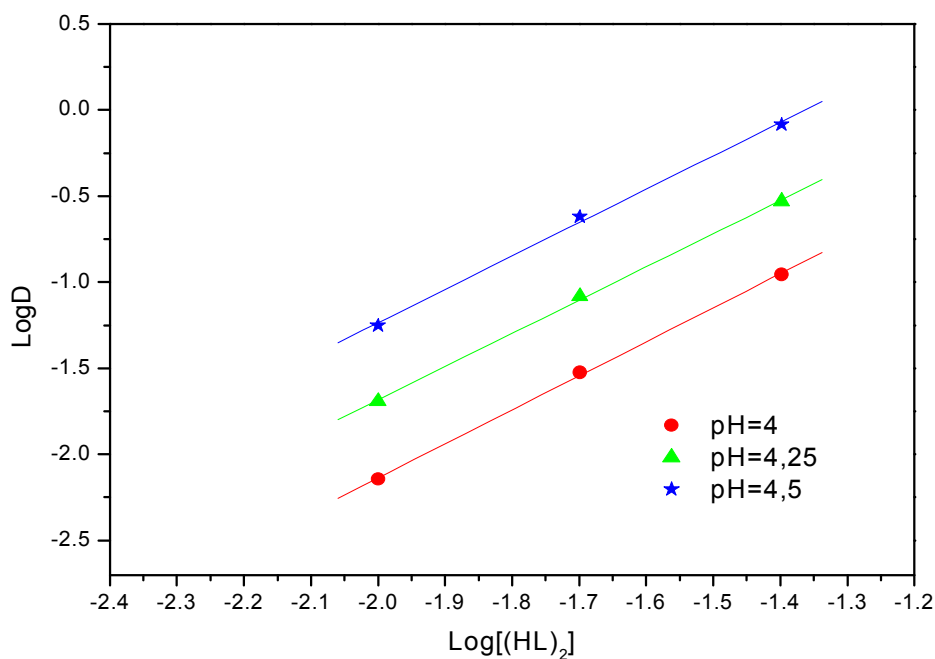


Figure 45: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique : D2EHPA dans le toluène

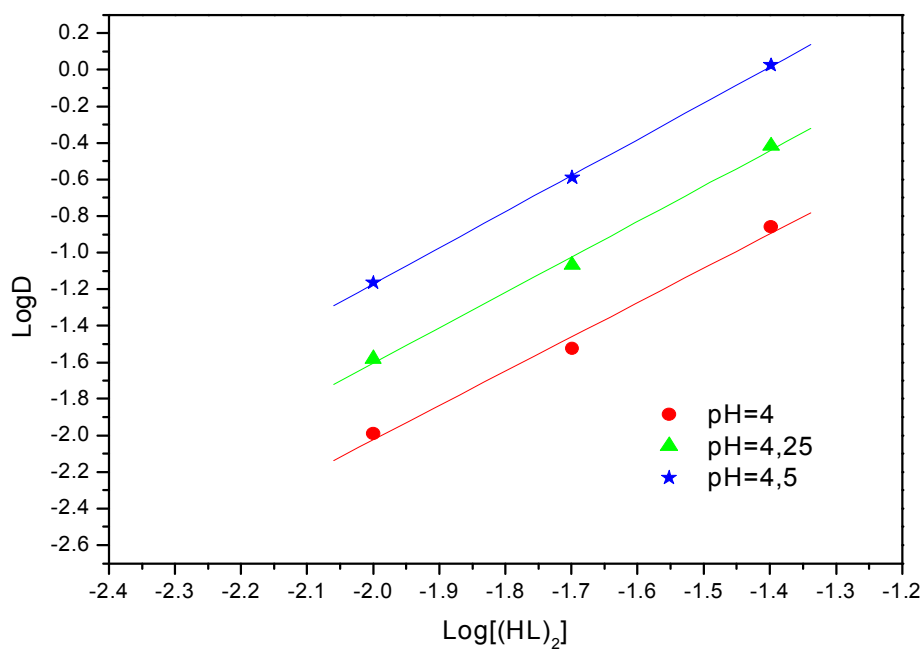


Figure 46: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans le dichlorométhane

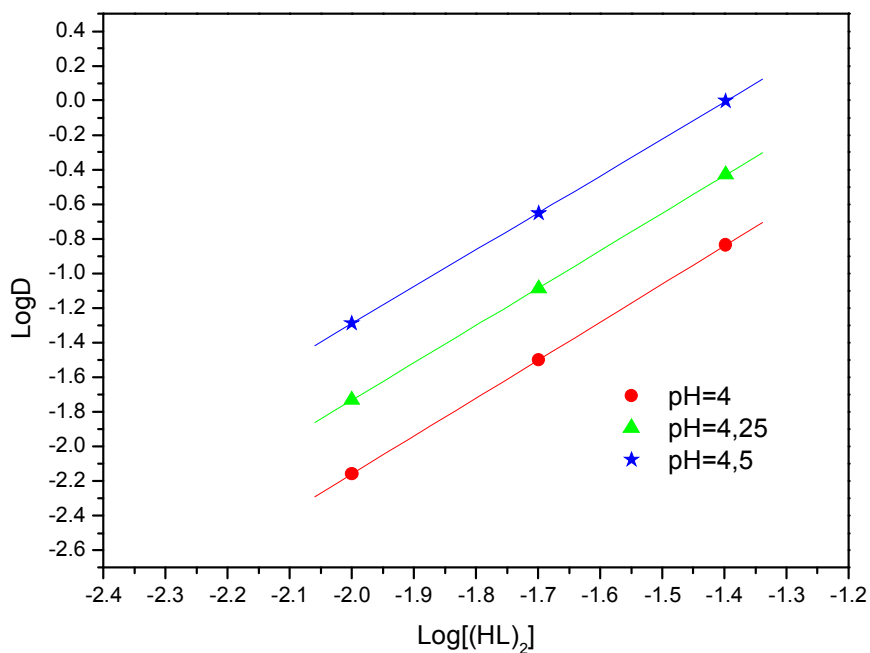


Figure 47: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone

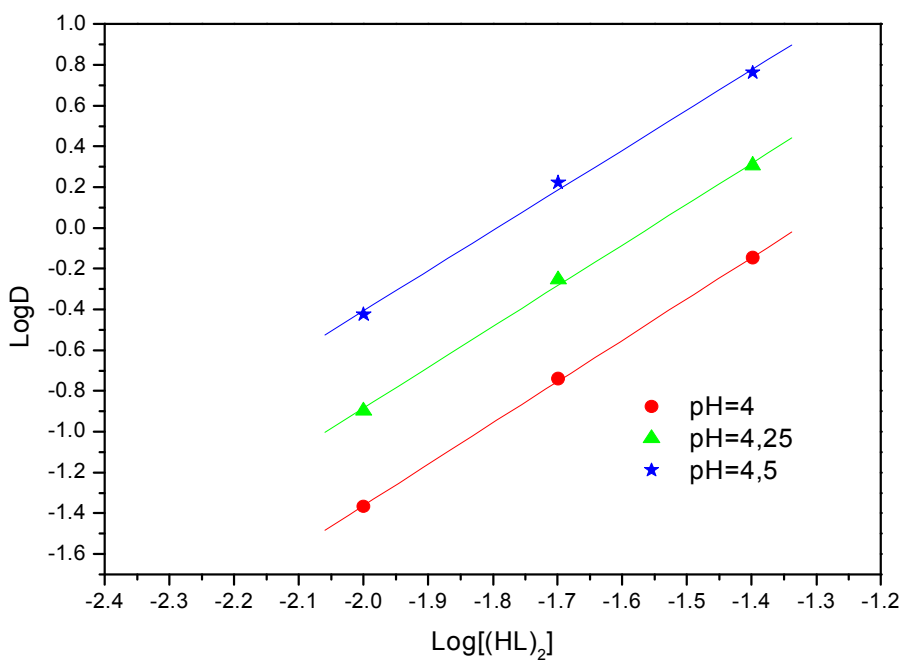


Figure 48: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans le cyclohexane

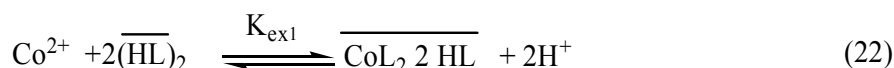
Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc $p = 2$, ceci confirme que deux espèces dimériques de D2EHPA participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stoechiométrie $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL}$.

Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du cobalt(II) en milieu perchlorate et nitrate par le D2EHPA dans le toluène[51,76].

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

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

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



de constante d'équilibre d'extraction $\text{Log } K_{\text{ex1}}$ calculée à partir de la relation suivante:

$$\text{Log } D = \text{Log } K_{\text{ex1}} + 2 \text{Log}[(\overline{\text{HL}})_2] + 2 \text{pH}$$

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

La structure proposée des complexes extraits du cobalt(II) est illustrée par le schéma 5.

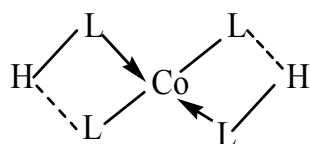


Schéma 5: Structure du complexe $\text{CoL}_2 \cdot 2\text{HL}$

L'établissement de la stœchiométrie finale de cette espèce organométallique a enfin été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique lors de l'opération d'extraction.

Les spectres électroniques de la phase organique du complexe de cobalt(II) ont été réalisés dans le chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane comme solvants non polaires lors de l'opération d'extraction du cobalt(II).

L'absorbance maximale des spectres suggère la structure du complexe de métal dans la phase organique. On remarque que tous les complexes de cobalt(II) réalisés dans les solvants non polaires sont de couleur bleu.

Les spectres du cobalt(II)-D2EHPA/(solvant non polaire) obtenus sont représentés dans les figures 49-53 indiquent qu'il s'agit des complexes de cobalt(II) de géométrie tétraédrique.

Le tableau suivant présente les longueurs d'ondes d'absorption maximales des complexes du cobalt(II) dans les diluants non polaires.

Tableau 18: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cobalt(II)

Les solvants	Longueur d'onde (nm)
chloroforme	625
toluène	623
dichlorométhane	627
tétrachlorure de carbone	627
cyclohexane	625

Les spectres obtenus dans notre travail sont analogues avec ceux publiés par I. Komasa et coll.[76], montrant l'existence de la géométrie tétraédrique pour les complexes du cobalt(II) avec le D2EHPA comme extractant.

Il faut à signaler aussi que, selon la bibliographie[84]; le cobalt(II) avec une configuration électronique d^7 forme des complexes de géométries octaédriques et des complexes de géométries tétraédriques.

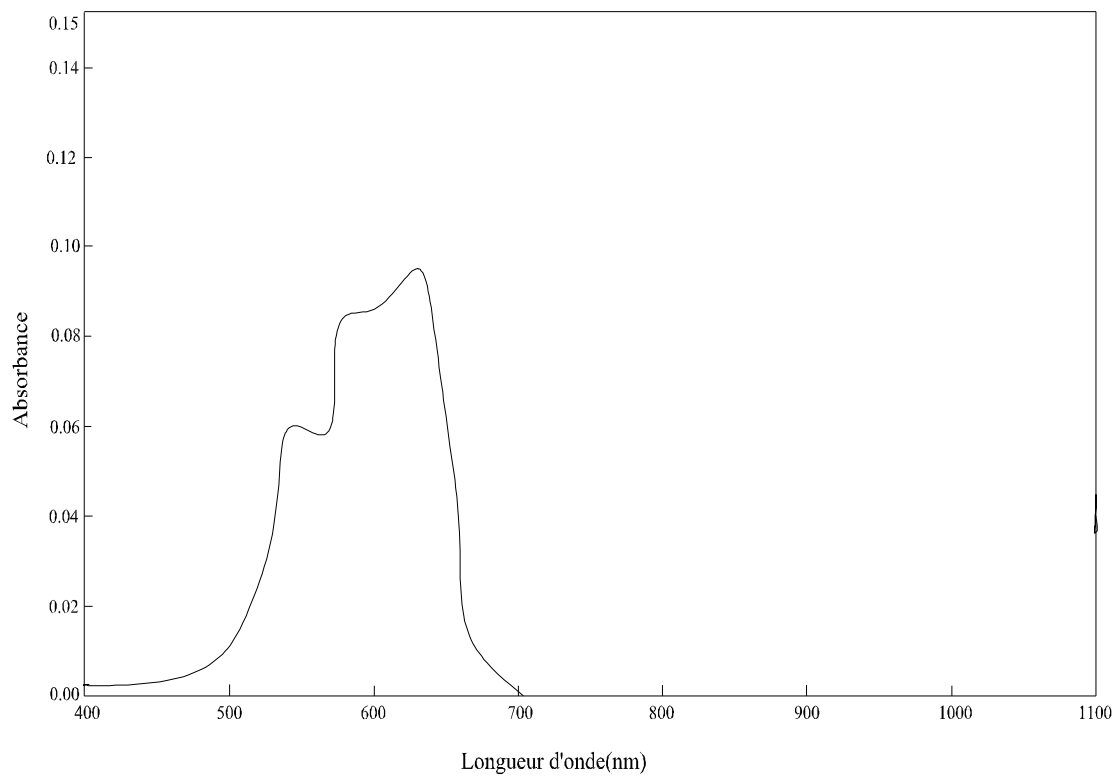


Figure 49: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans le chloroforme

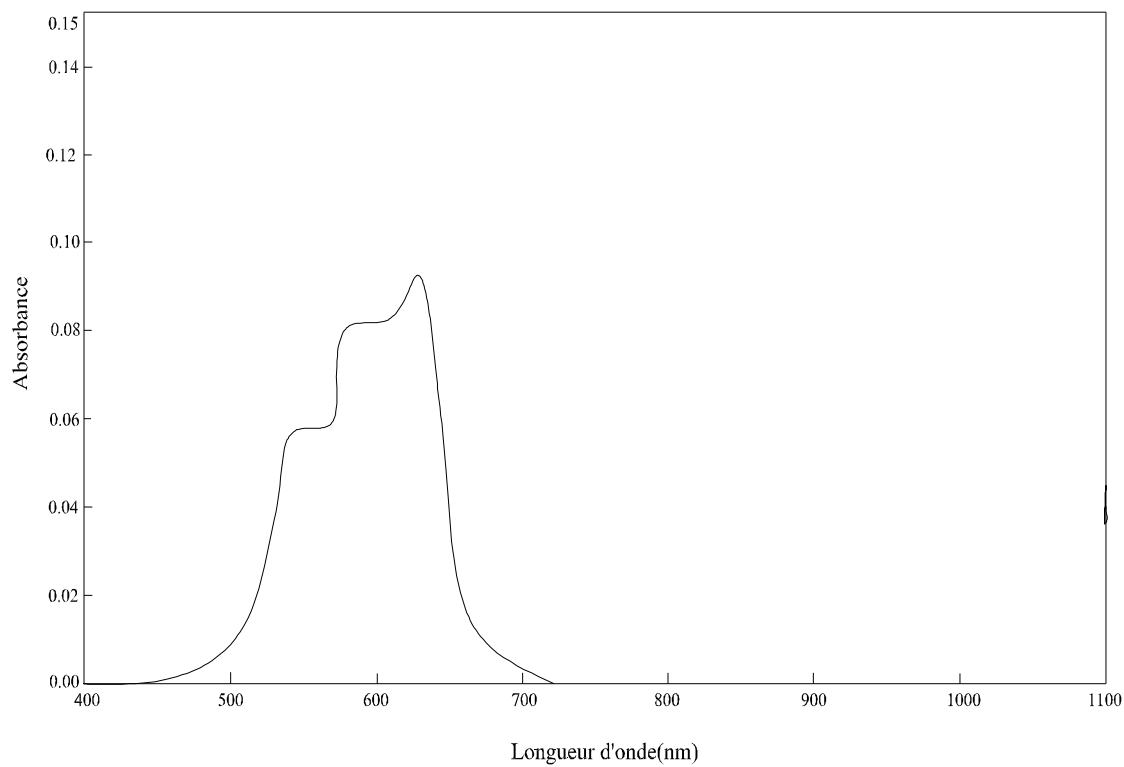


Figure 50: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans le toluène

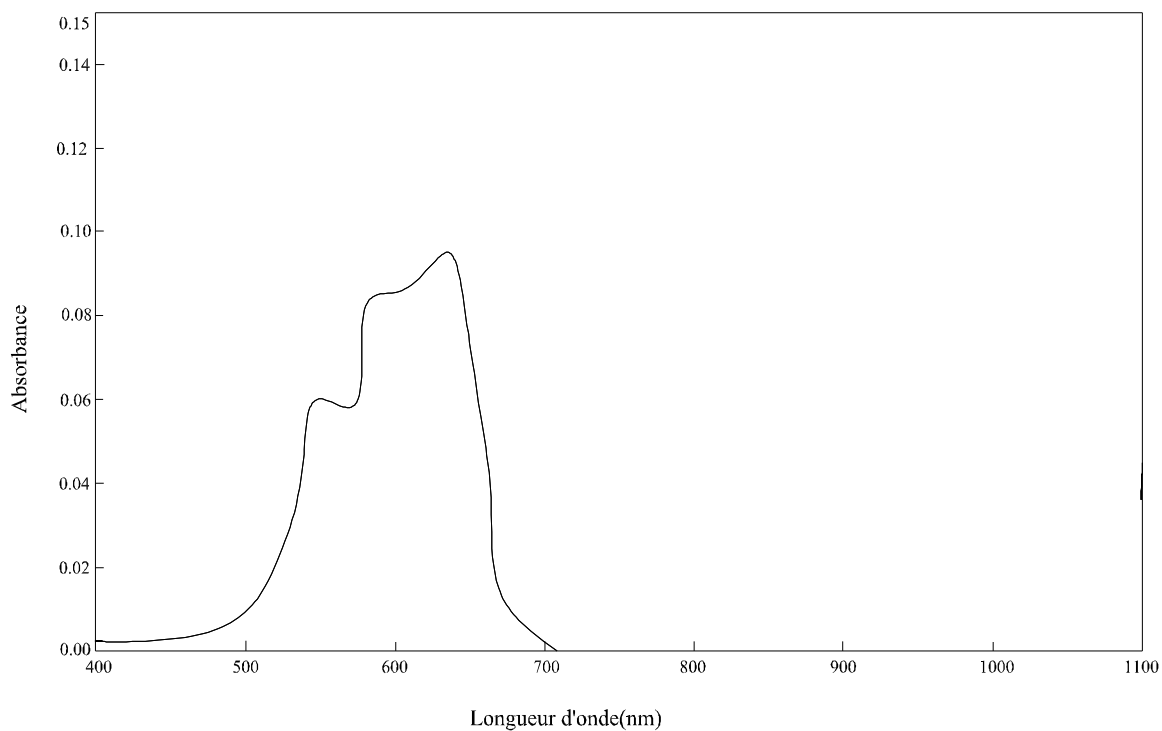


Figure 51: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans le dichlorométhane

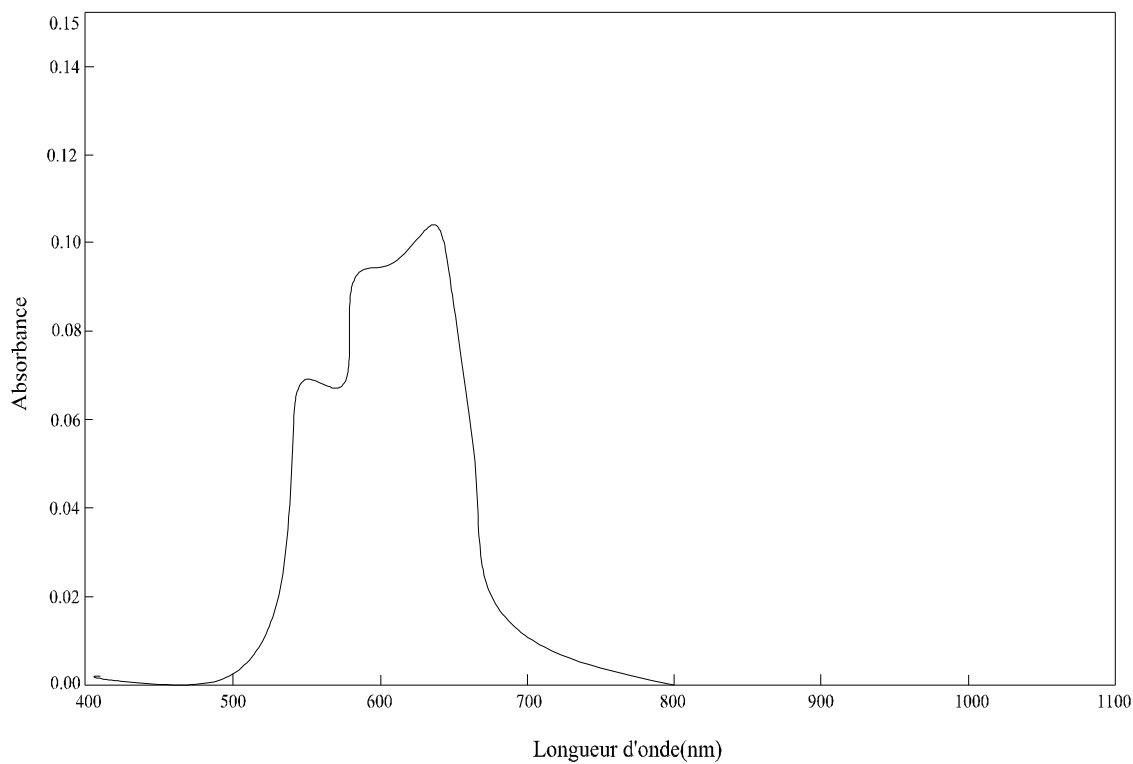


Figure 52: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA tétrachlorure de carbone

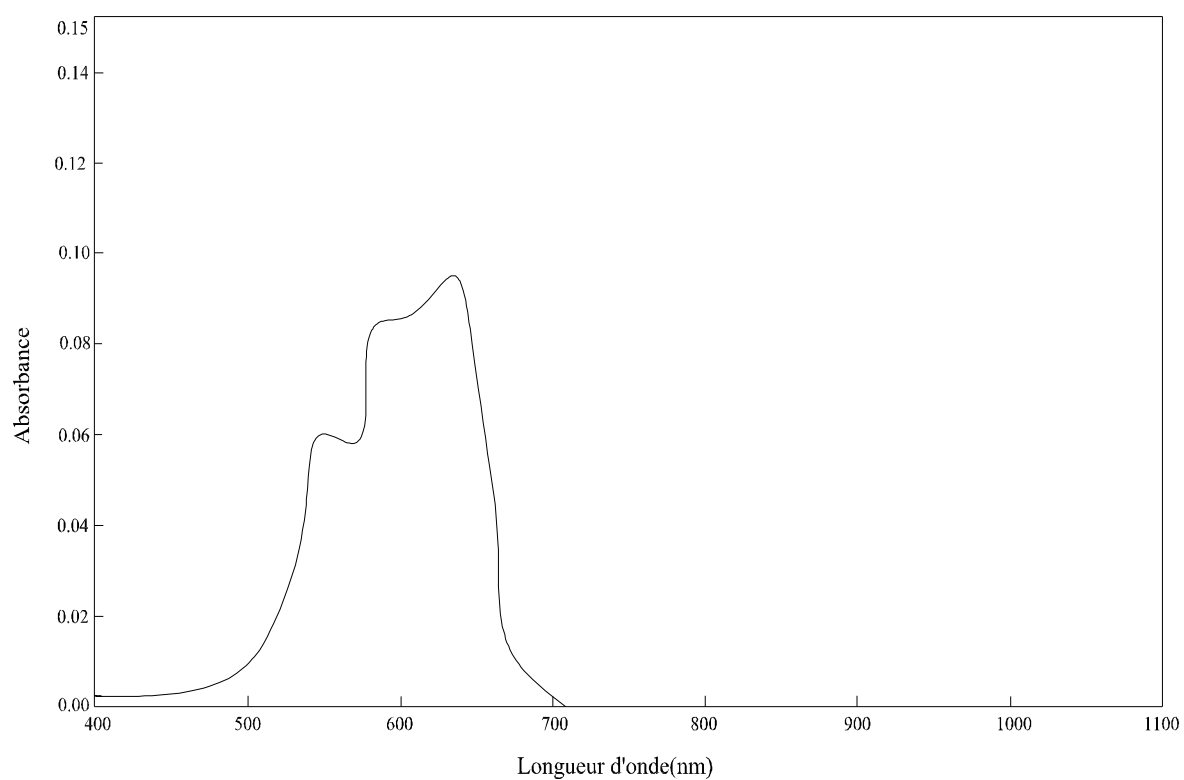


Figure 53: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans le cyclohexane

Par ailleurs nous avons représentés sur les figures 54 et 55 les variations de $\text{Log } D = f(\text{Log}[\overline{\text{HL}}])$ pour l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans le 1-octanol et la MIBK.

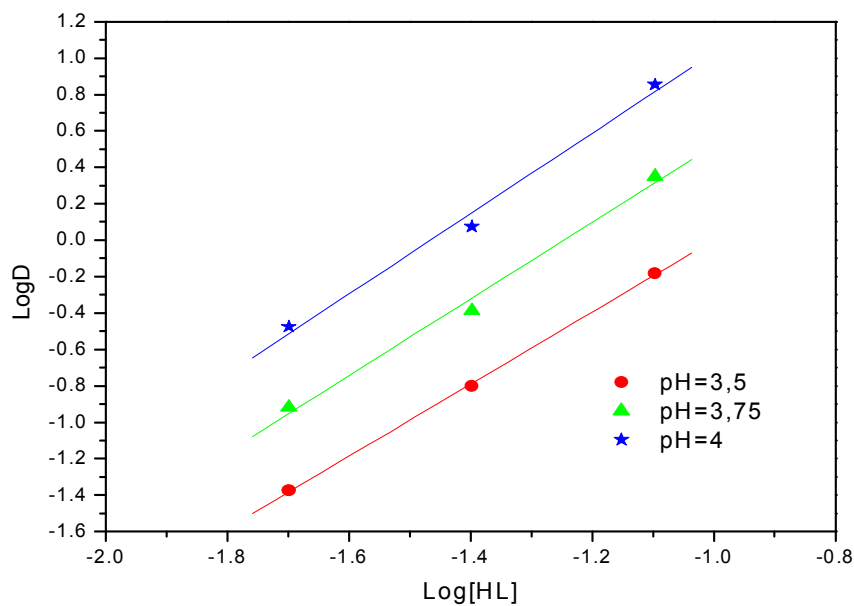


Figure 54: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans le 1-octanol

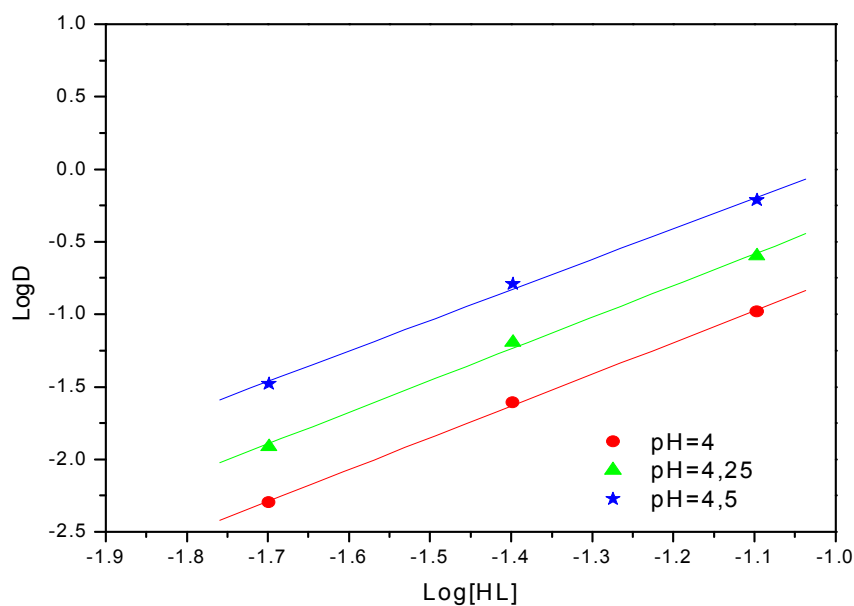


Figure 55: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans la MIBK

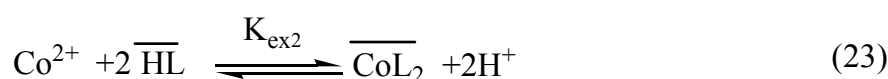
Les courbes obtenues sont des droites de pente proche de 2, donc la valeur de $p = 0$. Ceci indique que l'espèce extraite dans la phase organique a pour stoechiométrie CoL_2 et aucune molécule libre du D2EHPA participe à la coordination du complexe extrait.

Ce résultat a été évoqué par I. Komasa [76] pour le cas de l'extraction du cobalt(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:

$$[\overline{\text{HL}}] = C_{\text{HL}} - [\text{HL}] - [\text{L}^-] \approx C_{\text{HL}}$$

L'équilibre global d'extraction est décrit par:



de constante d'équilibre d'extraction $\text{Log } K_{\text{ex}2}$ calculée à partir de la relation suivante:

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

L'écriture d'un tel équilibre jointe aux résultats acquis lors de l'étude de l'influence du pH sur l'extraction du cobalt(II) indique qu'il s'agit en réalité de l'extraction d'une espèce organométallique constituée par un ion cobalt(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 cobalt(II) est illustrée par le schéma 6.

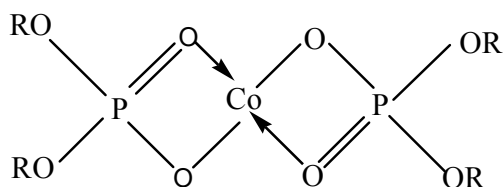


Schéma 6: Structure du complexe CoL_2

L'établissement de la stoechiométrie finale de cette espèce organométallique a enfin été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique lors de l'opération d'extraction.

Les spectres électroniques de la phase organique du complexe de cobalt(II) ont été réalisés dans le 1-octanol et la MIBK comme solvants polaires lors de l'opération d'extraction de cobalt(II).

L'absorbance maximale des spectres suggère la structure du complexe du métal dans la phase organique. On remarque que le complexe du cobalt(II) réalisés dans le 1-octanol est de couleur rose et celui de MIBK de couleur mauve.

Les spectres du cobalt(II)-D2EHPA/(solvant polaire) obtenus sont représentés dans les figures 56-57 indiquent qu'il s'agit des complexes de cobalt(II) de géométrie octaédrique pour le 1-octanol et l'existence des deux géométries octaédrique et tétraédrique pour la MIBK.

Dans le cas du complexe cobalt(II)-D2EHPA/1-octanol, on remarque un changement de couleur du bleu dans les solvants non polaire vers une couleur rose dans le 1-octanol. Une transformation d'une géométrie tétraédrique dans les solvants non polaires à une géométrie octaédrique dans les solvants polaire est suggérée.

Dans le cas du complexe cobalt(II)-D2EHPA/MIBK, l'existence de plusieurs espèces est signalée. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la couleur mauve de complexe du cobalt(II) dans la MIBK. La couleur mauve du complexe pourrait en effet correspondre au mélange des deux couleurs rose et bleu, caractérisant respectivement les complexes octaédrique et tétraédrique du cobalt(II).

La coexistence de plusieurs espèces en équilibre à déjà été signalée par différents auteurs à propos des complexes de cobalt(II)[5,118].

Le tableau suivant présente les longueurs d'ondes maximales des complexes du cobalt(II) dans les diluants polaires.

Tableau 19: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du cobalt(II)

Les solvants	Longueur d'onde (nm)
MIBK	623
1-octanol	515

Dans les solvants polaires tels que par exemple le 2-éthylhexanol et l'isodécanol, I. Komasa et coll. ont montré que l'alcool est susceptible d'agir avec le complexe de cobalt(II)-D2EHPA et de convertir les géométries d'une symétrie tétraédrique à une symétrie octaédrique [76].

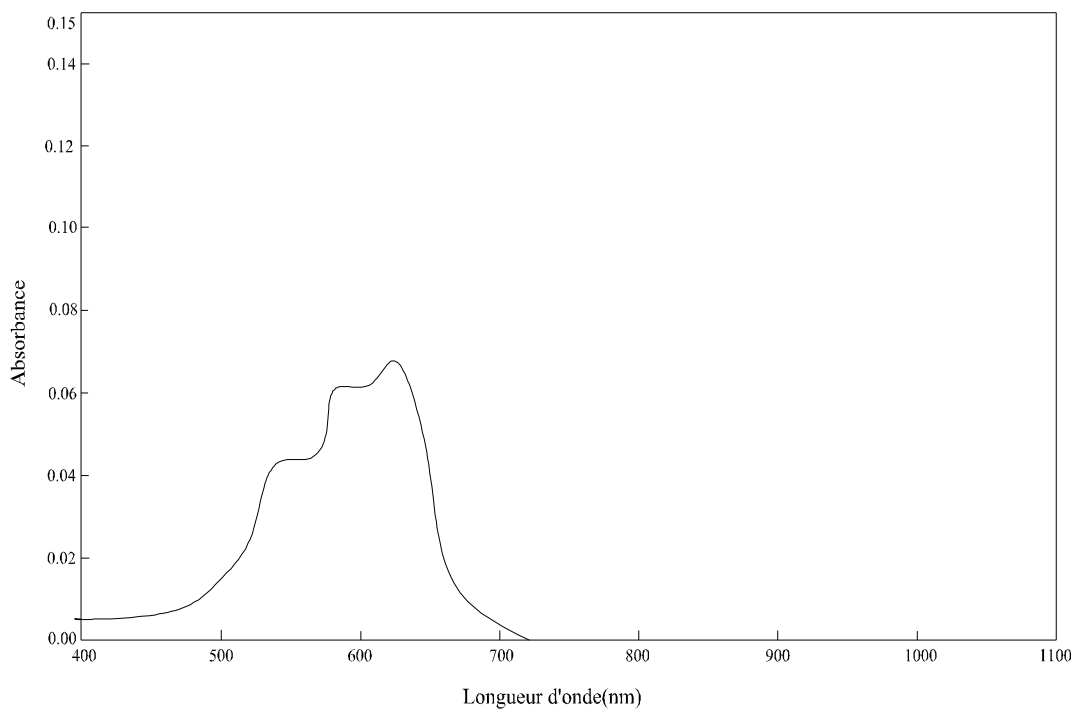


Figure 56: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans la MIBK

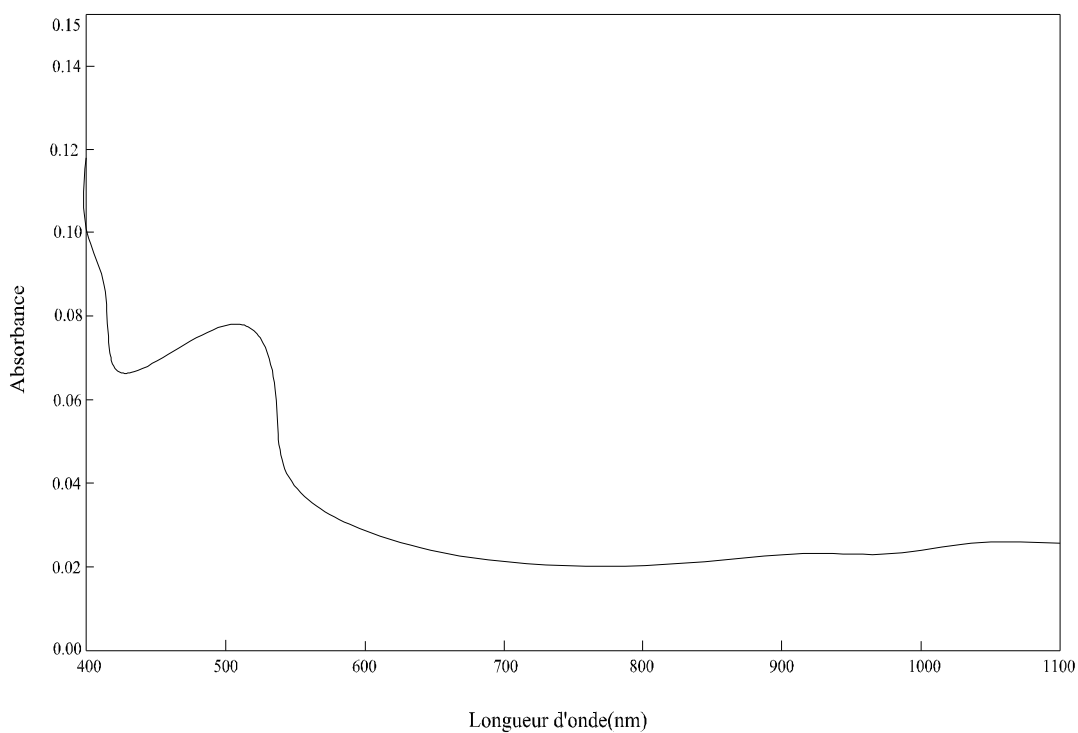


Figure 57: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans le 1-octanol

IV-3-2-Effet du diluant sur l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA

Nous avons entrepris l'étude de l'extraction du cobalt(II) par le D2EHPA dans les diluants chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, cyclohexane, 1-octanol et la méthylisobutylcétone; car le D2EHPA existe sous forme différente dans ces différents diluants.

Sur la figure 58, on représente les variations de LogD en fonction du pH lors de l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans les diluants cités ci dessus.

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

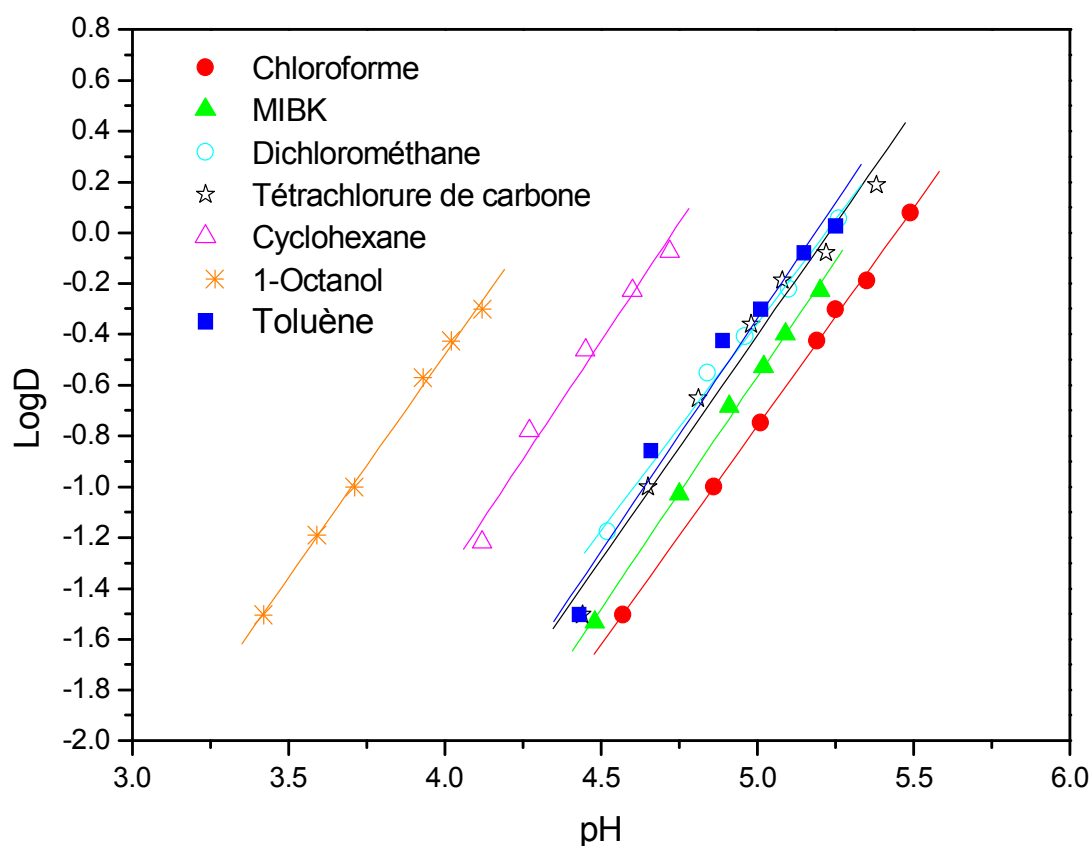


Figure 58: Effet du pH sur l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans différents solvants; [D2EHPA]=0.02 M.

Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} obtenues dans les différents solvants sont résumées dans le tableau 20:

Tableau 20: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cobalt(II) par D2EHPA dans les différents diluants.

Phase aqueuse	Diluant	Log K_{ex}	Référence
0.33 M Na_2SO_4	1-octanol	-5,22	Dans ce travail
	cyclohexane	-4,21	
	méthylisobutylcétone	-7,08	
	tétrachlorure de carbone	-6,90	
	dichlorométhane	-6,76	
	toluène	-6,85	
	chloroforme	-7,23	
0.5M (Na, H) NO_3	toluène	-5,34	[84]
	cétone	-6,12	

La constante d'extraction a diminué suivant l'ordre:

1-octanol > cyclohexane > dichlorométhane > tétrachlorure de carbone ~ toluène > méthylisobutylcétone > chloroforme.

Tout comme dans le cas du cuivre(II), on remarque que l'extraction du cobalt(II) en utilisant le 1-octanol est meilleure, malgré l'existence d'une interaction entre l'extractant D2EHPA et le diluant.

Dans le chapitre II, nous avons montré, que seule la forme monomérique est présente dans 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 cobalt(II) extrait dans la phase organique du type CoL_2 .

L'amélioration de l'extraction du cobalt(II) dans le 1-octanol s'explique aussi par la structure octaédrique des complexes extraits qui change en fonction de la nature de diluant polaire et non polaire utilisé (figure 59).

L'exaltation de l'extraction du cobalt(II) en utilisant le cyclohexane pourrait s'expliquer comme dans le cas du cuivre(II) d'une part, par la présence seulement de la forme dimérique des molécules de l'extractant dans la phase organique qui favorise l'extraction des complexes extraits du cobalt(II) du type $CoL_2 \cdot 2HL$ et l'absence totale des interactions entre les molécules de D2EHPA et le diluant et d'autre part par l'entraînement des molécules d'eau qui accompagnent le complexe extrait dans la phase organique est moins important dans le cyclohexane.

Tout comme dans le cas du cuivre(II), on remarque que l'extraction du cobalt(II) est faible dans le tétrachlorure de carbone que celle dans le cyclohexane. Ceci peut s'expliquer d'une part, par la lipophilie moindre du complexe extrait $CoL_2 \cdot 2HL$ dans le tétrachlorure de carbone que dans le cyclohexane et d'autre part aux interactions entre l'extractant et le tétrachlorure de carbone.

Pour les autres solvants, comme le chloroforme, le toluène et le dichlorométhane, on observe que les extractions du cobalt(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.

Dans le cas du MIBK qui est un solvant plus polaire, on remarque que la courbe d'extraction ne s'exalte pas comme dans le cas du 1-octanol. Ceci est probablement due à la coexistence des deux espèces CoL_2 et $CoL_2 \cdot 2HL$ en équilibre à propos des complexes de cobalt caractérisant respectivement les complexes octaédrique et tétraédrique.

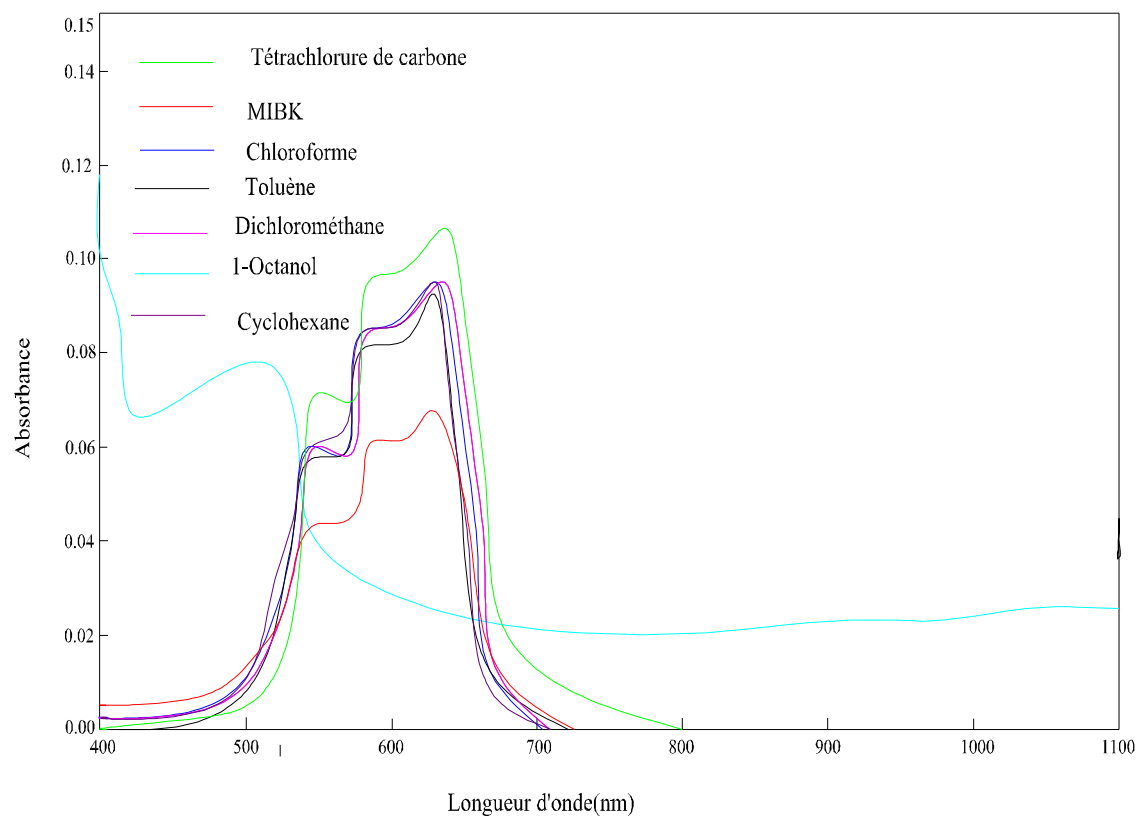


Figure 59: Spectres visibles de la phase organique au cours de l'extraction du cobalt(II) par D2EHPA dans différents solvants

CHAPITRE V

ETUDE DE L'EXTRACTION DU NICKEL(II) PAR L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE

Après l'étude de l'extraction du cobalt(II), nous nous proposons dans ce qui suit l'étude de l'extraction du nickel(II) par le même extractant en milieu sulfate.

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 stoechiométries des espèces extraites et la détermination des constantes conditionnelles d'extraction pour chaque diluant.

V-1- CARACTERISTIQUES DU NICKEL

V-1-1-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 [84].

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

Tableau 21 : 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

V-2-PARTIE EXPERIMENTALE

V-2-1-Produits et solutions

La solution de nickel a été préparée à partir de sulfate de nickel (NiSO₄.6 H₂O) (Fluka) et sulfate de sodium (Na₂SO₄) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.

Les mêmes produits et solutions que ceux cités dans le chapitre II ont été utilisés.

V-2-2-Techniques et appareillages utilisés

Les même techniques et appareillages que ceux cités dans le chapitre III ont été utilisés.

V-2-3-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 1.7×10^{-3} 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.

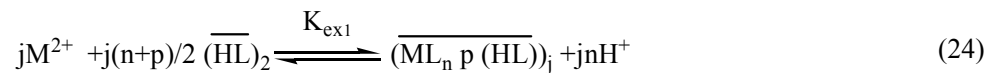
La concentration de nickel dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de nickel dans la phase aqueuse avant et après extraction.

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

V-2-DISCUSSION DES RESULTATS

V-2-1-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:

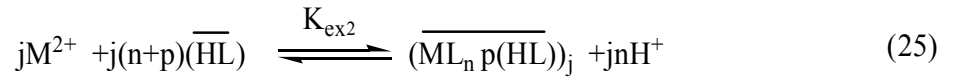


On considère que l'équilibre de dimérisation de l'extractant est dominant. La constante d'équilibre d'extraction K_{ex1} a pour expression:

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

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

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

Le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_{\overline{M}}}{C_M}$$

avec $C_{\overline{M}}$: 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 du complexe lorsque le rapport $\frac{C_{HL}}{C_M}$ est faible [91,117].

Les équilibres d'extraction (24) et (25) deviennent donc, pour l'extraction du nickel(II) par D2EHPA:

- Dans les solvants non polaires;



de constante d'extraction:

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

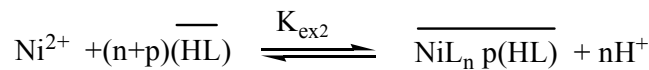
le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[\overline{NiL_n p(HL)}]}{[Ni^{+2}]}$$

d'où l'on tire:

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

-Dans les solvants polaires;



$$K_{ex2} = \frac{[\overline{NiL_n p(HL)}] [H^+]^n}{[Ni^{+2}] [\overline{HL}]^{(n+p)}}$$

L'expression logarithmique du coefficient de distribution est alors:

$$\text{Log } D = \text{Log} K_{ex2} + (n + p) \text{Log} [\overline{HL}] + n \text{pH}$$

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.

V-2-1-1-Effet du pH

Une étude de la variation de Log D en fonction du pH à $[\overline{HL}]$ constant a été effectuée dans le chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane, le 1-octanol et la méthylisobutylcétone.

Nous avons représenté sur les figures 60-66, 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.

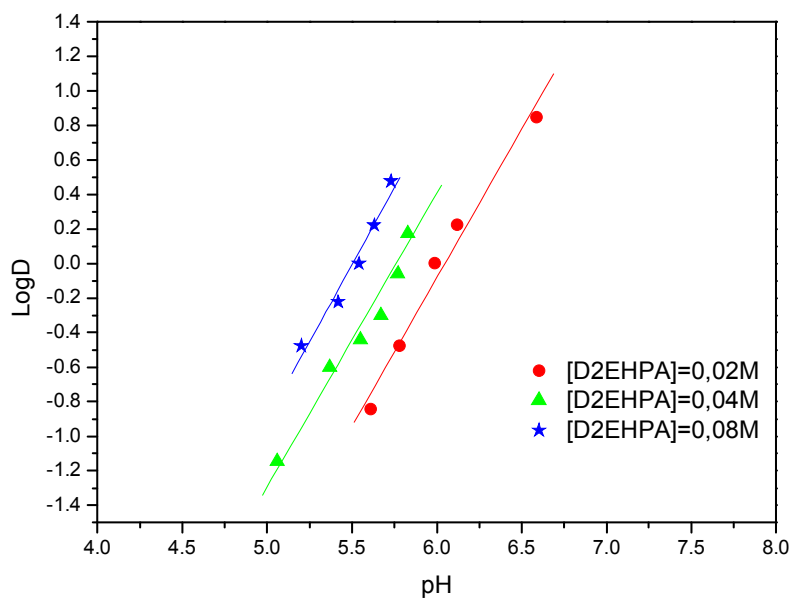


Figure 60: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique: D2EHPA dans le chloroforme

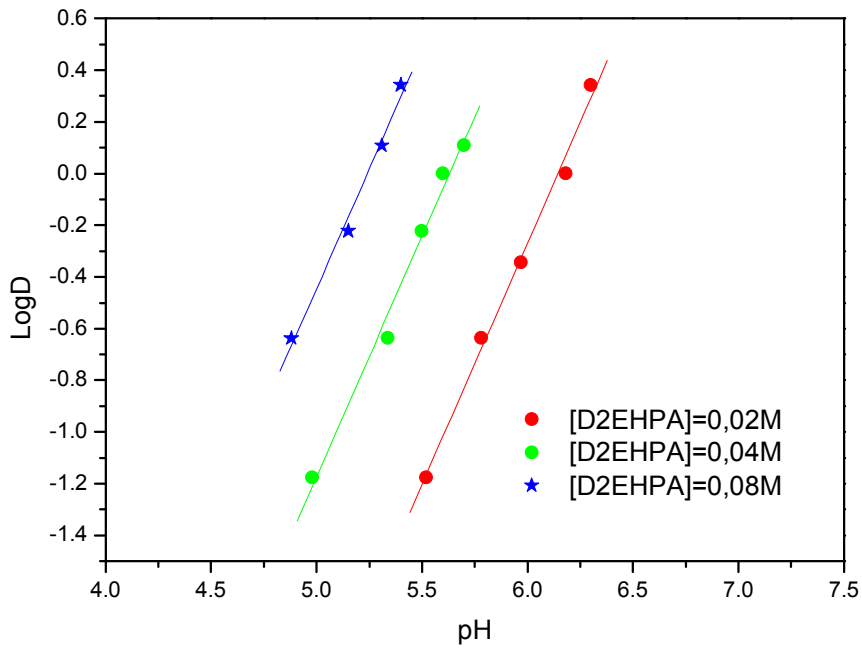


Figure 61: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le toluène

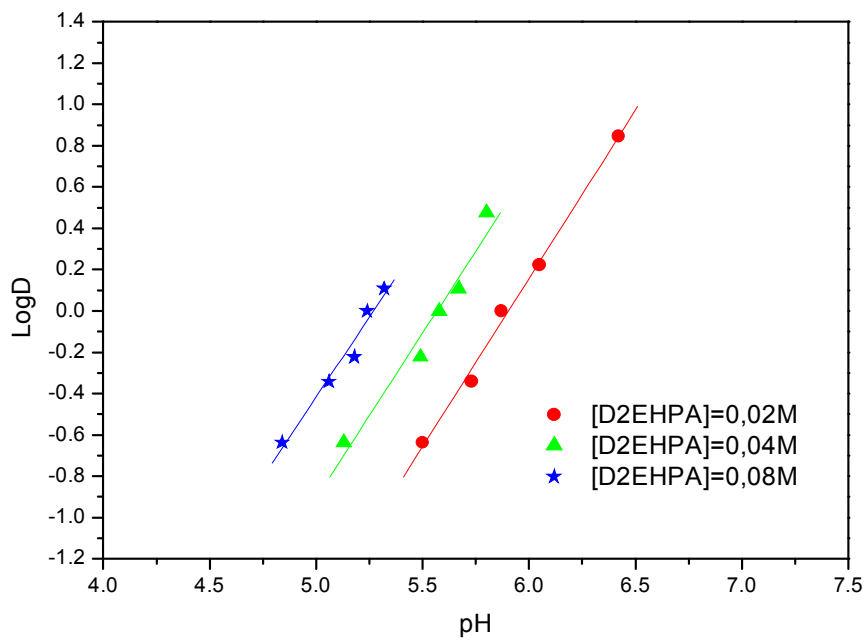


Figure 62: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le dichlorométhane

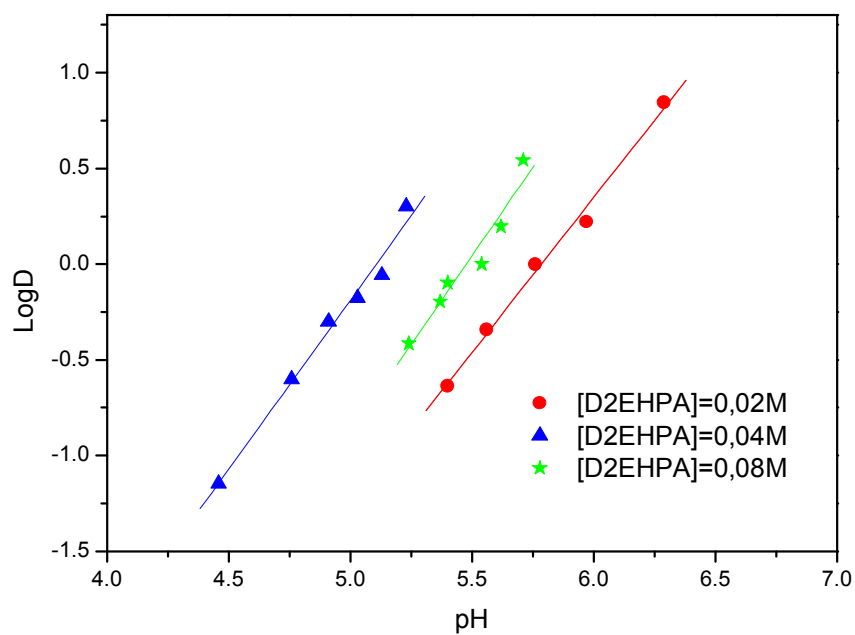


Figure 63: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone

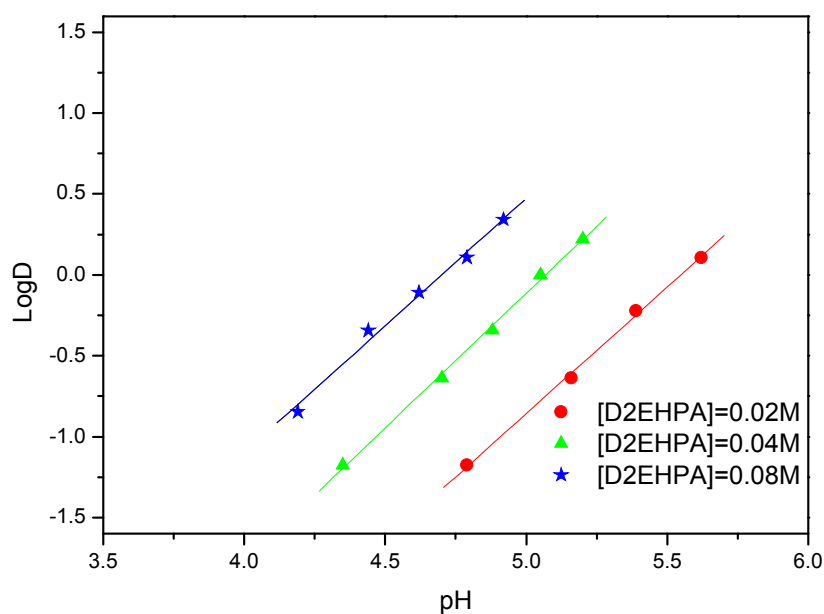


Figure 64: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le cyclohexane

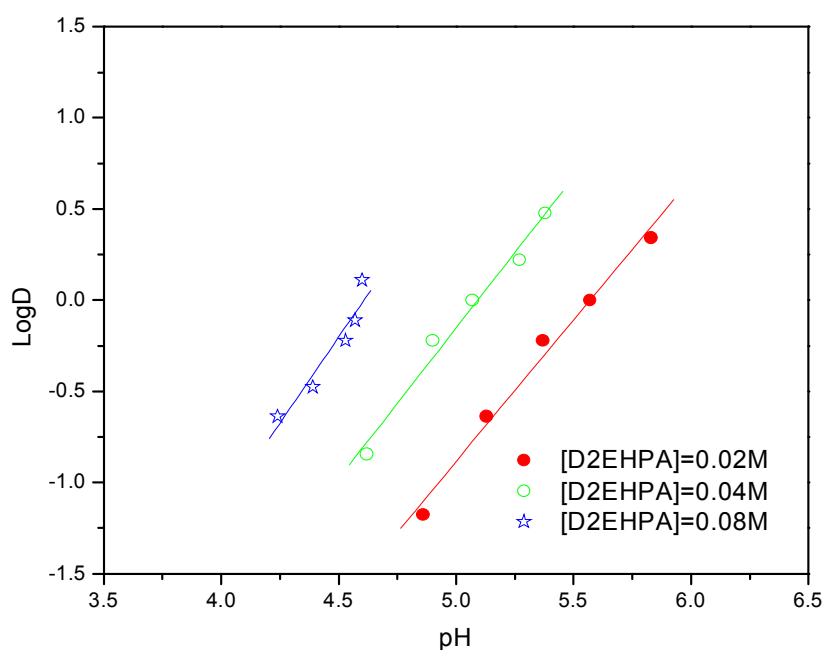


Figure 65: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans la MIBK

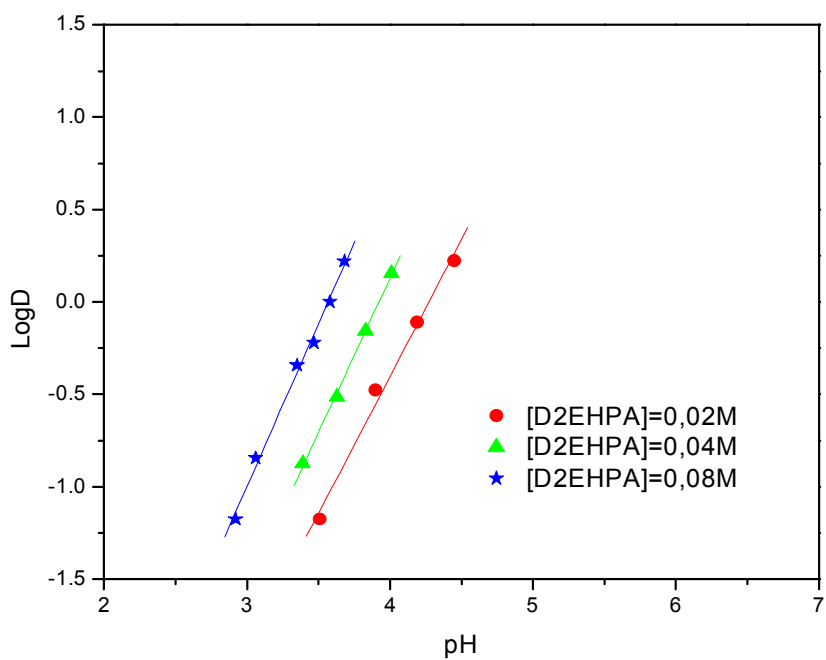


Figure 66: Influence du pH sur le coefficient de distribution
Phase organique : D2EHPA dans le 1-octanol

V-2-1-2-Effet de la concentration de l'extractant

Pour étudier l'influence de la concentration en D2EHPA, nous avons suivi les variations de $\text{Log}D$ en fonction de $\text{Log}[(\overline{HL})_2]$ et $\text{Log}[\overline{HL}]$ à pH constant de l'extraction du métal à partir du milieu sulfate de force ionique unitaire dans le chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane, la MIBK et le 1-octanol.

Sur les figures 67-71, nous représentons les variations de $\text{Log} D = f(\text{Log} [(\overline{HL})_2])$, c'est-à-dire, $\text{Log} D$ 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 chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane.

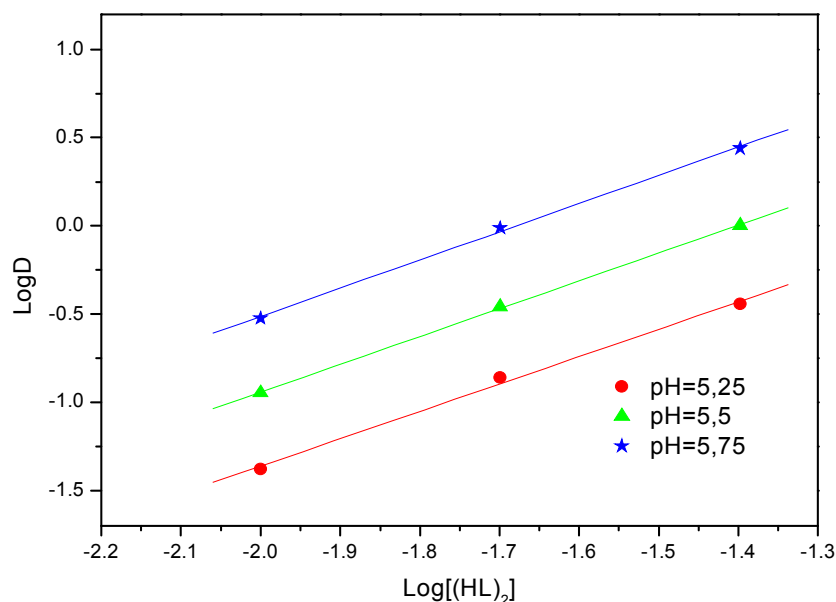


Figure 67: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme

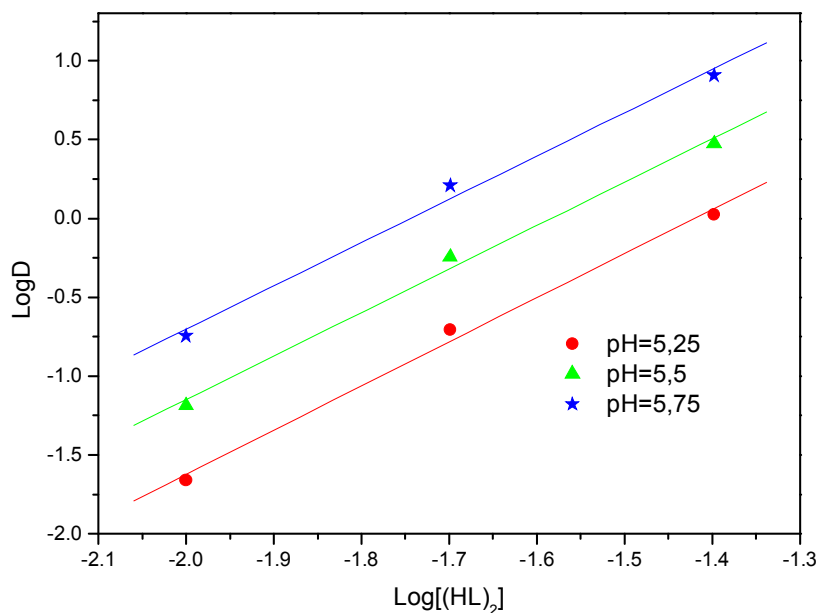


Figure 68: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique : D2EHPA dans le toluène

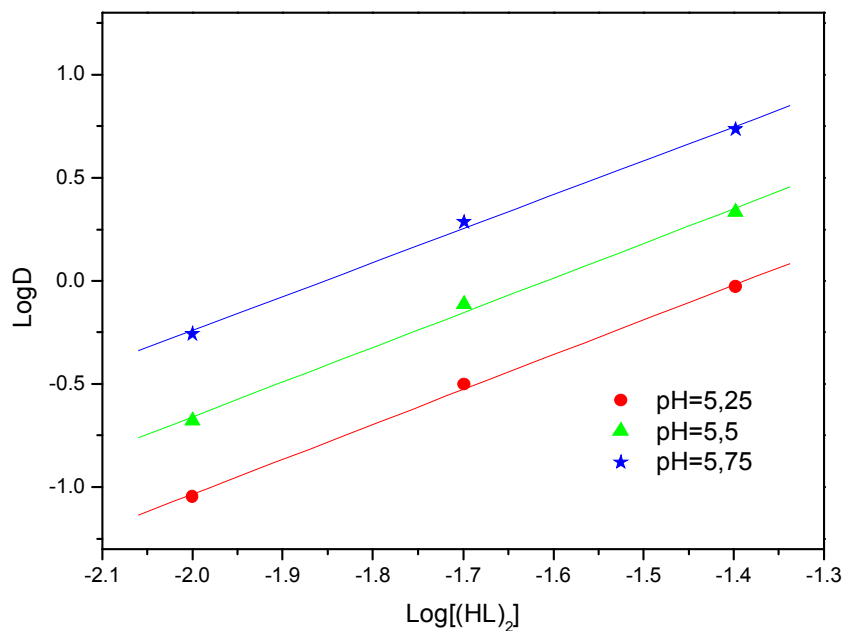


Figure 69: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans le dichlorométhane.

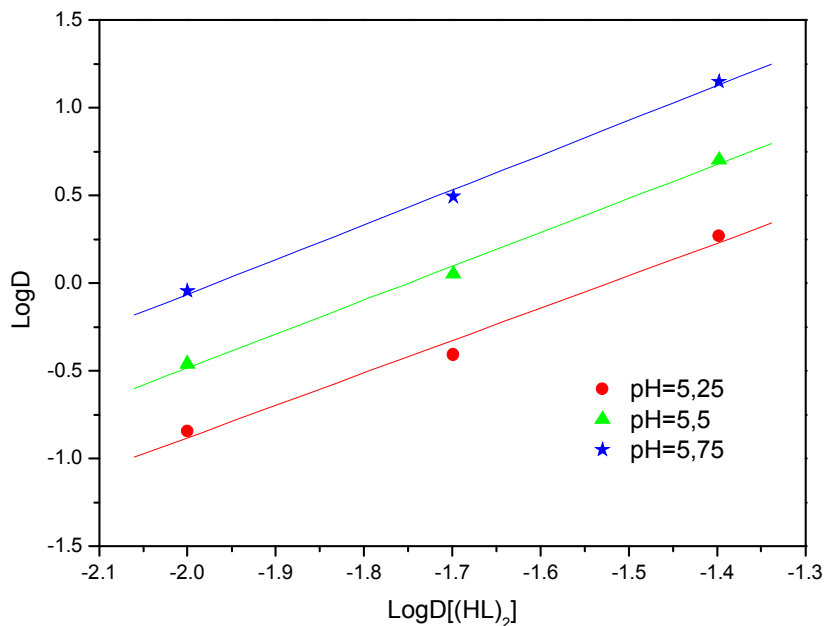


Figure 70: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone

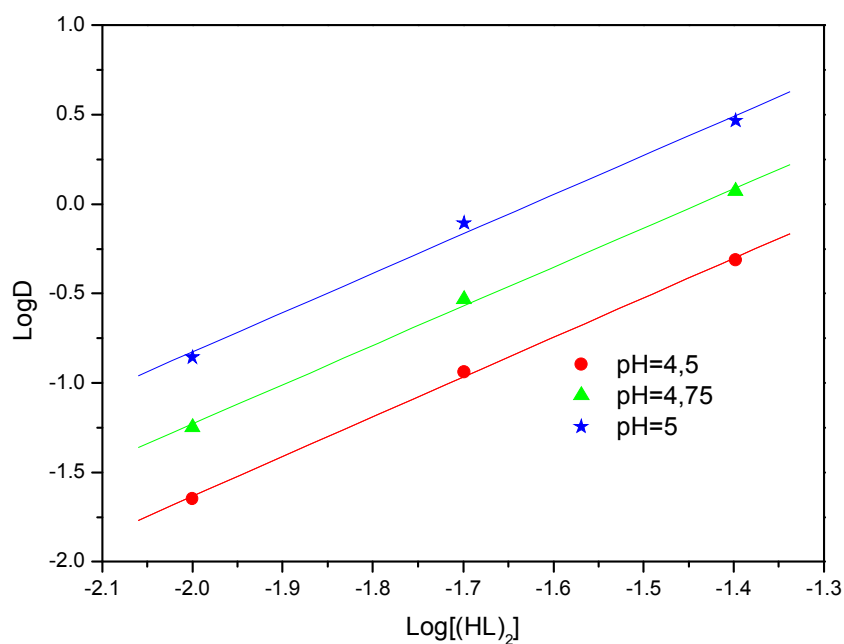


Figure 71: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans le cyclohexane

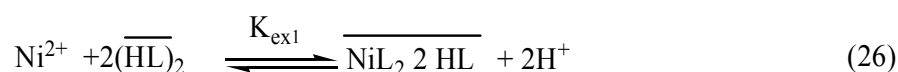
Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 donc $p = 2$, ceci confirme que deux espèces dimériques de D2EHPA participant à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stoechiométrie $NiL_2 \cdot 2HL$.

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[51,76].

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

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

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



de constante d'équilibre d'extraction $Log K_{ex1}$ calculée à partir de la relation suivante:

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

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 dimères 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 7.

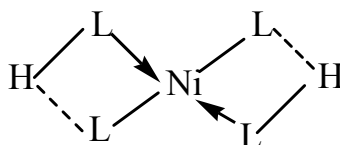


Schéma 7: Structure du complexe $NiL_2 \cdot 2HL$

L'établissement de la stoechiométrie finale de cette espèce organométallique a enfin été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique lors de l'opération d'extraction.

Les spectres électroniques de la phase organique du complexe de nickel(II) ont été réalisés dans le chloroforme, le toluène, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane comme des solvants non polaires lors de l'opération d'extraction de nickel(II).

L'absorbance maximale des spectres suggère la structure du complexe du métal dans la phase organique.

Les spectres du nickel(II)-D2EHPA/(solvant non polaire) obtenus sont représentés dans les figures 72-76 indiquent qu'il s'agit des complexes de nickel(II) de géométrie octaédrique.

Le tableau suivant présente les longueurs d'ondes maximales des complexes du nickel(II) dans les diluants non polaires.

Tableau 22 : Les longueurs d'ondes maximales des complexes du nickel(II)

Les solvants	Longueur d'onde (nm)
chloroforme	750
toluène	753
dichlorométhane	751
tétrachlorure de carbone	749
cyclohexane	745

Les spectres obtenus dans notre travail sont analogues avec ceux publiés par J. Preston et coll.[49], montrant l'existence de la géométrie octaédrique pour les complexes du nickel(II) avec le D2EHPA comme extractant.

Il faut à signaler aussi que, selon la bibliographie[84]; le nickel(II) avec une configuration électronique d^8 forme des complexes de géométries octaédriques et des complexes de géométries tétraédriques.

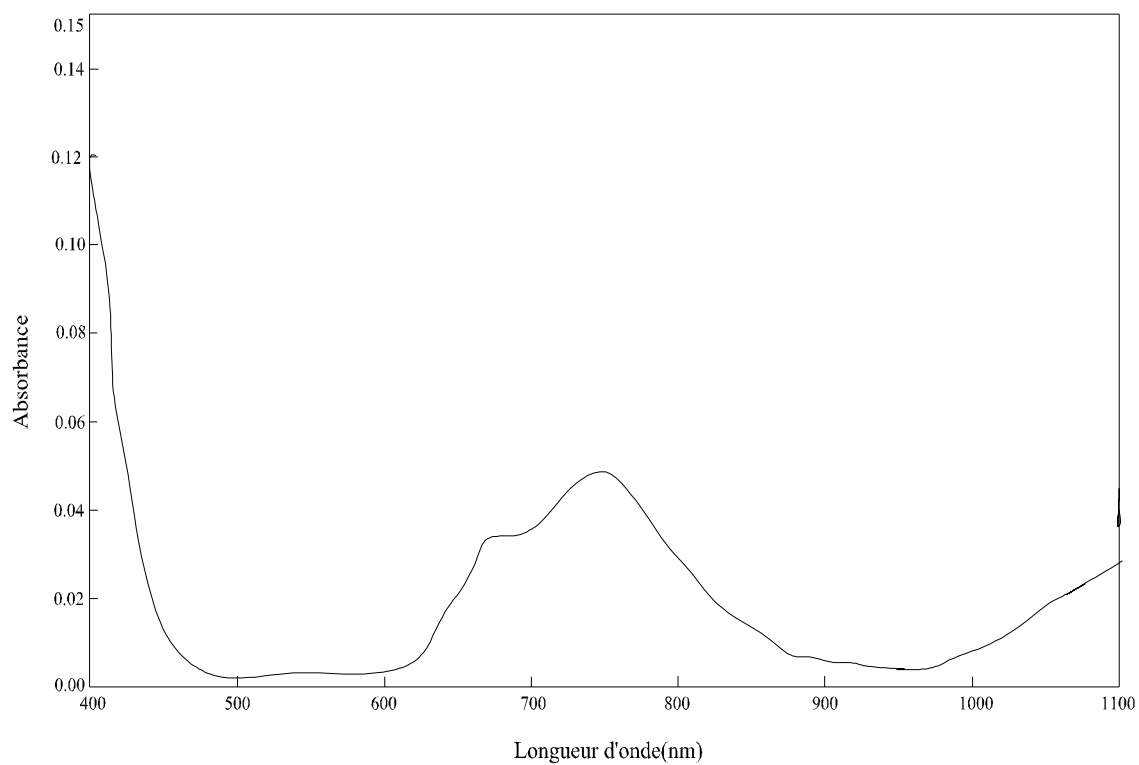


Figure 72: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le chloroforme

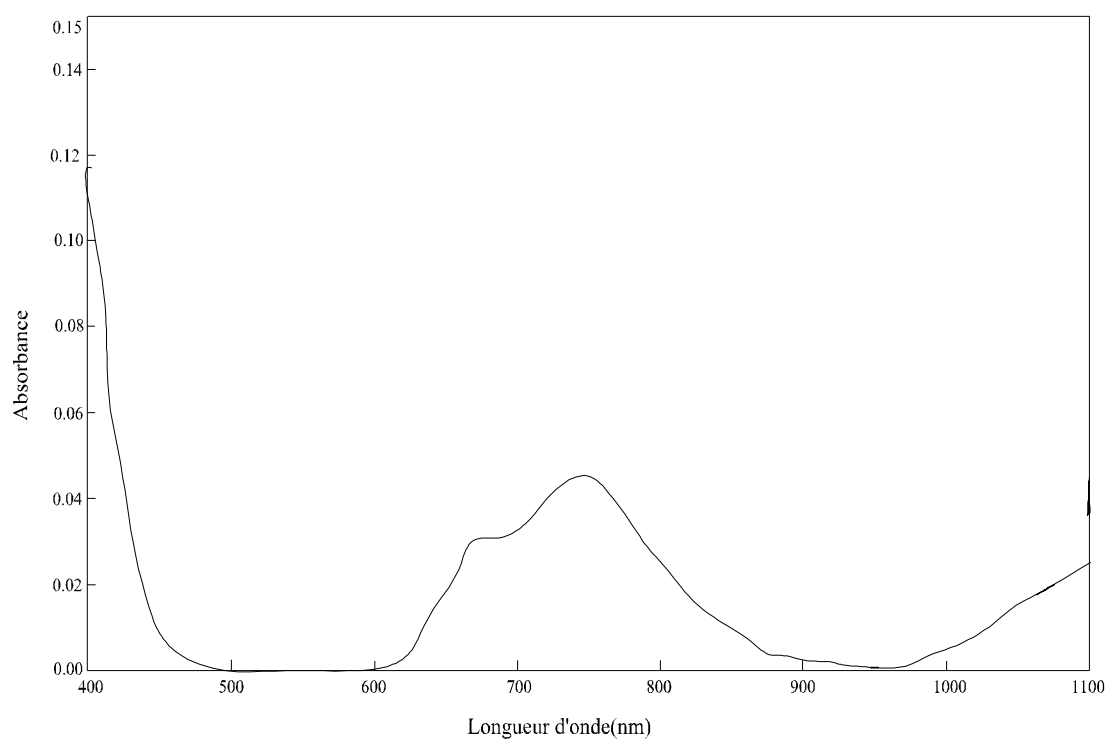


Figure 73: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le dichlorométhane

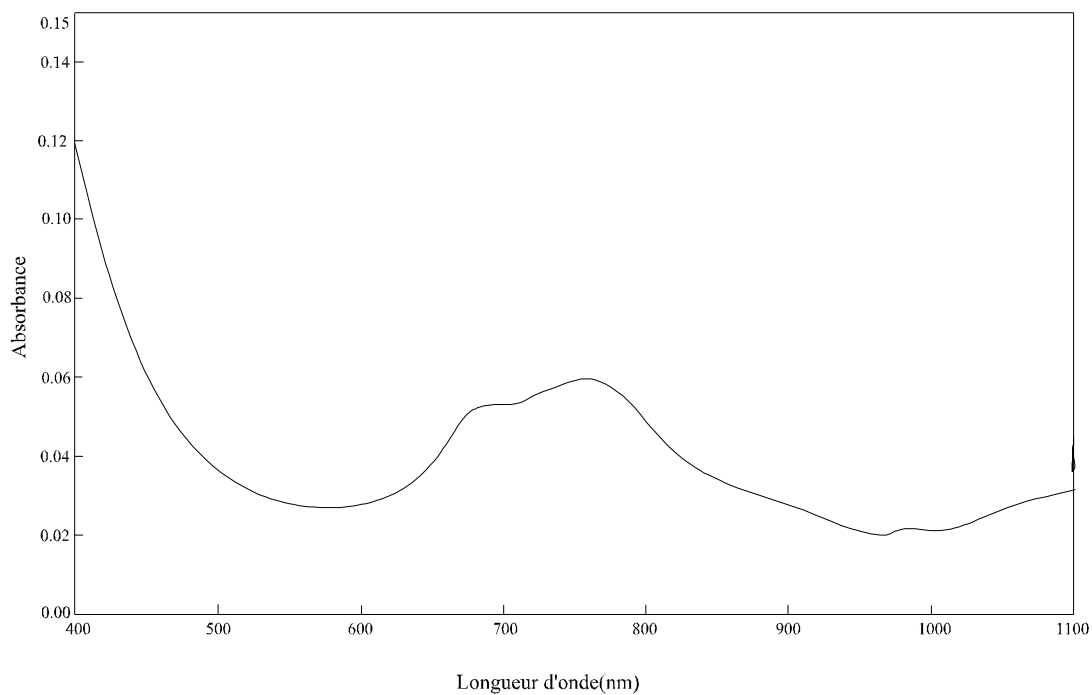


Figure 74: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le toluène

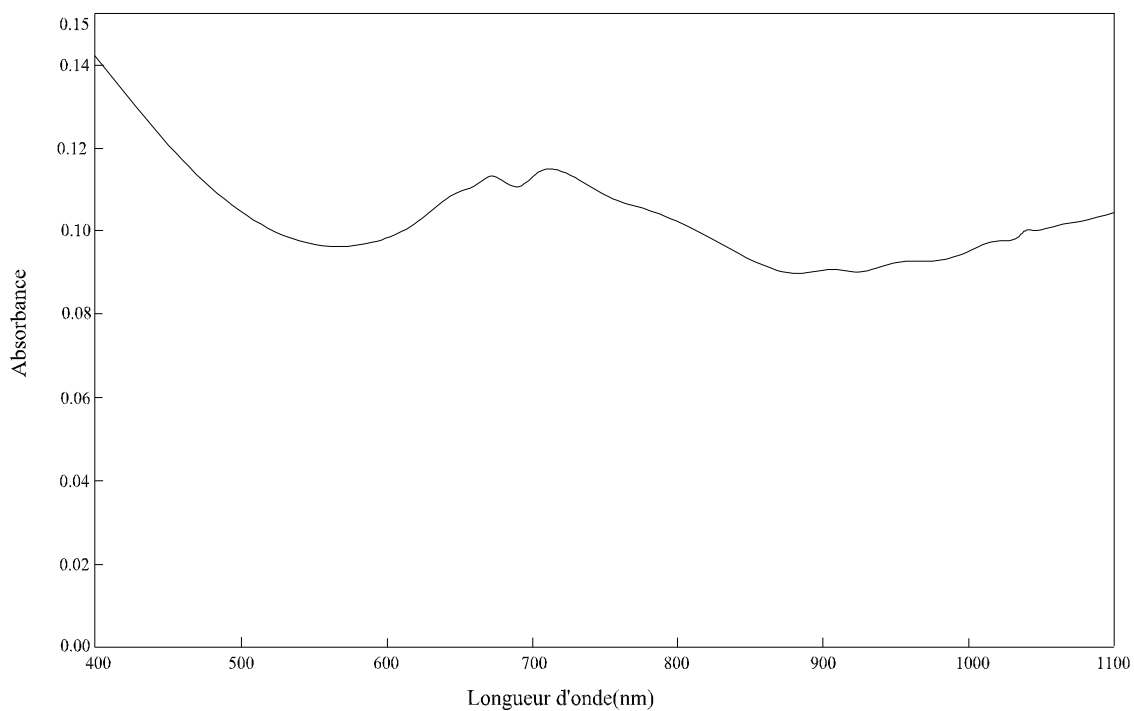


Figure 75: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le tétrachlorure de carbone

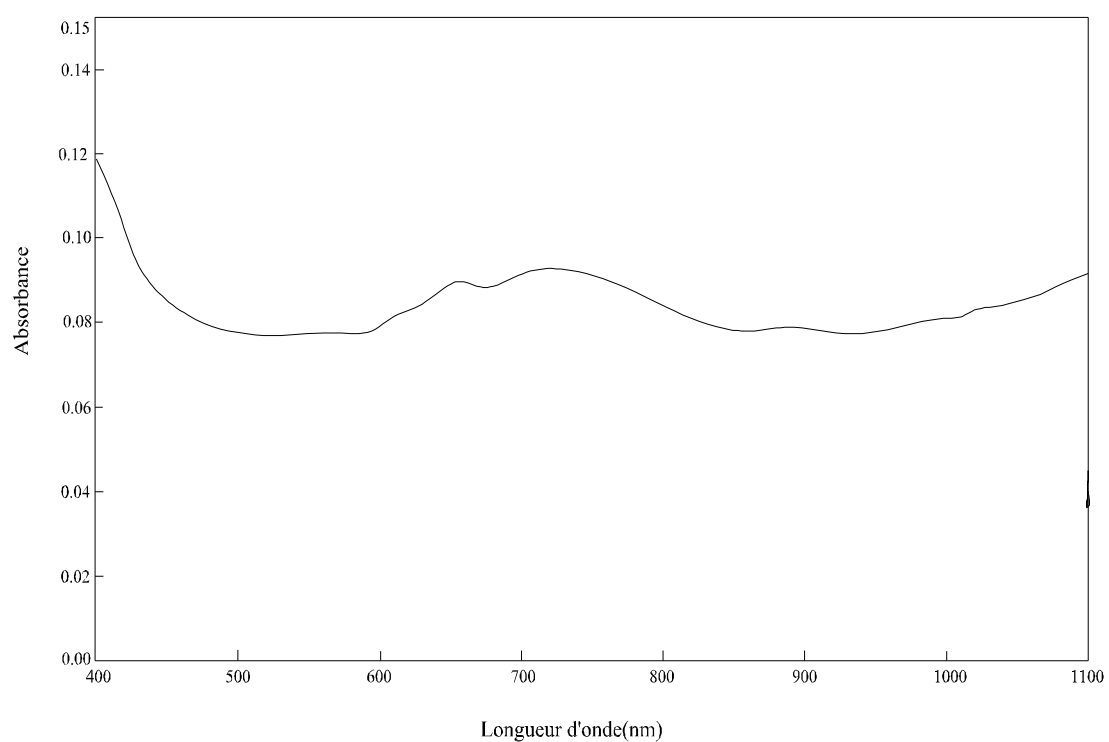


Figure 76: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le cyclohexane

Par ailleurs nous avons représentés sur les figures 77 et 78 les variations de $\text{Log } D = f(\text{Log}[\overline{\text{HL}}])$ pour l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le 1-octanol et la MIBK.

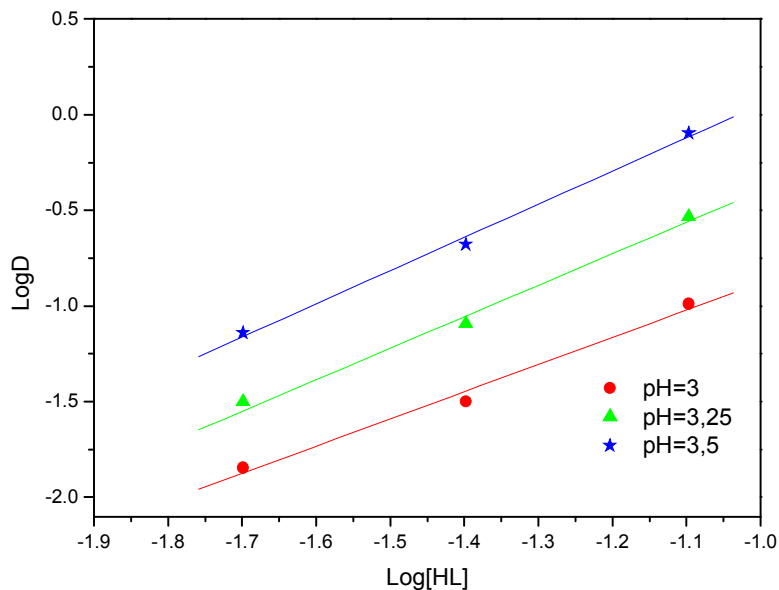


Figure 77: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans le 1-octanol

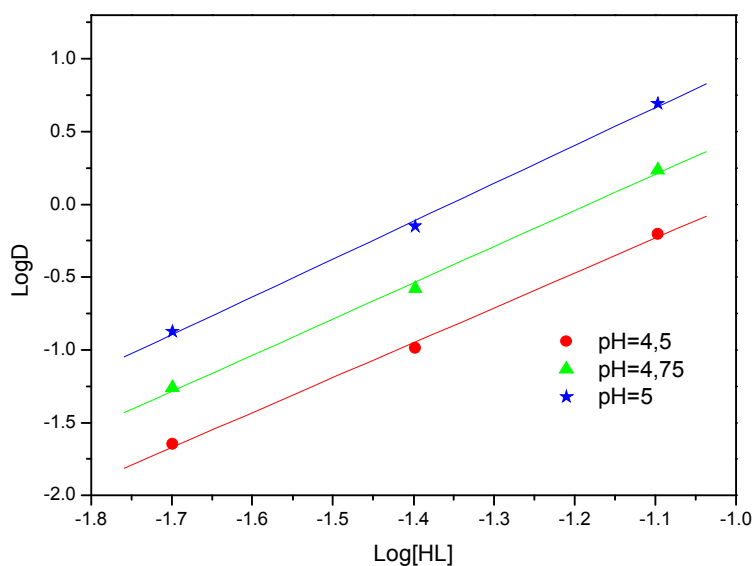


Figure 78: Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D
Phase organique: D2EHPA dans la MIBK

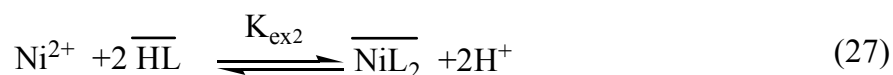
Les courbes obtenues sont des droites de pente proche de 2, donc la valeur de $p = 0$. Ceci indique que l'espèce extraite dans la phase organique a pour stoechiométrie NiL_2 et aucune molécule libre du D2EHPA participe à la coordination du complexe extrait.

Ce résultat a été évoqué par I. Komasa [76] 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:

$$[\overline{HL}] = C_{HL} - [HL] - [L] \approx C_{HL}$$

L'équilibre global d'extraction est décrit par:



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

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

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 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 8.

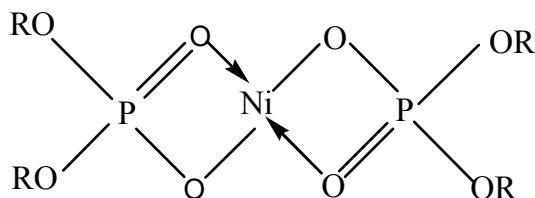


Schéma 8: Structure du complexe NiL_2

L'établissement de la stoechiométrie finale de cette espèce organométallique a enfin été confirmé par la réalisation du spectre électronique de la phase organique lors de l'opération d'extraction.

Les spectres électroniques de la phase organique du complexe de nickel(II) ont été réalisés dans le 1-octanol et la MIBK comme des solvants polaires lors de l'opération d'extraction de nickel(II).

L'absorbance maximale des spectres suggère la structure du complexe du métal dans la phase organique.

Les spectres du nickel(II)-D2EHPA/(solvant polaire) obtenus sont représentés dans les figures 79-80 indiquent qu'il s'agit des complexes de nickel(II) de géométrie octaédrique.

Le tableau suivant présente les longueurs d'ondes d'absorption maximales des complexes du nickel(II) dans les diluants polaires.

Tableau 23: Les longueurs d'ondes maximales des complexes du nickel(II)

Les solvants	Longueur d'onde (nm)
MIBK	743
1-octanol	745

Il faut à signaler aussi que, selon les bibliographies[83, 84]; la géométrie des complexes nickel(II)-D2EHPA ne sont pas influencés par la nature des solvants et peut être attribué à une coordination octaédrique.

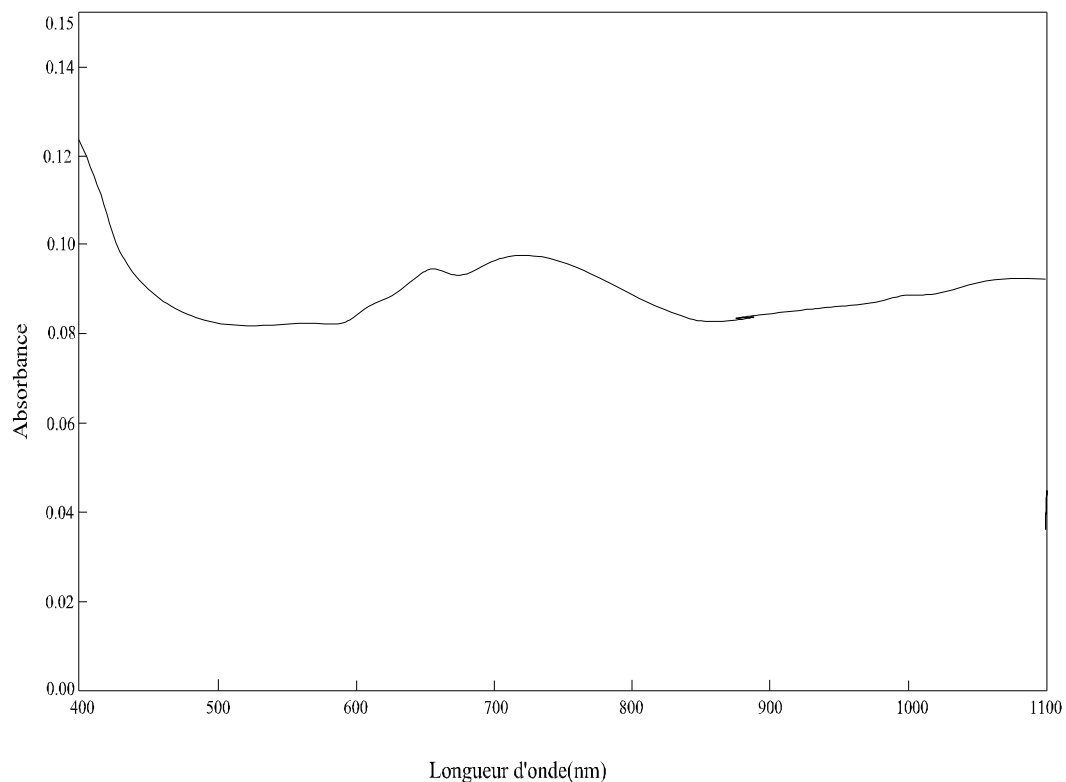


Figure 79: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans la MIBK

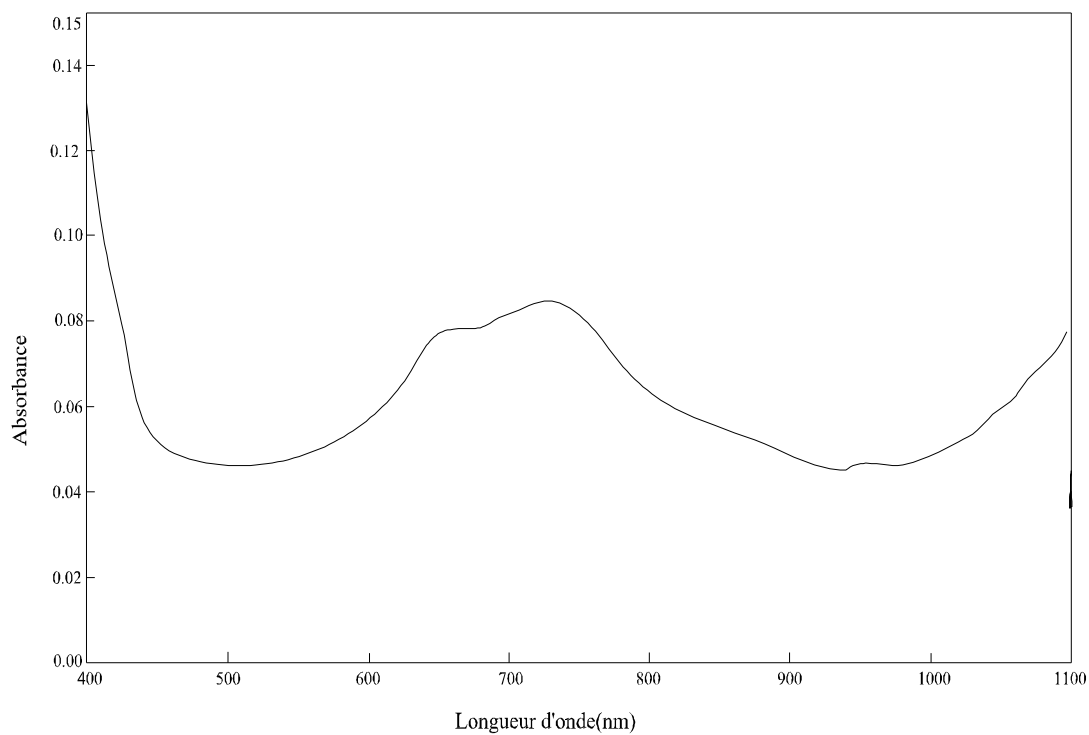


Figure 80: Spectre visible de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans le 1-octanol

V-3-2-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 chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, cyclohexane, 1-octanol et la méthylisobutylcétone; car le D2EHPA existe sous forme différente dans ces différents diluants.

Sur la figure 81, on représente les variations de LogD 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.

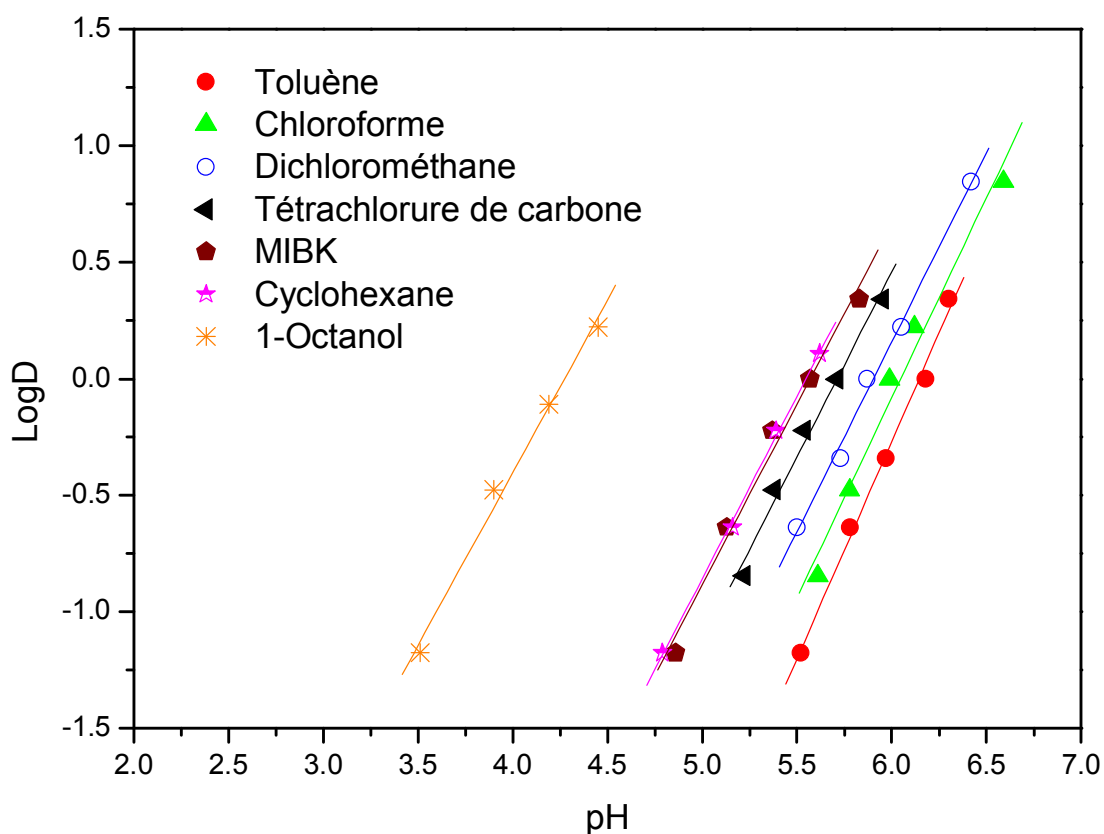


Figure 81: Effet du pH sur l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans différents solvants; [D2EHPA]=0.02 M.

Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} obtenues dans les différents solvants sont résumées dans le tableau 24:

Tableau 24: 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
	cyclohexane	-6,85	
	méthylisobutylcétone	-6,88	
	tétrachlorure de carbone	-7,12	
	dichlorométhane	-7,42	
	toluène	-7,98	
	chloroforme	-7,80	
0.5M (Na, H) NO_3	toluène	-8,82	[76]

La constante d'extraction a diminué suivant l'ordre:

1-octanol > cyclohexane > méthylisobutylcétone > tétrachlorure de carbone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène.

Tout comme dans le cas du cuivre(II) et du cobalt(II), on remarque que 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.

Dans le chapitre II, nous avons montré, que 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 .

L'amélioration de l'extraction du nickel(II) dans le 1-octanol s'explique aussi par la structure octaédrique des complexes extraits qui ne change pas en fonction de la nature de diluant polaire et non polaire utilisé (figure 81).

L'exaltation de l'extraction du nickel(II) en utilisant le cyclohexane pourrait s'expliquer comme dans le cas du cuivre(II) et du cobalt(II) d'une part, par la présence seulement de la forme dimérique des molécules de l'extractant dans la phase organique qui favorise l'extraction des complexes extraits du nickel(II) du type $NiL_2 2HL$ et l'absence totale des interactions entre les molécules de D2EHPA et le diluant et d'autre part par l'entraînement des molécules d'eau qui accompagnent le complexe extrait dans la phase organique est moins important dans le cyclohexane.

Tout comme dans le cas du cuivre(II) et du cobalt(II), on remarque que l'extraction du nickel(II) est faible dans le tétrachlorure de carbone que celle dans le cyclohexane. Ceci peut s'expliquer d'une part, par la lipophilie moindre du complexe extrait $NiL_2 2HL$ dans le tétrachlorure de carbone que dans le cyclohexane et d'autre part aux interactions entre l'extractant et le tétrachlorure de carbone.

Pour les autres solvants, comme le chloroforme, le toluène et 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.

Dans le cas du MIBK qui est un solvant plus polaire, on remarque que la courbe d'extraction ne s'exalte pas comme dans le cas du 1-octanol. Ceci est probablement due à la solubilité du MIBK dans la phase aqueuse, qui favorise la formation d'un complexe du type $NiSO_4(MIBK)_4$ à côté du complexe NiL_2 .

Les interactions entre les molécules de D2EHPA et le diluant MIBK dans les deux phases (déjà expliqué dans le chapitre II) peuvent ainsi expliquer l'extraction faible du nickel(II) dans ce diluant.

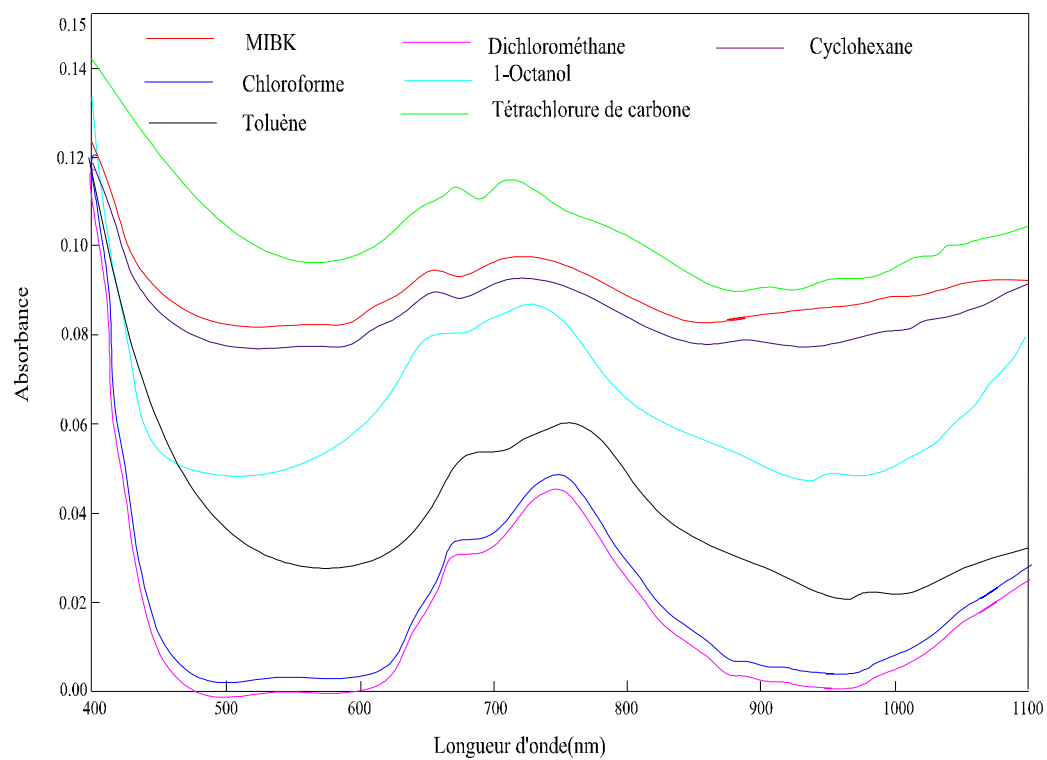


Figure 82: Spectres visibles de la phase organique au cours de l'extraction du nickel(II) par D2EHPA dans différents solvants

V-2-3-Comparaison de l'extraction entre le cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par D2EHPA

Nous avons entrepris l'étude de l'extraction du nickel(II) par le D2EHPA dans les diluants chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, cyclohexane, 1-octanol et la méthylisobutylcétone.

Sur la figure 83, on représente les variations de LogD en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par D2EHPA dans les diluants cités ci dessus.

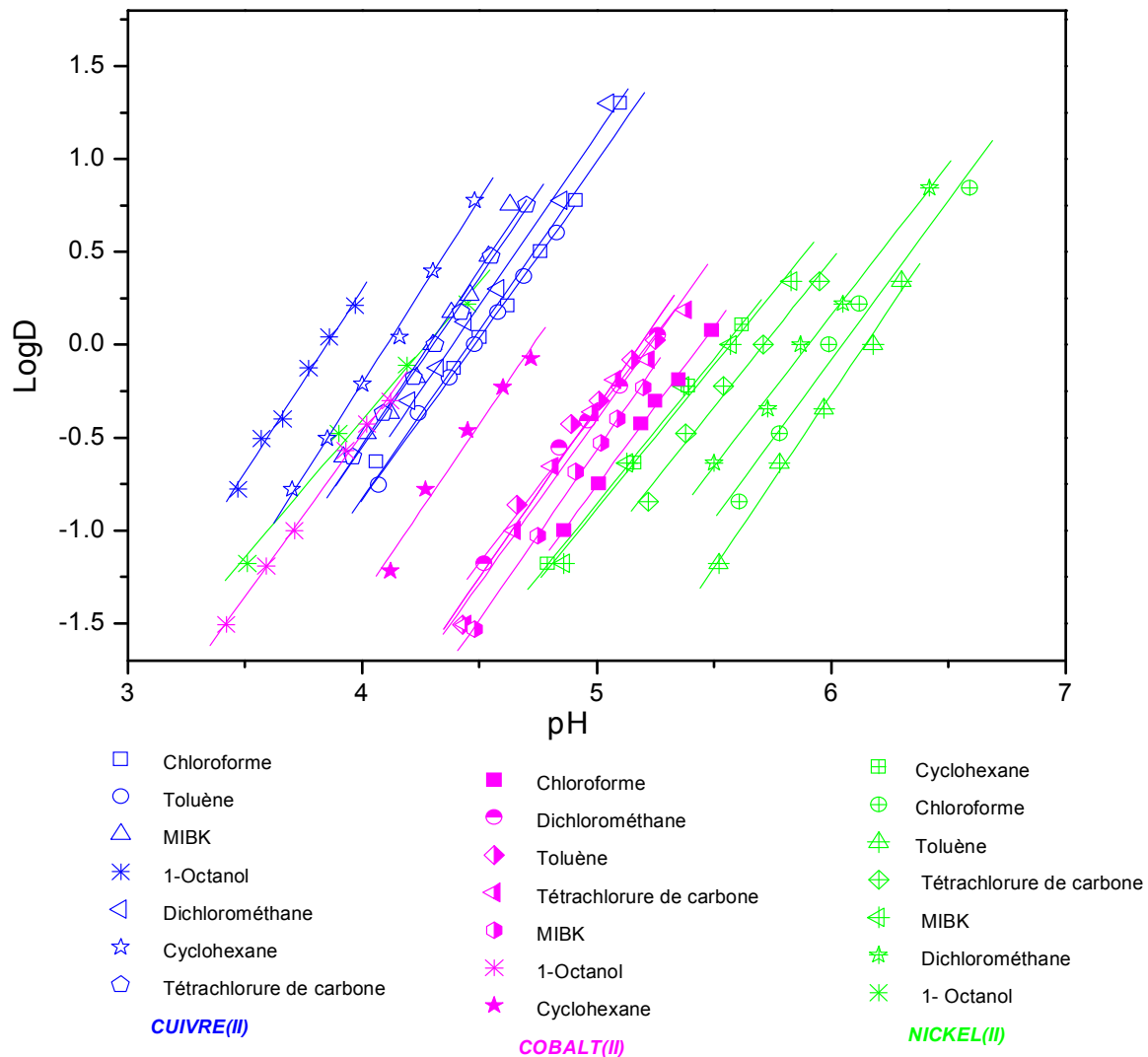


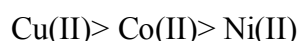
Figure 83: Extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) par D2EHPA dans différents diluants

Les constantes d'extractions déterminées pour chaque métal dans tous les solvants sont regroupées dans le tableau 25.

Tableau 25: Les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par D2EHPA dans les différents diluants.

Diluant	Log K_{ex} Cu(II)	Log K_{ex} Co(II)	Log K_{ex} Ni(II)
1-octanol	-4.37	-5.19	-5,20
cyclohexane	-4.82	-6.01	-7.23
méthylisobutylcétone	-5.19	-7.08	-7.27
tétrachlorure de carbone	-5.24	-6.88	-7.51
dichlorométhane	-5.38	-6.77	-7.79
toluène	-5.58	-6.84	-8.62
chloroforme	-5.58	-7.22	-8.41

Les valeurs des constantes d'extraction dans le tableau 25 révèlent que la stabilité des complexes des métaux avec le ligand D2EHPA varie selon l'ordre suivant:



Il est connu que la taille relative des cations métalliques et le caractère acido-basique des cations ainsi que les sites donneurs du ligand sont parmi les paramètres les plus importants qui affectent la stabilité des complexes métal-D2EHPA.

L'ordre d'extraction entre les métaux ne se contredit pas avec la série de la proposés par Irving-Williams[119]. Les deux cations Cu^{+2} que du Co^{+2} semblent avoir la taille appropriée pour s'adapter bien à l'intérieur de la cavité du ligand utilisé.

Le cation Co^{+2} forme un complexe avec le D2EHPA plus stable que celui de Ni^{+2} . Ceci est probablement due au caractère acide plus élevée du Co^{+2} que du Ni^{+2} [38].

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), du cobalt(II) et du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA).

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans les systèmes (chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, méthylisobutylcétone, cyclohexane, 1-octanol)–eau (Na_2SO_4) a montré que la valeur de pK_A suit l'ordre croissant suivant:

1-octanol < méthylisobutylcétone < cyclohexane < tétrachlorure de carbone < toluène < dichlorométhane ~ chloroforme.

Un écart entre les valeurs de pK_A égal à 1.76 est observé lorsqu' on passe du chloroforme au 1-octanol, qui est probablement due à la différence de polarité des diluants. Cet écart varie avec la polarité des diluants.

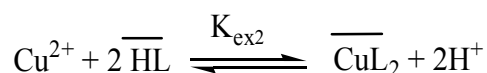
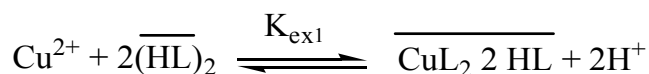
L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique a été étudiée en fonction des paramètres suivants:

- Concentration en D2EHPA: l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du D2EHPA.
- Nature du diluant: l'extraction du cuivre(II) a diminué suivant l'ordre:

1-octanol > cyclohexane > méthylisobutylcétone > tétrachlorure de carbone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène.

La stoechiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type $\text{CuL}_2\text{2HL}$ et CuL_2 dans les solvants non polaires et polaires respectivement.

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



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

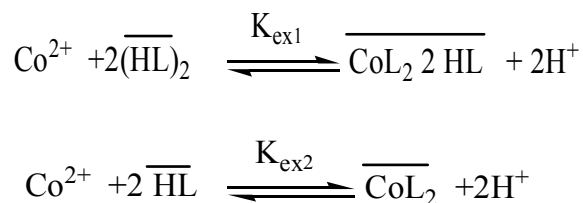
L'extraction du cobalt(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique a été aussi étudiée en fonction des paramètres suivants:

- Concentration en D2EHPA: l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du D2EHPA.
- Nature du diluant: l'extraction du cobalt(II) a diminué suivant l'ordre:

1-octanol > cyclohexane > dichlorométhane > tétrachlorure de carbone~ toluène > méthylisobutylcétone > chloroforme.

La stoechiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type $\text{CoL}_2\text{2HL}$ et CoL_2 dans les solvants non polaires et polaires respectivement.

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



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

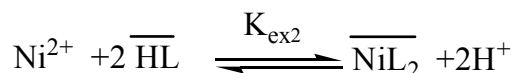
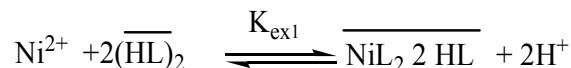
L'extraction du nickel(II) en milieu sulfate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique a été étudiée en fonction des paramètres suivants:

- 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 > cyclohexane > méthylisobutylcétone > tétrachlorure de carbone > dichlorométhane > chloroforme ~ toluène.

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



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

La géométrie des complexes extraits dépend de la nature du diluant utilisé. L'étude de l'effet du diluant sur la géométrie des complexes extraits par la spectroscopie UV-visible donne les résultats suivants:

- Le complexe du cuivre(II) a une géométrie plan carré dans les solvants non polaires et tétraédrique dans les solvants polaires.
- Dans le cas des complexes du cobalt(II), une transformation d'une géométrie tétraédrique dans les solvants non polaires a une géométrie octaédrique dans le 1-octanol est suggérée.
- Le complexe du nickel(II) maintient sa géométrie octaédrique.

Les résultats obtenus permettent par ailleurs de dégager des perspectives nouvelles visant l'étude de l'effet de diluant sur l'extraction des métaux trivalent de transition.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] W.W. Schulz, J.D. Navratil, Science and technology of tributylphosphate. Ed, CRC Press, Vol. 1, P.3, Florida, USA, 1984.
- [2] J.F. Flagg, Chemical Processing of reactor Fuels, Ed. Academic Press, New York, 1963.
- [3] G.S. Laddha, T.E. Degaleasant, Transport Phenomena in liquide Extraction, Ed. Mc Graw-Hil, New Delhi, 1976.
- [4] A. Oubouzar, Thèse de magister, USTHB-Alger, 1983.
- [5] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, 2001.
- [6] M.A. Buch, Thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris 6, 2001.
- [7] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, p.139-195, 1993.
- [8] Y. Marcus, A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, New York, 1969.
- [9] M. Taube, S. Siekierski, Nukleonika, 6, 489-502, 1961.
- [10] T.V. Healy, G. Hundbuch, Band 21 Teil D2 n° 21, Springer Verlag Berlin, p.360, 1975.
- [11] N. Irving, D.N. Edincton, J.Inorg.Nucl.Chem, 15, 158-170, 1960.
- [12] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [13] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sasano, Organic Solvents, Fourth Edition, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [14] Y. Marcus, The Properties of Solvents, John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [15] Y. Marcus, Z. Kollarik, J. Inorg. Nucl.Chem, 38, 1069-1073, 1973.
- [16] T. Sato, J. Inorg. Nucl. Chem, 24, 699-706, 1962.
- [17] C.A. Blake, C.F. Baes, Proc, 2nd. UN Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 28, p. 289, 1963.
- [18] J.R. Ferraro, D.F. Peppard, Nucl. Scien. Energ, 16, 389, 1963.
- [19] H.O. Liem, Solvent Extraction Chemistry, Ed. D. Durssen, P. 264, Amsterdam, 1967.
- [20] M. Tarnero, Rapport CEA-R 3207, 1967.
- [21] S.N. Mixaulov, Russain. J. Inorg. Chem, 27(7), 1000, 1982.
- [22] K. Naito, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 363-394, 1980.
- [23] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent extraction, Vol.1. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, p.90, 1984.
- [24] G.M. Ricey, A.W. Ashbrook, Solvent Extraction, Vol.2. Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, p.167, 1979.

-
- [25] T. Sato, K. Sato, M. Ito, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, 665-670, 1996.
- [26] C. Parija, B.R. Reddy, P.V.R. Bhaskara Sarma, *Hydrometallurgy*, 49, 255-261, 1998.
- [27] C. Parija, P.V.R. Bhaskara Sarma, *Hydrometallurgy*, 54, 195-204, 2000.
- [28] K. Tait Brian, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5, 799-809, 1992.
- [29] M. Nishida, A. Ayame, M. Murozumi, H. Watanabe, K. Haraguchi, *Proc. Symp. on Solvent Extraction, Hamamatsu, Japan*, 25, 1986.
- [30] K. Inoue, B. Yoshinari, O. Tetsuji, T. Makoto, D. Kunihiko, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 237-254, 1986.
- [31] L.D. Redden, R.D. Groves, *Separation Science and Technology*, 3, 201-225, 1993.
- [32] D. Barkat, Z. Derriche, *Turk J Chem (Tubitak)*, 25, 381-389, 2001.
- [33] D. Barkat, Z. Derriche, A. Tayeb, *J.Soc.Tunisie*, 4, 100-106, 1998.
- [34] W. Mickler, A. Reich, E. Uhleman, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 1, 415-420, 1996.
- [35] M.C. Ogwuegbu, N.C. Oforika, *Hydrometallurgy*, 34, 359-367, 1994.
- [36] D. Barkat, M. Kameche, *Physics and Chemistry of Liquids*, 3, 289-293, 2007.
- [37] D. Barkat, M. Kameche, A. Tayeb, T. Ben abdellah, Z. Derriche, *Physics and Chemistry of Liquids*, 1, 53-61, 2004.
- [38] Y. Boukraa, D. Barkat, T. Ben abdellah, A. Tayeb, M. Kameche, *Physics and Chemistry of Liquids*, 6, 693-700, 2006.
- [39] A. Aidi, D. Barkat, *J. Coord. Chem*, 63, 4136-4144, 2010.
- [40] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, 14, 171-188, 1985.
- [41] E. Jääskeläinen, E. Paatero, *Hydrometallurgy*, 55, 181-200, 2000.
- [42] F. Adjel, D. Barkat, *J. Coord. Chem*, 64, 4, 574-582, 2011.
- [43] S. Przeszlakowski, H. Wydra, *Hydrometallurgy*, 8, 49-64, 1982.
- [44] M.A. Didi, A. Elias, L. Meddour, M. Attou, A. Azzouz, *Science et technologie des agents extractants organophosphorés*, Office des Publication Universités, Alger 35-55, 2004.
- [45] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, 10, 187-204, 1983.
- [46] K. Tait Brian, *Hydrometallurgy*, 32, 365-372, 1993.
- [47] B. Yao, N. Yukio, S. Masatada, N. Akihiko, H. Kiyoshi, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 5, 849-870, 1996.
- [48] Y. Chengye, X. Qingren, Y. Shengang, L. Haiyan, S. Dingzhang, J. Yatong, F. Hanzhen, W. Fubing, C. Wuhua, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 3, 393-416, 1988.
- [49] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, 9, 115-133, 1982.

- [50] D.B. Dreisinger, W.C. Charles, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 317-344, 1986.
- [51] I. Komasaawa, T. Otake, Y. Higaki, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 12, 3351-3356, 1981.
- [52] I. Komasaawa, T. Otake, I. Hattori, *J. Chem. Eng. Japan*, 5, 384-388, 1983.
- [53] G.P. Giganov, V.F. Travkin, A.A. Pushkov, V.V. Yakshin, V.V. Kravchenko, S.B. Kotukhov, V.P. Lanin, M.V. Loseva, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, 3, 228-230, 1988.
- [54] R. Bhushan, S.P. Srivastava, R.S. Chauhan, *Anal. Lett*, 18(A12), 1549-1553, 1985.
- [55] A.D. Site, G. Santori, C. Testa, *Proc. Int. Congr. Int. Radiat. Prot. Assoc*, 3rd Meeting, Issue Conf. 730 907-P₁, 1, 532-537, 1974.
- [56] E.P. Horwitz, C.A.A. Bloom Quist, W.H. Delphin, *J. Chromatogr. Sci*, 15, 41-46, 1977, *Inis. Atomindex*, 378119, 9 (12), 1978.
- [57] K.L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura, *Handbook of Organic Analytical Reagents*, Crc Press, Inc, Bokaraton, Florida, U.S.A, 435-438, 1982.
- [58] B. Gadjia, M.B. Bogacki, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 41, 145-152, 2007.
- [59] S. Ryszard, M. Grazyna, R. Danuta, *Chem. Anal.(Warsaw)*, 27(2), 89-95, 1982, C.A. 43998 t, 99, 1983.
- [60] L. Tehc, M.H.I. Baird, C. Hanson, *Handbook of Solvent Extraction*, Ed. John Wiley et son, Inc, New york, U.S.A, p. 633-771, 1983.
- [61] F.J. Hurst, D.J. Crouse, *Hydrometallurgy*, 13, 15-32, 1984.
- [62] F.J. Hurst, *Hydrometallurgy*, 16, 197-208, 1986.
- [63] F.J. Hurst, F.A. Posey, *Chem. Eng. Progr. Tech. Manual, Sulfuric/ Phosphorique Acid Plant Operation*, 184-194, 1982.
- [64] F.J. Hurst, D.J. Crouse, J.D. Navratil, W.W. Schulz, Ed. *Actinide Recovery from Wast and Low Grade Sources*, Harwood Academic Press, New york, p.201-224, 1982.
- [65] C.F. Baes Jr, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 24, 707-720, 1962.
- [66] L.E. Smythe, T.L. Whateley, R.L. Werner, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 30, 1553-1561, 1968.
- [67] I. Komasaawa, T. Otake, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 22, 367-371, 1983.
- [68] C.I. Sainz-Diaz, H. Klocker, R. Marr, H. Bart, *Hydrometallurgy*, 42, 1-11, 1996.
- [69] A. Mellah, D. Benachour, *Chemical Engineering and Processing*, 45, 684-690, 2006.
- [70] G.M. Ritcey, G.H. Lucas, *Proceeding of International Solvent Extraction Conference*, London, 3, 2437-2481, 1974.
- [71] A.E. Lemire, A.F. Janzen, K. Marat. *Inorganica Chimica Acta*, 110, 237-241, 1985.

- [72] J.H. Forsberg, Y. Markus, T. Moeller, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Vol. D6, Ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, p.88, 1983.
- [73] A.S. Skripchenko, V.S. Soldatov, *Vestsi Akad. Navuk BSSR, SER. Khim. Navuk*, 3, 20-23, 1985, C.A. 43644a, 103(3), 1985.
- [74] Y. Hirashima, J. Shiokawa, *Proceeding of the 15th Rare Earth Research Conf*, 1, 164-172, 1976, *Inis Atomindex*, 362127, 9 (6), 1978.
- [75] S.G. Xin, C.A. Yu, S.S. Xiu, Y.Y. Hui, Y.Y. Zhao, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 3, 517-531, 2000.
- [76] I. Komasaawa, T. Otake, Y. Ogawa, *J. Chem. Eng. Japan*, 17, 410-417, 1984.
- [77] Z. Kolarik, *Pure Appl. Chem*, 12, 2593-2614, 1982.
- [78] M. Morters, H.J. Bart, *J. Chem. Eng. Data*, 1, 82-85, 2000.
- [79] H.J. Bart, R. Marr, J. Scheks, M. Koncar, *Hydrometallurgy*, 31, 13-28, 1992.
- [80] M.B. Morais, M.J. Slater, E.C. Biscaia Junior, *Hydrometallurgy*, 2, 117-126, 2002.
- [81] G. Vandegrift, E. Horwitz, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 42, 119-225, 1982.
- [82] Z. Kolarik, R. Grimm, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 38, 1721-1727, 1976.
- [83] I. Van de Voorde, L. Pinoy, E. Courtijn, F. Verpoort, *Hydrometallurgy*, 78, 92-106, 2005.
- [84] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth ed. John Wiley & Sons, Inc, ISBN: 0-471-84997-9, p.798, 1988.
- [85] V.S. Smelov, V.P. Lanin, Z.A. Smyk, V.V. Chubukov, *Radiokhimiya*, 3, 352-356, 1972.
- [86] P. Kuipa, A.M. Hughes, *Separation Science and Technology*, 5, 1135-1152, 2002.
- [87] T. Wang, Y. Nagaosa, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2, 273-290, 2003.
- [88] R.S. Juant, Y.T. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res*, 32, 207-213, 1993.
- [89] R. Grimm, Z. Kolarik, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 36, 189-192, 1974.
- [90] S.K. Ihm, H.Y. Lee, D.H. Lee, *J. Membr. Sci.* 37, 181-191, 1988.
- [91] I. Kojima, J. Fukuta, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 31, 1815-1820, 1969.
- [92] D.Y. Qiu, L.G. Zheng, R.J. Ma, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 6, 937-950, 1989.
- [93] T.C. Huang, R.S. Juang, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 25, 752-757, 1986.
- [94] D.H. Liem, *Acta Chem.Scand.* 26, 191-204, 1972.
- [95] V.S. Ulyanov, R.A. Svidirova, *Radoikhimiya*, 5, 419-426, 1963.
- [96] S. Acharya, A. Nayak, *Hydrometallurgy*, 19, 309-320, 1988.
- [97] Y.R. Rao, S. Acharya, *Hydromtallurgy*, 32, 129-135, 1993.
- [98] D.C. Stewart, H.W. Grandall, *J. Am. Chem. Soc*, 73, 1379-1388, 1950.
- [99] A. Elias, *Thèse de magister, centre de matériaux/ LSO*, Alger, 49, 1993.
- [100] D.F. Peppard, J.R. Ferraro, G.W. Mason, *Inorg. Nucl. Chem*, 7, 231-244, 1958.

-
- [101] T.B. Strzalko, J. Corset, F. Froment, M.J. Poulet, J.S. Penne, M.P. Simonnin, Phosphorus and Sulfur, p.22, 217-223, 1985.
- [102] K. Nakamoto, J.R. Ferraro, G.W. Mason, Applied Spectroscopy, 23(5), p.521-527, 1969.
- [103] I.A. Vorsina, I.S. Levin, Russain. J. Inorg. Chem, 3, 415-416, 1969.
- [104] L.I. Katzin, G.W. Mason, D.F. Peppard, spectrochimica Acta, (34A), 57-61, 1978.
- [105] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, Inc, New York, U.S.A, p.289-305, 1964.
- [106] I.L.J. Bellamy, L. Beecher, J. Chem. Soc, 475-483, 1952, C.A.43i, 47, 1953.
- [107] E.S. Stoyanov, V.M. Popov, V.A. Mikhailov, Zh. Prikl.spektrosk, 40(1), p.77-84, 1984, C. A.111342 R, p.100, 1984.
- [108] A. Faure, Thèse Doctorat, Université de Nancy I, France, 1987.
- [109] G. Lang, E. Herrmann, Z. Anorg. Allg. Chem, p.536, 187-196, 1986.
- [110] J.K.M. Sanders, B.K. Hunter, Modern NMR Spectroscopy, Oxford University press, Oxford University press, Oxford, p.252, 1987.
- [111] T. Sato, T. Takeda, J.Inorg. Nucl. Chem, 32, 3387-3396, 1970.
- [112] J.R. Ferraro, D.F. Peppard, G.W. Mason, J. Inorg. Nucl. Chem, 27, 2055-2063, 1965.
- [113] H. Shaoping, W.U. Keming, L. Zhangji, He Huaxue Yu Fangshe Huaxue, 10(2), 84-7, 1988, C. A. 157396 a, 109(9), 1988.
- [114] S.N. Bhattacharyya, B. Ganguly, Journal of Colloid and Interface Science, 1, 1519, 1987.
- [115] E.S. Stoyanov, V.M. Popov, V.A. Mikhailov, Russain. J. Inorg. Chem, 12, 1742-1745, 1985.
- [116] A.I. Mikhailichenko, N.G. Volchenkova, Russain. J. Inorg. Chem, 12, 1776-1780, 1969.
- [117] T. Sato, T. Nakamura, J. Inorg, Nucl. Chem, 34, 3721-3730, 1972.
- [118] R. Grimm, Z. Kolarik, J. Inorg. Nucl. Chem, 38, 1493-1500, 1976.
- [119] H. Irving, R.J.P. Williams. J. Chem. Soc., 3192, 75, 1953.