

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



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

Mémoire présentée en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés
Option : Génie Chimique

THEME

**Effet du diluant sur l'extraction du Chrome (III) par
l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique**

Présenté par :

BOUAICHA Mohamed Alamine

Devant le jury composé de :

<u>Président :</u> M ^{eme} AIDI Amel	M.C	Univ. Biskra
<u>Examineur :</u> M ^{eme} RAHALI Hanane	M.A	Univ. Biskra
<u>Encadreur :</u> M ^{eme} GHEBGHOUB Fatima	M.C	Univ. Biskra

Promotion Juin 2014

Remerciements

Je tiens à présenter mes remerciements au plan, à mon Dieu qui m'accompagne et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

J'aimerais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à mon encadreuse, M^{me} Ghebghoub Fatima, pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail.

J'adresse mes remerciements à M^{me} RAHALI Hanane qui ont accepté de juger ce travail ainsi qu'à M^{me} AIDI Amel. de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Le mémoire se termine, et quelques phrases de remerciements me semblent bien pauvres pour exprimer toute ma gratitude à mes collègues Ghiaba Mostafa, Hadder sami et Mhenni fatima : merci pour tout ce que vous m'avez appris, mais surtout pour ses qualités humaines et votre soutien sans faille.

J'exprime mon remerciement vif aux enseignements du département de chimie industrielle.

Que toutes les personnes et tous mes amis qui m'ont soutenu moralement soient assurés de l'expression de ma reconnaissance.

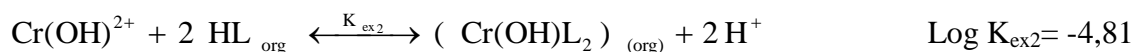
A mon père et ma mère
A mes sœurs et mes frères
A tous mes amis

TITRE : Effet du diluant sur l'extraction du Chrome (III) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique

Résumé :

Ce travail porte sur l'extraction du chrome (III) en milieu nitrate par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA) dans le chloroforme et dans le MIBK.

La stœchiométrie des complexes extraits a été déterminée par la méthode des pentes. Les complexes organométalliques extraits du chrome (III) dans la phase organique sont de type $\text{Cr(OH)L}_2 \cdot 2\text{HL}$ et Cr(OH)L_2 dans les solvants non polaires et polaires respectivement.



Suivant la nature du diluant, l'extraction du chrome (III) par D2EHPA a diminué dans l'ordre:
méthylisobuthylcétone > chloroforme

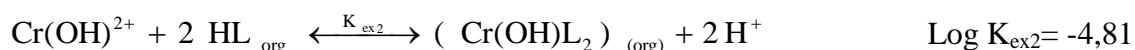
Mots clés : Extraction liquide-liquide, Acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique, Chrome (III), Effet de diluant.

TITLE : Effect of the diluant on the extraction of Chromium (III) by the acid di-(2-ethylhexyl) phosphoric

Abstract:

In the present work, the synergistic extraction of chromium (III) from nitrate media with di-2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA) in chloroform and MIBK at 25 °C, has been carried out.

The stoichiometry of the extracted species of Chromium(III) in the organic phase has been found to be Cr(OH)L₂2HL and Cr(OH)L₂ in nonpolar and polar solvents respectively.



According to the nature of the solvent, the extraction of chromium (III) by D2EHPA decreased in the order:

isobutyl-methyl keton > chloroform

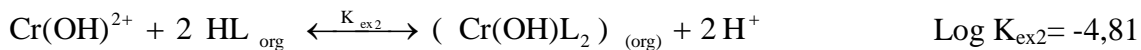
Key words: Solvent extraction, Di-(2-ethylhexyl) phosphoric, chromium (III), Diluant effect.

العنوان : دراسة تأثير المذيبات على الاستخلاص التداوبي للكروم(III) باستعمال ثنائي-2 مثيل هيكسيل فوسفوريك .

ملخص

لقد قمنا في هذا العمل باستخلاص النحاس بطريقة سائل- سائل من وسط نيترات باستعمال خليط حمض ثنائي-2 مثيل هيكسيل فوسفوريك (D2EHPA) في الكلوروفورم وميثيل ازوبيتيل كيتون (MIBK) ، و ذلك في درجة حرارة ثابتة 25 م°.

المركبين المستخلصين للكروم(III) في المذيبات العضوية القطبية و الغير قطبية هما $Cr(OH)L_2$ و $Cr(OH)L_2(HL)_2$ على التوالي



وفقا لطبيعة المذيب، فان استخلاص الكروم بالحمض (D2EHPA) قد انخفض حسب الترتيب التالي:

ازوبيتيل كيتون < الكلوروفورم

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل – سائل، حمض ثنائي-2 مثيل هيكسيل فوسفوريك، الكروم، تأثير المذيبات.

SOMMAIRE

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

CHAPITRE I

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

I.1 GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX	03
I.1.1 Introduction	03
I.1.2 Principe de base de l'extraction liquide-liquide	03
I.1.2.1 Expression du partage	04
I.1.2.2 Efficacité d'une extraction	06
I.1.2.3 Facteur de séparation	07
I.1.2.4 Constante de dimérisation	07
I.1.3 Classification des différents systèmes d'extraction	09
I.1.3.1 Classification de B.Tremillon	09
I.1.3.2 Classification de C. Poitrenaud	10
I.1.3.3 Classification de Marcus et Kertes	10
<i>a. Distribution par simple partage</i>	11
<i>b. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide</i>	11
<i>c. Distribution impliquant une solvation en phase organique</i>	13
<i>d. Distribution par formation de paires d'ions</i>	15
I.1.4 Les diluants et leur rôle	15
I.1.5 Phénomène synergique et antagonisme	17
I.1.5.1 Définition	18

I.1.5.2 Système synergique	19
I.2 ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES	22
I.2.1 Les grandes classes d'agents extractants	22
I.2.2 Quelques exemples de systèmes d'extraction	23
I.2.3 Les agents extractants organophosphorés	26
<i>a. Les acides organophosphorés soufrés</i>	27
<i>b. Les acides organophosphorés oxygénés</i>	27
I.2.3.1 L'acide di -2-éthylhexyl phosphorique (D2EHPA)	29
I.2.4 Rappels bibliographiques sur l'extraction du chrome (III) par différents extractants	23
I.2.4.1 Extraction de chrome (III) avec de l'acide phosphorique de D2EHPA	23
I.2.4.2 Extraction de chrome (III) avec M2EHPA	27
I.2.4.3 Extraction de chrome (III) avec Cyanex® 301 et Cyanex® 302	28
I.2.4.4 Extraction de chrome (III) avec tributyl du phosphate	29
I.2.4.5 Extraction de chrome (III) avec des acides carboxyliques	30
I.2.4.6 Extraction de chrome (III) avec des extractants d'oxime	32
I.2.4.7 Extraction de chrome (III) avec Acetylacetone	33

CHAPITRE II

ETUDE DE L'EXTRACTION DU CHROME(III) PAR L'ACIDE DI-2-ETHYLHEXYL PHOSPHORIQUE

II.1 PARTIE EXPERIMENTALE	33
II.1.1 Produits et solutions	33
II.1.2 Procédure analytique de l'extraction	34
II.2 RESULTATS ET DISCUSSION	34
II.2.1 Extraction du chrome (III) par le D2EHPA	36
II.2.1.1 Effet du Ph	37
II.2.1.2 Effet de la concentration du D2EHPA	39
II.2.1.3 Effet du diluant	40
<i>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</i>	41
<i>REFERENCES BILIOGRAPHIQUES</i>	42

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LES FIGURES DU CHAPITRE I

Figure (I.1) : Structure des acides di-alkyl phosphoriques dans les solvants non polaires.	8
Figure (I.2) : Constante de dimérisation du DBPA dans différents solvants	9
Figure (I.3) : Formule semi-développée du D2EHPA.	23
Figure(I.4). L'extraction du chrome (III) en milieu sulfate par des divers extractants des acides organophosphorique.	24
Figure (I.5) : Formule semi-développée du M2EHPA.	27
Figure (I.6) : Extractants d'acide carboxylique comme employés par Preston (1985)	30

LES FIGURES DU CHAPITRE II

Figure (II.1) : Influence du pH sur le coefficient de distribution. Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme.	38
Figure (II.2) : Influence du pH sur le coefficient de distribution. Phase organique : D2EHPA dans 1-octanol.	38
Figure (II.3) : Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D à pH constant. Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme.	40
Figure (II.4) : Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D à pH constant. Phase organique : D2EHPA dans le MIBK	41
Figure (II.5) : Effet du pH sur l'extraction de chrome(III) par D2EHPA dans différents solvants; [D2EHPA] = 0.08 M; force ionique = 1.	42

LISTE DES TABLEAUX
LES TABLEAUX DU CHAPITRE I

Tableau (I.1) : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide 16

LES TABLEAUX DU CHAPITRE II

Tableau II.1 : les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du chrome (III)
par D2EHPA dans les différents diluants. 43

INTRODUCTION GENERALE

L'extraction liquide-liquide ou l'extraction par solvant est parmi l'une des techniques séparatives les plus courantes, qui constitue une méthode de choix permettant l'exploitation de minerais pauvres et la récupération d'éléments métalliques diverses.

Afin de subvenir aux besoins de l'industrie nucléaire pour la séparation et la purification d'éléments radioactifs, l'extraction liquide-liquide est aujourd'hui largement utilisée aussi bien dans le laboratoire de chimie analytique que par les industries pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques.

Tout au long du développement de cette technique, différents types d'extractants organiques ont été utilisés. Il s'agit généralement de composés organiques dotés d'un fort pouvoir de coordination vis-à-vis des ions métalliques.

Les acides organophosphorés ont été largement utilisés comme extractants dans les procédés d'extraction liquide-liquide pour la séparation et la purification d'un certain nombre des métaux.

Parmi ces derniers, l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA) a été largement utilisé et son pouvoir extractif établi.

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 Chrome (III) en milieu nitrate 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.

Un solvant polaire, particulièrement (cétone), a été utilisé comme diluant en plus de solvant non polaire d'hydrocarbures.

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

Le second chapitre est consacré à l'étude de l'extraction du chrome (III) en milieu nitrate par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique dans différents diluants polaires et non polaires.

Une conclusion générale viendra enfin résumer les principaux résultats issus de ce travail.

CHAPITRE I

*Généralités et rappels bibliographiques
sur l'extraction liquide-liquide des métaux*

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

I.1.1 Introduction

L'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant est un procédé de transfert d'une ou de plusieurs espèces métalliques (soluté) entre deux phases liquides non miscibles.

Le système comprend généralement :

- Une solution aqueuse de cations métalliques, qui selon la nature et la composition de la phase aqueuse peuvent exister sous forme d'ions libres ou de complexes chargés ou neutres.
- Une phase organique appelée solvant, contenant un ou plusieurs extractants en solution dans un diluant organique.

L'extractant est une molécule organique susceptible de former des complexes lipophiles avec les espèces métalliques.

Le passage du substrat de la phase aqueuse vers la phase organique est appelé extraction.

L'opération inverse s'appelle désextraction.

Des différences très faibles dans les propriétés de deux substrat peuvent se traduire par un écart important sur leurs extractions respectives quand les réactifs et les conditions opératoires sont bien choisis.

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

I.1.2 Principe de base de l'extraction liquide-liquide

Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur le transfert sélectif d'une espèce métallique M entre deux phases non miscibles l'une est aqueuse et l'autre un solvant organique. Au cours du transfert, le potentiel chimique de l'espèce apparue en phase organique augmente tandis que celui de la phase aqueuse diminue.

A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'espèce M sont égaux dans les deux phases, on peut écrire :

$$\mu = \mu_{org} \quad (1)$$

μ : potentiel chimique.

(org : désigne les espèces chimiques dans la phase organique)

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (2)$$

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

a : activité chimique.

T : température en °C.

R : constante des gaz parfaits.

$$\frac{a_{org}}{a} = \exp\left(\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right) = P \quad (4)$$

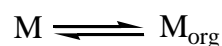
$\Delta\mu^0$: enthalpie libre standard de Gibbs de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

P : constante de partition.

I.1.2.1 Expression du partage

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

Nous supposerons 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 de distribution de l'espèce M entre deux phases :

$$K = \frac{a_{M_{org}}}{a_M} \quad (5)$$

On définit les activités dans l'échelle des molarités. L'expression de l'activité de M devient alors :

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_0} \quad (6)$$

avec

γ_M : coefficient d'activité de M .

$[M]$: concentration molaire de l'espèce M .

C_0 : concentration de référence, qui par convention est égale à 1 mol.L⁻¹.

L'expression (5) devient alors :

$$K = \frac{[M_{org}] \gamma_{M_{org}}}{[M] \gamma_M} \quad (7)$$

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 de distribution s'écrit :

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (8)$$

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 :

$$K = \frac{[M_{org}]}{[M]} \cdot cte \quad (9)$$

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

$$K' = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (10)$$

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 de distribution s'exprime suivant l'équation (7).

Dans la pratique, 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. Son expression est la suivante :

$$D = \frac{[M_{org}]}{[M]} \quad (11)$$

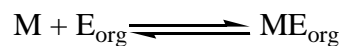
$[M_{org}]$: concentration totale de l'espèce M dans la phase organique.

$[M]$: concentration totale de l'espèce M 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 ($D \gg 1$).

Lorsque l'extraction est réalisée grâce à un extractant E qui réagit chimiquement avec M , l'équilibre d'extraction est le suivant :



On peut établir de la même façon l'expression de D , c'est ce que nous verrons dans le paragraphe de la classification des différents systèmes d'extraction.

I.1.2.2 Efficacité d'une extraction

L'extraction par solvant peut être exprimée par son efficacité (pourcentage d'extraction) ou le taux de métal extrait ($E\%$) :

$$E\% = 100 \cdot \frac{C_{org} V_{org}}{C_{org} V_{org} + CV} = 100 \frac{D}{D + \left(\frac{V}{V_{org}} \right)} \quad (12)$$

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

- Facteur chimique : modifiant les équilibres de distribution, donc modifiant les valeurs des coefficients de distribution D .
- Un facteur physique, le rapport $\frac{V}{V_{org}}$ des volumes des deux phases mises en contact.

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

$$E\% = 100 \frac{D}{D+1} \quad (13)$$

I.1.2.3 Facteur de séparation

Le facteur de séparation α_{MN} de deux éléments M et N défini comme étant le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions :

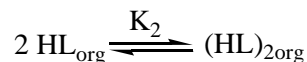
$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (14)$$

D_M : coefficient de distribution de l'espèce M.

D_N : coefficient de distribution de l'espèce N.

I.1.2.4 Constante de dimérisation

Certaines molécules extractantes peuvent former dans la phase organique des dimères suivant l'équilibre [1] :



La constante de dimérisation K_2 est exprimée par la relation suivante :

$$K_2 = \frac{[(\text{HL})_{2org}]}{[(\text{HL})_{org}]^2} \quad (15)$$

Les acides carboxyliques et les acides organophosphorés par exemple peuvent subir une dimérisation par formation des liaisons hydrogènes.

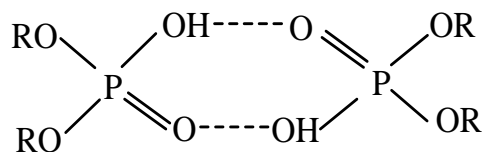


Figure (I.1) : Structure des acides di-alkyl phosphoriques dans les solvants non polaires.

L'étude de la distribution de l'acide di-n-butyl phosphorique (DBPA) dans un système à deux phases a montré que la constante de dimérisation varie avec la nature du diluant ou avec la constante de distribution K_d du DBPA entre les deux phases (figure (I.2)) [2].

Généralement la constante de dimérisation K_2 diminue et K_d augmente avec l'augmentation de la polarité des solvants organiques et la force de la liaison hydrogène entre le solvant et l'extractant.

Pour la plupart des solvants non polaires (hydrocarbures), la constante de dimérisation des acides organophosphorés est de l'ordre 10^6 supérieurs à celle des acides carboxyliques.

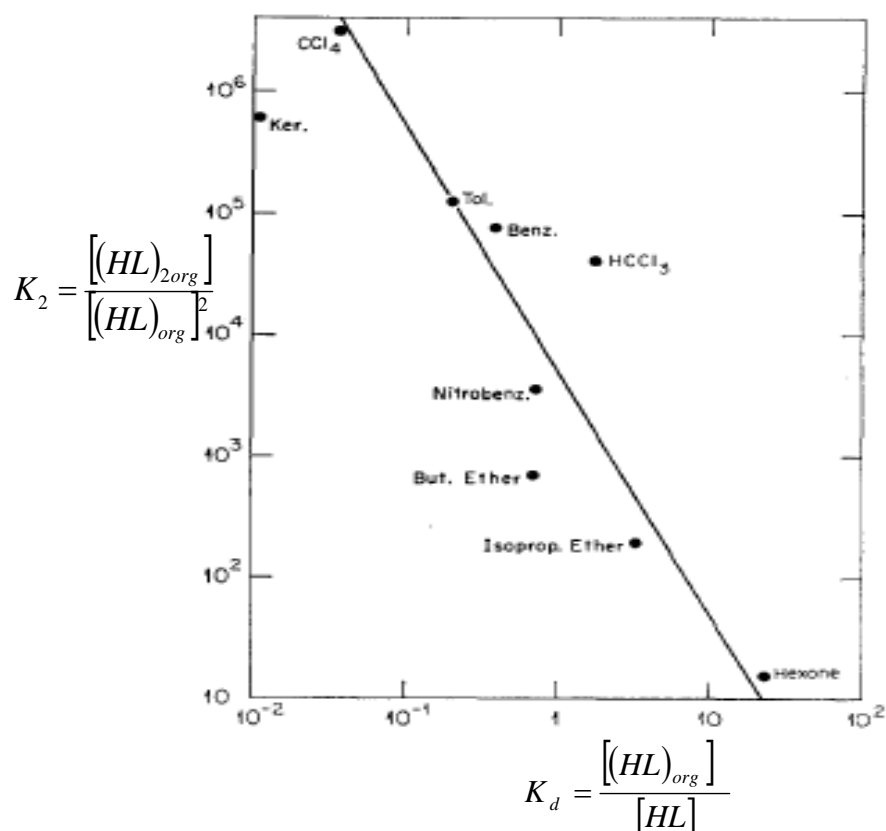


Figure (I.2) : Constante de dimérisation du DBPA dans différents solvants [2].

I.1.3 Classification des différents systèmes d'extraction

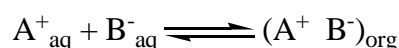
Selon la littérature, il existe plusieurs classifications des systèmes d'extractions. Quelques exemples des systèmes d'extractions courantes peuvent être présentés comme suit :

I.1.3.1 Classification de B.Tremillon [3]

La classification du système d'extraction de B.Tremillon est fondée sur la charge électrique de chaque phase, qui doit rester électriquement neutre.

Deux types de système d'extraction d'ions peuvent être distingués :

a) Des systèmes faisant intervenir la coextraction d'un cation et d'un anion, tous deux initialement présents en solution aqueuse et transférés ensemble dans la phase organique, dans les proportions stoechiométrique du point de vue de la neutralité de la charge électrique. Le système d'extraction prédominant est ainsi :



b) Des systèmes faisant intervenir l'échange entre les deux phases des deux ions de même signe, (transfert en sens contraires, toujours en respectant l'électroneutralité de chaque phase). Cet échange d'ions (de cations ou d'anions) implique qu'un ion échangeable pré-existe dans la phase organique, c'est-à-dire nécessite la présence en solution dans le solvant d'un «échangeur d'ions» jouant le rôle d'agent d'extraction.

I.1.3.2 Classification de C. Poitrenaud [4]

C. Poitrenaud a classé les systèmes d'extraction en trois grandes catégories :

- 1- Système d'extraction de molécule par simple partage.
- 2- Système d'extraction d'agrégat d'ions :
 - a- Extraction directe d'agrégat d'ions.
 - b- Extraction d'agrégat d'ions par solvation.
 - c- Extraction de complexe métallique anionique.
- 3- Système d'extraction des complexes moléculaires :
 - a- Extraction de complexes simples d'anions organiques.
 - b- Extraction des chélates.

I.1.3.3 Classification de Marcus et Kertes [5]

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 :

- a- Distribution par simple partage
- b- Distribution impliquant un extractant aux propriétés chélatantes et/ou acide
- c- Distribution impliquant une solvatation en phase organique
- d- Distribution par formation de paires d'ions

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la classification de Marcus et Kertes, que nous avons ensuite donnée quelques détails pour chaque cas.

a. 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.

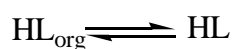
Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

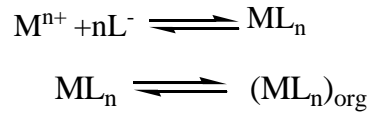
b. Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)

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 coordonné. 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 HL , ML_n en phase organique.

On a alors :



La constante d'équilibre s'écrit comme suit :

$$K_{ex} = \frac{[(ML_n)_{org}][H^+]^n}{[M^{n+}][(HL)_{org}]^n}$$

et de coefficient de distribution :

$$D = \frac{[(ML_n)_{org}]}{[M^{n+}]}$$

d'où la relation :

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

L'étude des courbes $\text{Log}D = f(\text{pH})$ et $\text{Log}D = f(\text{Log}[(HL)_{org}])$, nous renseigne sur le nombre de protons échangés, par conséquent, sur la nature de complexe extrait.

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, les acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

Le facteur de séparation α_{MN} de deux cations métalliques M^{m+} et N^{n+} obéit à la relation :

$$\text{Log} \alpha_{MN} = \text{Log} \frac{D_M}{D_N} = \text{Log} \frac{K_M}{K_N} + (m-n) \text{pH} + (m-n) \text{Log} [(HL)_{org}]$$

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

c. *Distribution impliquant une solvation en phase organique*

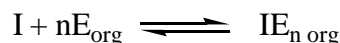
La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de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

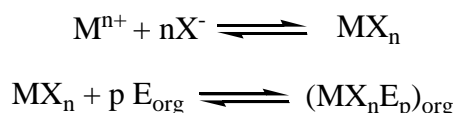
On peut citer à titre d'exemple les cétones, les alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphates ou oxyde de phosphore. Il est toutefois important de signaler qu'une fonction de type donneur d'électrons ne suffit pas pour que la molécule agisse comme un extractant solvant; en effet, encore faut-il qu'elle soit beaucoup plus soluble en phase organique. La plupart des extractants ont une petite partie hydrophile (la partie donneuse d'électrons) et une partie hydrophobe beaucoup plus importante, permettant la solubilisation dans le diluant.

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, halogéné X^- par exemple, joue le rôle de ligand afin de former un complexe neutre, MX_n .

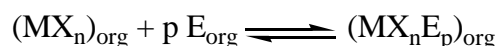
Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvaté en phase organique par un extractant approprié :



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

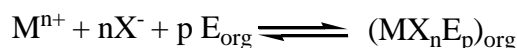


La solvatation a alors lieu en phase organique :



Cependant, ces deux schémas correspondent au même équilibre thermodynamique.

Il est aussi possible de schématiser ces deux processus par une seule équation si on considère un extractant E, un cation métalliques M^{n+} et d'un anion X, donc l'extraction est décrite par l'équilibre suivant :



dont la constante d'extraction est :

$$K_{ex} = \frac{[(MX_n E_p)_{org}]}{[M^{n+}][X^-]^n [E_{org}]^p}$$

le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D = \frac{[(MX_n E_p)_{org}]}{[M^{n+}]} = K [X^-]^n [E_{org}]^p$$

on peut écrire donc:

$$\text{Log}D = \text{Log}K + n \text{Log}[X^-] + p \text{Log}[E_{org}]$$

L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stoechiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre.

d. Distribution par formation de paires d'ions

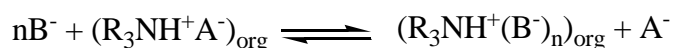
L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit 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.1.4 Les diluants et leur rôle

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

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

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

- Le bon pouvoir solvatant vis-à-vis de l'extractant et des complexes extraits.
- La densité éloignée de celle de la phase aqueuse.
- La faible viscosité.

- La tension interfaciale avec l'eau suffisamment élevée pour faciliter la décantation.
- La faible volatilité.
- Le point éclair élevé.

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

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

- 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.

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

Tableau (I.1) : Principaux solvants organiques utilisés dans l'extraction liquide-liquide [3,6]

	<u>Masse volumique</u> <u>(g.cm⁻¹)</u>	<u>Constante diélectrique</u> <u>ϵ</u>	<u>Solubilité dans l'eau</u> <u>(g/l d'eau)</u>
Hydrocarbure :			
n-hexane	0.66	1.9	0.15
n-heptane	0.68	1.9	0.05
Cyclohexane	0.78	2.0	0.1
Benzène	0.89	2.3	1.8
Toluène	0.86	2.4	0.5
Mésitylène	0.86	2.0	<0.1
Hydrocarbures substitué :			
Dichlorométhane	1.33	9.1	20
Chloroforme	1.50	4.8	10
Tétrachlorure de carbone	1.60	2.2	0.8

Dichloroéthane 1,2	1.26	10.4	9
Nétraméthane	1.14	36	10
Nétrobenzène	1.204	34.78	
m-dichlorobenzène	1.28	5.0	0.1
Alcools :			
Hexanol-1	0.82	13.3	7
Octanol-1	0.82	10.34	
Cyclohexanol	0.97	15.0	5.7
2-Ethyl-1-hexanol		4.4	
Ether :			
Diéthylique	0.72	4.2	75
di-isopropyle éther	0.73	3.88	4.7
di(2-chloroethyl) éther		21.2	
Cétones :			
Diéthylecétone	0.81	17	47
Méthylisobutycétone	0.8	13.11	16
Méthyléthylcétone	0.805	18.11	
Cyclohexanone	0.95	18.5	50
Esters :			
Acétate d'éthyle	0.9	6.02	86
Butyl acetate	0.876	5.01	
Tributyl phosphate(TBP)	0.97	8.91	6

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

I.1.5 Phénomène synergique et antagonisme

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

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

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

- Un changement de viscosité ou de tension interfaciale peut permettre d'augmenter la surface d'échange et conduire ainsi à une modification de la vitesse globale d'extraction.
- Un changement de polarité de la phase organique peut parfois éviter l'apparition d'une "troisième phase", conséquence directe d'une trop faible solubilité du complexe extrait en phase organique.

Ils seront chimiques si le composé (extractant) additionné est impliqué dans le mécanisme d'extraction.

- Le changement est de type thermodynamique si le complexe extrait a une structure différente de celle obtenue avec un seul extractant. Nous parlerons alors de synergisme thermodynamique.
- Le changement est de type cinétique si le second composé est effectivement impliqué dans le schéma réactionnel, sans toutefois induire un changement de la structure chimique du complexe extrait. Ce phénomène est à la base de la catalyse chimique.

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

I.1.5.1 Définition

La définition du phénomène de synergie en extraction liquide – liquide est donnée par M. Taube [7].

Les effets de deux agents d'extraction intervenants simultanément sont en principe additifs. La distribution obtenue étant caractérisée par un coefficient de distribution global correspondant à la somme des coefficients de distribution relatifs à chacun des deux systèmes indépendamment.

Ce phénomène s'explique par l'intervention de nouvelles espèces extractible associant les deux agents extractants, espèces beaucoup plus favorable à l'extraction que celles obtenues avec les réactifs utilisés séparément.

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

On quantifié le phénomène en déterminant le coefficient de synergie SC :

$$SC = \frac{D_{12}}{D_1 + D_2} \quad (16)$$

avec :

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

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

D_{12} : coefficient de distribution de l'espèce extraite par le mélange d'extractants 1 et 2.

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

- $SC > 0$: synergie positive.

- $SC < 0$: synergie négative ou antagonisme.

- $SC = 0$: pas d'effet. (synergie nulle).

En chimie analytique, pour un système d'extraction basé sur une réaction dépendante du pH, comme dans le cas des extractants acides, la valeur de SC a été estimée par l'équation suivante: [6,8] :

$$SC = n \Delta pH_{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

où n : la charge de métal

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

I.1.5.2 Système synergique

T.V. Healy [9], en s'appuyant sur les trois grandes classes d'extractants acide, neutre et anionique, a établi une liste comprenant 6 couples d'extractants susceptibles d'engendrer un synergisme :

1. Extractant échangeur de cations/ Extractant neutre.
2. Extractant échangeur de cations/ Extractant échangeur d'anion.
3. Extractant échangeur d'anion/ Extractant solvatant.
4. Deux extractants échangeurs de cations.
5. Deux extractants neutres.

6. Deux extractants échangeurs d'anions.

G.R.Choppin et coll. [6,10] expliquent que le facteur principal dans le phénomène de synergisme est l'augmentation du caractère hydrophobe du complexe métallique extrait par ajout d'un additif.

Trois mécanismes ont alors été proposés pour expliquer le synergisme lors du mélange d'un métal, d'un agent chélatant et d'un additif :

- Le premier implique la formation d'un ou plusieurs cycles chélatants et l'occupation, par l'additif, du site de coordination resté libre.
- Dans le second mécanisme, l'ion métallique n'est pas complètement coordonné par les ligands ou/et il reste une molécule d'eau dans la sphère de coordination. Cette dernière est alors remplacée par l'additif.
- Enfin, le troisième mécanisme implique l'expansion de la sphère de coordination du métal afin de permettre l'ajout d'une liaison avec l'additif.

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

En effet, ce système répond à plusieurs critères proposée 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 extractant n'entraîne pas d'encombrement stérique qui puisse empêcher l'extraction.

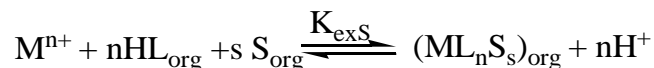
Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans un tel système sont les suivants :

- L'équilibre d'extraction de M^{n+} par HL seul :



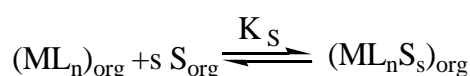
K_{ex} : constante d'équilibre d'extraction.

- L'équilibre d'extraction de M^{n+} par le mélange HL et S :



K_{exS} : constante d'équilibre d'extraction synergique.

- De ces deux équilibres dérive l'équilibre synergique suivant :



K_S : constante de synergie.

I.2. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

L'extraction liquide – liquide ou extraction par solvant consiste alors à rendre soluble (métal ou acide minéral) dans un solvant organique à partir d'une solution diluée.

Pendant les années 1900 à 1940, l'extraction par solvants a été principalement employée par les chimistes pour séparer les substances organiques.

L'extraction liquide – liquide est aujourd'hui largement utilisée aussi bien dans les laboratoires de chimie analytique que par les industries pharmaceutiques, pétrolières et pétrochimiques. Elle est également très employée en hydrométallurgie pour la récupération d'éléments précieux ou toxiques dans les effluents tels ceux des ateliers de traitement des surfaces.

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 [12] :

- *les extractants acides* :

Comme les acides :

- mono – et di-alkyl phosphorique: tel que, les acides mono- et di-2-ethylhexyl phosphorique, l'acide di-n-butyl phosphorique
- acides phosphoniques: tel que, l'acide mono-2-ethylhexyl phosphonique et l'acide di-2,4,4-triméthyl pentyl phosphonique

- acides phosphiniques : tel que, l'acide di-2-ethylhexyl phosphinique

- ***Les extractants basiques :***

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

- ***Les extractants par solvation :***

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

- ***Les extractants par chélation :***

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

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

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

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

I.2.4 Rappels bibliographiques sur l'extraction du chrome (III) par différents extractants acide.

I.2.4.1 Extraction de chrome (III) avec de l'acide phosphorique de Di (2-Ethylhexyl)

L'extraction du chrome (III) avec D2EHPA a suscité la plupart d'attention dans la littérature de n'importe quel chrome (III) système d'extraction bien que ce soit encore pauvre comparé aux données disponibles sur les métaux.

La structure de l'extractant, Di (2-ethylhexyl) acide phosphorique, est montrée sur la Figure(I.3).

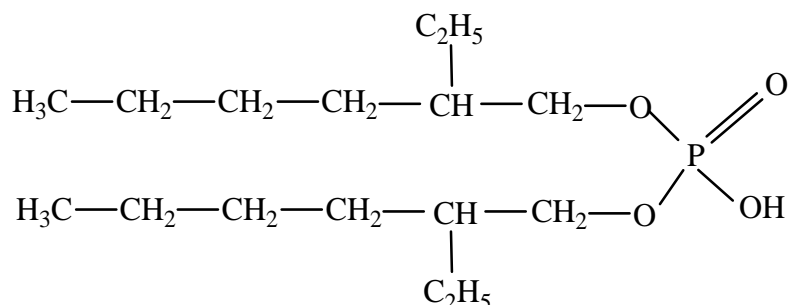


Figure (I.3) : Formule semi-développée du D2EHPA.

Une gamme des temps d'équilibre pour l'extraction de chrome (III) par solvants avec D2EHPA ont été rapportées, et le pH auquel le temps d'équilibre était déterminé. L'ion de chrome est connu pour être cinétiquement, relativement inerte à la substitution (cotton et Wilkinson 1988 [13]).

Cependant, la réaction d'hydrolyse :



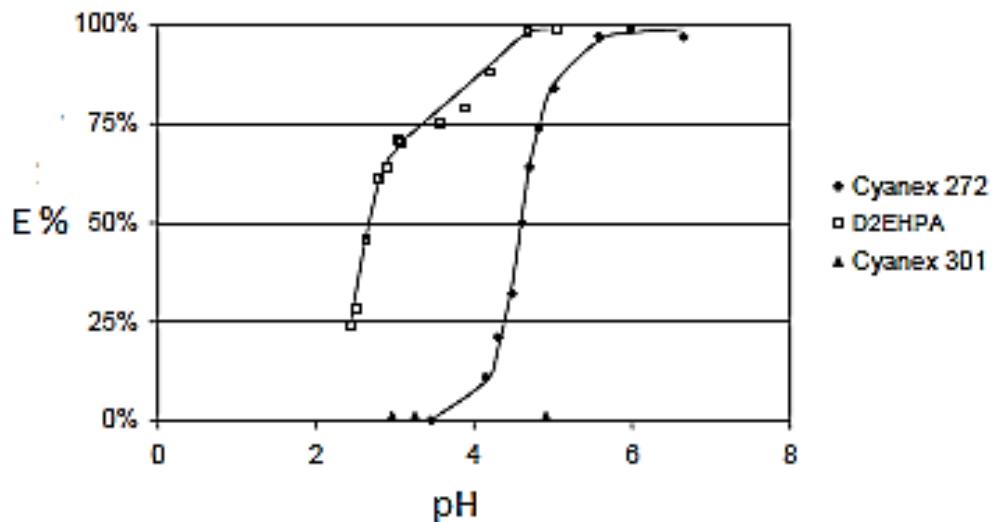
Est beaucoup plus rapide que l'échange de molécule d'eau (Baes et Mesmer 1976[14]) et produit des espèces hydroxy qui est plus réactif que l'ion de hexaaqua. Un temps d'équilibration de deux minutes a été rapporté par Kimura (1960)[15] et Pandey, Cote et Bauer (1996)[16].

Les premiers travaux de Kimura (1960)[15] ont montré que l'extraction à des valeurs du pH relativement faible .

Pandey, Cote et Bauer (1996) [16] ont passé un temps expérimental de contact de 5 minutes d'assurer l'accomplissement de l'équilibre. C'était le moment d'équilibre rapporté le plus court pour le chrome (III) et D2EHPA. Le seul spécifique d'équilibre était de 15 minutes avec 30 minutes utilisées comme temps de contact (Islam et Biswas 1979 [17]).

Le temps de contact entre 15 et 35 des minutes ont été rapportées par de divers ouvriers (Beneitez et Ayllon 1987[18] ;

Le pH requis pour l'extraction maximum du chrome (III) avec D2EHPA est 4.5-5 figure(I.4) (Islam et Biswas 1979 [17] ; Hepworth et Beckstead 1989 [19]; Rao et Hariharan 1992[20] ; Pandey, Cote et Bauer 1996 [16]; Schügerl, Segelken et Gudorf 1996[21]) bien que l'extraction significative se produise aux valeurs du pH aussi basses que 3 (Rao et Hariharan 1992 [20] ; Pandey, Cote et Bauer 1996 [16]).



La figure(I.4). L'extraction du chrome (III) en milieu sulfate par des divers extractants des acides organophosphoriques.[16,17,19]

Phase aqueuse : Cr (III) 2×10^{-4} mole L^{-1} , SO_4^{2-} 0.1 mole L^{-1} ;

Phase organique : Extractant comme montré, 0.3 mole L^{-1} dans Shellsol® 2046.

L'extraction du Cr (III) qui contenant le sulfate de 0.05 M et 0.25 N d'acétate en acide sulfurique par différentes solutions concentrées par D2EHPA en benzène ont été examinés en fonction du pH de la phase aqueuse. À la valeur du pH inférieure, les courbes (D vs pH) ont des pentes approximativement de 3 (au-dessous d'environ pH = 2.5) et à mesure que le pH augmente au-dessus de cette valeur la pente diminue continuellement. Autour du pH 4.0 la pente devient zéro [17].

La dépendance du coefficient de distribution sur la concentration de l'extractant a été étudiée à 7 valeurs différentes du pH d'équilibre. Les courbes (D vs log [D2EHPA]) donnent les lignes droites avec les pentes approximativement 1.5 (par exemple 1.64 pour pH 2.5 ; 1.68 pour pH 4.25 etc.).

Le coefficient de distribution dépend de la nature des diluants et diminue dans l'ordre :
méthyl isobutyl Cétone > petroteumbenzin > n-hexane > 1,2, - dichloroéthane > kérosène > cyclohexane > tétrachlorure de carbone > nitrobenzene > toluène > chloroforme > benzène

Puisque D2EHPA est dimère dans le benzène **Myers et autres[21] ont été montrés que** les espèces extraites devraient avoir la formule CrA_3 , il est prévu que pendant le transfert de D2EHPA à partir de la phase organique à la phase aqueuse, il est converti en anion monomérique D2EHP⁻ (soutenu par le fait que 0.3 M de D2EHPA en benzène avec de l'eau causé l'abaissement du pH de 7 approximativement à 2.8), qui coordonne $(Cr(OH)_j^{(3-j)+})$ pour former le complexe CrA_3 , insoluble dans phase aqueuse.

Que la dépendance de D2EHPA est légèrement plus grande que la valeur théorique de 1.5, indique qu'une certaine partie de $CrA_2 \cdot (HA_2)$; $CrA \cdot 2(HA_2)$ etc. peut également être formé.

Kimura (1960)[15] montrés le Cr (III) en milieu sulfate par D2EHPA en toluène ou n-hexane, est extrait sous la forme $Cr(OH)^{2+} \cdot A_2$.

Le travail de **Beneitez et d'Ayllon (1987) [23]** n'a fait aucune mention d'une efficacité maximum d'extraction mais s'est concentré sur la nature des espèces extraites. Les espèces extraites ont été rapportées dans la gamme 0.85-1.20 de pH comme $CrX_3(H_2O)_2Y$ où Y est D2EHPA et X est la forme déprotoné de D2EHPA. La structure proposée par ces auteurs était semblable au CrX_3 rapporté par **Islam et Biswas (1981)[24]** pour la gamme de pH 2.5-5.5.

Islam et Biswas (1981)[25] soutiennent plus loin cette structure au moyen de phosphoreux : analyse indiciaire de chrome. Analyse de poids moléculaire des complexes suggérés aux auteurs que la structure composée est trimère les complexes CrX_3 à des chargements plus élevés bien que la structure ne pourrait pas être déterminée.

Plusieurs auteurs ont rapporté les effets semblables des anions sur le chrome (III) coefficient de distribution. Les concentrations croissantes jusqu'à 1 mole L^{-1} d'ion de nitrate, de perchlorate et d'acétate n'ont pas effectué le coefficient de distribution (**Islam et Biswas 1979 [17]** ; **Rao et Hariharan 1992 [20]**).

La présence des ions de sulfate et de chlorure a diminué l'efficacité d'extraction (**Islam et Biswas 1979 [17]** ; **Rao et Hariharan 1992 [20]** ; **Schügerl, Segelken et Gudorf 1996 [21]**).

Le travail à côté de Schügerl, de Segelken et de Gudorf (1996) [21] a suggéré la dépression du chrome (III). L'extraction par le sulfate était due à la formation complexe mais si aucuns détails ou données de soutien.

Le travail de Islam et de Biswas (1979 [24] ; 1979 [17]) a également démontré l'effet du type et de la concentration d'anion sur le taux d'extraction de chrome (III) avec D2EHPA. Le taux d'extraction a été diminué par le sulfate et le nitrate alors que l'ion d'acétate n'affectait pas le taux d'extraction.

La présence de l'anion de phosphate a semblé exercer peu influence sur l'extraction du chrome (III) cependant elle a empêché la concentration accrue en sulfate diminuant l'extraction du chrome (III) [24].

Seulement une étude a essayé de déterminer l'effet de la température sur l'extraction du chrome avec D2EHPA. Islam et Biswas (1979) [25] ont observé une augmentation du coefficient de distribution avec l'augmentation de la température dans la gamme 30-60 °C mais sans aucune explication pour ce comportement.

Le choix du diluant organique a été montré pour avoir un effet significatif sur le comportement de quelques systèmes d'extraction par solvants. Le choix du diluant pour l'extraction du chrome (III) avec D2EHPA a suscité une certaine attention mais les résultats sont contradictoires. Islam et Biswas (1979)[25] ont conclu que les diluants aliphatiques ont produit une extraction plus élevée à un pH donné que les diluants aromatiques tandis que Rao et Hariharan (1992) [20] ont conclu que l'extraction la plus efficace s'est produite avec du benzène comme diluant. L'efficacité d'extraction ne semble pas suivre aucune propriété physique identifiable du diluant, par exemple constante diélectrique ou viscosité.

Il y avait quelques différences en conditions expérimentales entre ces deux études telles que l'utilisation d'un chlorure contre le sulfate/ d'acétate, concentration différente en D2EHPA et pH différent de l'extraction (3.06 contre 3.40) mais rien qui expliqueraient les résultats énormément différents.

Le travail de Preston (1983) [26] a examiné l'effet de l'oxime non-chelate de l'ethylhexanal 2(EHO) sur l'extraction des métaux.

L'addition de EHO (0.5 mole L⁻¹) à une phase organique contenant D2EHPA (0.50 mole L⁻¹) en xylène n'a fourni aucun avantage synergique comme mesuré par la valeur pH_{0.5} pour l'extraction de chrome (III).

Un changement crucial du comportement d'extraction avec le pH a été noté pour le chrome (II) instable. Cette tendance était compatible aux autres métaux étudiés, avec le synergisme observé pour les métaux divalents mais non trivalents. Ceci a été attribué à la condition pour des espèces formellement neutres d'être extrait et les métaux divalents exigeant seulement deux unités de D2EHPA pour la neutralité laissant des positions de coordination disponibles pour l'EHO.

I.2.4.2 Extraction de chrome (III) avec mono(2-Ethylhexyl) de l'acide phosphorique

L'utilisation mono (2-ethylhexyl) phosphorique acide (M2EHPA) comme extractant pour différents métaux de transition a été rapportée (Yadav, Singh et Tandon 1991 [27]; Schügerl, Segelken et Gudorf 1996[21]) La structure de l'extractant, mono (2-ethylhexyl) acide phosphorique, est montrée sur la Figure(I.3).

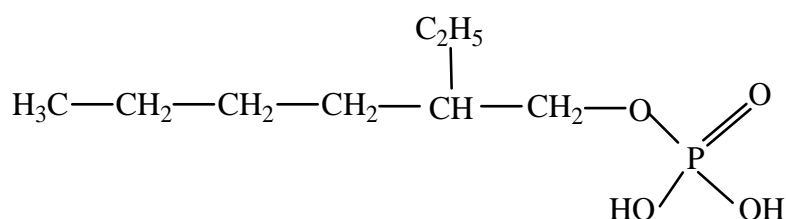


Figure (I.5) : Formule semi-développée du M2EHPA.

L'acidité de phase aqueuse a affecté de manière significative l'efficacité d'extraction, qui a diminué de 90% proche au pH plus considérablement que 1 plus moins de 5% à pH 0.3.

Rao et Hariharan (1997)[28] ont rapporté que l'extraction maximum n'étant pas atteint jusqu'à pH 3.4.

L'effet du diluant a été discuté par Rao et Hariharan (1997)[28] ,Khwaja, Singh et Tandon (2000a)[30]. Le toluène comme diluant a donné la moindre extraction efficace tandis que le benzène et le nitrobenzène étaient les plus efficaces de ceux examinés.

L'extraction a augmenté avec la concentration d'extractant, par exemple dans le travail de Schügerl, de Segelken et de Gudorf 1996[21]. On a proposé les espèces extraites pour être le $\text{Cr}(\text{HR})_3$ où H_2R est M2EHPA (Rao et Hariharan 1997[28] ; Khwaja, Singh et Tandon 2000a [30]). Cette structure a été basée sur l'analyse de pente des divers paramètres et a été suggérée pour s'appliquer indépendamment de l'état d'hydrolyse du chrome (III) extrait.

La présence des anions de perchlorate, de nitrate et d'acétate jusqu'à 1 mole L⁻¹ n'a pas interféré dans l'extraction. Les augmentations de la concentration des anions de sulfate ou de chlorure jusqu'à 1 mole L⁻¹ ont eu comme conséquence les diminutions de l'efficacité d'extraction.

Le comportement d'extraction du chrome (III) avec M2EHPA ressemble tout à fait au comportement avec D2EHPA bien que les investigations aient été généralement concentrées sur différents problèmes. Ceci a mené à une divergence des conditions étudiées.

I.2.4.3 Extraction de chrome (III) avec Cyanex® 301 et Cyanex® 302

Cyanex® 301 et Cyanex® 302, les analogues de Di et mono-thio de Cyanex® 272 respectivement, montrent généralement une extraction plus forte des métaux que Cyanex® 272.

Ceci a été employé par Mihaylov et autres (1995)[29] dans le développement d'un processus breveté pour la séparation du nickel et du cobalt. Chrome (III) n'a pas été extrait à partir d'une solution mélangée d'alimentation de sulfate en métal entre pH 1.5 et 2.5 par une phase organique contenant Cyanex® 301 (0.44 mole de L⁻¹) dans Isopar® M.

Des résultats similaires ont été trouvés par Saily et autres (1996)[32] au cours d'extraction de molybdène par Cyanex® 301 et Cyanex® 302. L'extraction de chrome (III) a été rapportée en tant que plus moins de 5% avec l'un ou l'autre extractant.

La concentration d'extractant était de 0.10 mole L⁻¹ en toluène. La concentration acide a varié de 1×10⁻³ à 5 moles L⁻¹ utilisé les acides chlorhydriques, nitriques et sulfuriques avec peu de différence dans les résultats. les volumes de contact des phases sont égaux de phase était au °C 25 pendant 5 minutes.

Extraction de chrome (III) par Cyanex® 301 dans la gamme de pH 1 à 4.3 ont été également rapportés en tant que plus moins de 5% en l'autre littérature (Singh et autres 1999 ; Khwaja, Singh et Tandon 2000[30]). La phase aqueuse a contenu le métal de 1×10⁻⁴ mole L⁻¹ et la phase organique a contenu Cyanex® 301 (0.1 mole de L⁻¹) en toluène.

Il est évident que les analogues thio de Cyanex® 272 n'extraient pas le chrome (III) dans des conditions expérimentales utilisées généralement dans la gamme de pH 1 à 4.3.

I.2.4.4 Extraction de chrome (III) avec tributyl du phosphate

L'extraction du chrome (III) par tributyl du phosphate à partir d'un milieu perchloriques a été étudié par Aggett et Udy (1970)[31]. La phase aqueuse a habituellement contenu le chrome (III) (de 1×10⁻⁴ mole L⁻¹) en acide perchlorique.

L'extraction augmente avec des diminutions de l'acidité dans la gamme de pH de -1 jusqu'à 3 et ne dépendait pas du chrome (III) de concentration jusqu'à 10^{-2} moles L^{-1} .

Les tentatives de déterminer la nature des espèces extraites en examinant les spectres d'absorption évidents n'ont pas indiqué n'importe quoi autre que l'absence des espèces hydrolysées comme prévue par la chimie du système. Les spectres rapportés $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ et $[Cr(ClO_4)(H_2O)_5]^{2+}$ pour étaient très semblables entre eux et le spectre pour les espèces extraites n'a pas fait, selon les auteurs, correspondre avec précision à l'un ou l'autre.

Le spectre évident de la phase organique chargée a montré un changement marqué sur le chauffage ce qui les auteurs suggérés peuvent être dus à la formation des polymères dans la phase organique.

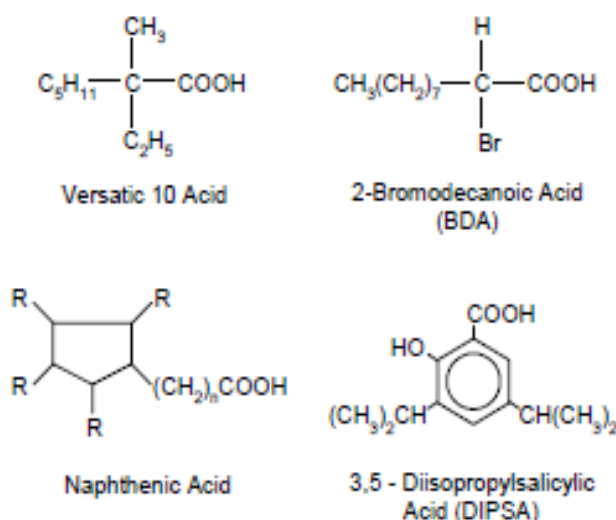
L'extraction du chrome (III) a semblé anormal pour les cations trivalents basés sur le comportement prévu des ions semblables trouvés dans la littérature, de quelque manière que le comportement a ressemblé à cela des cations divalents dans les solution concentré d'acides perchloriques. Les auteurs ont proposé que $[Cr(ClO_4)(H_2O)_5]^{2+}$ les espèces prédominantes extraites dans ces conditions.

I.2.4.5 Extraction de chrome (III) avec des acides carboxyliques

Le comportement d'extraction d'une gamme des métaux, y compris le chrome (II) et (III), avec des acides carboxyliques ont été rapportés par [Preston \(1985\)\[33\]](#).

La phase aqueuse s'est composée de 0.05 mole L^{-1} de $Cr(NO_3)_3$ en 1.0 mole L^{-1} de NO_3 (Na, H).

La phase aqueuse contenant le chrome (II) a été préparé en réagissant le métal de chrome avec de l'acide sulfurique et employé sous une atmosphère d'azote. La phase organique a contenu l'acide carboxylique (0.50 mole L^{-1}) en xylène. Les extractants d'acide carboxylique sont montrés sur la figure (I.4).



La figure (I.6) : Extractants d'acide carboxylique comme employés par Preston (1985)[18].

Chrome (III) a été extrait par l'acide 2 bromodecanoic (ADR) et le DIPSA avec les valeurs $\text{pH}_{0.5}$ de 2.56 et de 2.50 respectivement mais exigé jusqu'à 150 heures pour atteindre l'équilibre dans ces systèmes. Chrome (III) n'a pas été extrait par Versatic® 10 ou acide naphténiq. Ceci a été attribué par l'auteur à l'hydrolyse du métal dans la phase aqueuse aux valeurs du pH au-dessous de ceux priés pour l'extraction et contraste avec le travail de [Doyle-Doyle-Garner et Monhemius \(1985\)\[34\]](#).

Une recherche sur le dépouillement hydrolytique de l'extractant Versatic® 10 a été rapportée par [Doyle-Doyle-Garner et Monhemius \(1985\)\[34\]](#).

Une condition évidente de dépouiller le métal de Versatic® 10 est que le métal pourrait être chargé sur l'extractant organique. Le rapport a indiqué que Cr (III) 15.6 g L⁻¹ a été chargé sur Versatic® 10 (33% volume) dans le diluant de Escaid® 110 d'un sulfate ou de la solution de chlorure.

L'utilisation de l'acide hexanoïque a été rapportée pour l'extraction du chrome (III) à partir d'une solution de chlorure [Apostoluk et Bartecki 1985\[35\]](#). Ces ouvriers ont constaté qu'un temps de contact de 48 heures a été exigé pour atteindre l'équilibre dans un système contenant le chlorure de chrome (1.09×10⁻³ mole L⁻¹) et le chlorure de sodium (0.10 mole L⁻¹) dans la phase aqueuse avec de l'acide hexanoïque (0.104 mole L⁻¹) en tétrachlorure de carbone comme phase organique.

Ces auteurs ont observé que les augmentations de la concentration en ion de chlorure de 0.10 à 3.00 moles L⁻¹ ont augmenté l'extraction du chrome (III). Une augmentation la concentration initial du chrome (III) de 2×10⁻⁴ à la 1×10⁻² moles L⁻¹ a eu comme conséquence l'extraction accrue de chrome. Ils ont argué du fait que cette dépendance à l'égard le chrome (III), la concentration initial a indiqué la formation du chrome (III) polynucléaire des complexes dans la phase organique. Une

augmentation de la concentration d'extractant dans la gamme 0.1-1.0 mole L⁻¹ a décalé la courbe d'extraction pour abaisser des valeurs du pH.

Basé sur ces données ils ont conclu cela $[\text{Cr}(\text{OH})\text{R}_2\text{HR}]_3$ était les espèces extraites où l'heure est acide hexanoïque.

Les mêmes auteurs ont également comparé une gamme des acides carboxyliques comme extractants. Ils ont conclu que pour les acides carboxyliques de chaîne droite, les molécules avec une plus longue chaîne étaient des meilleurs extractants dus aux changements de la solubilité de l'acide dans la phase aqueuse. Acides carboxyliques à chaînes embranchés étaient plus efficace que l'extractant correspondant de chaîne droite bien qu'aucune explication n'ait été offerte pour cette observation.

L'utilisation d'une colophane normale, étant principalement les acides carboxyliques, a été rapportée pour l'extraction du chrome (III) (Jimenez Gomez *et autres* 1990)[36]. La phase aqueuse a contenu le chrome (III) (1 g L⁻¹) en tant que son sel de nitrate. L'extractant s'est composé de la colophane claire normale (étant la fraction non-volatile de la résine de pin) dissoute en toluène. La colophane contenue plus de matière acide de 90%, principalement acide abiétique (C₂₀H₃₀O₂), et a été examinée de la gamme de concentration 0.1 - 0.5 en mole L⁻¹.

La courbe d'extraction s'est déplacée pour abaisser le pH avec l'augmentation de la concentration d'extractant comme prévue pour un système idéal d'extraction par solvants.

L'extraction complète a été réalisée à un pH approximativement de 2.5. Un arrangement pour la séparation du fer (III), chrome (III), manganèse (II), cobalt (II) et de nickel (II) a été démontré. Bien que l'extraction de ce réactif ait semblé généralement efficace plusieurs des détails présentés en cette littérature étaient contradictoires.

L'utilisation des acides carboxyliques semble avoir besoin de longs temps de contact pour que l'équilibre apparent soit probablement établi dû aux valeurs du pH inférieures rapportées pour l'extraction. Ce contraste avec les temps et l'extraction rapportés pH avec Cyanex® 272 ou D2EHPA.

1.2.4.6 Extraction de chrome (III) avec des extractants d'oxime

Brooks (1987) [37] a rapporté l'utilisation des extractions d'étape simple pour le rétablissement des métaux des pertes de finissage. D'une solution synthétique contenant 1 g L⁻¹ chacun de Cr (III),

Fe (III), Co (II), Cu, Ni, et Zn, plus moins de 20% du chrome ont été extraits à pH 1.75. La phase organique a contenu LIX® 622 (10% volume) en naphte.

Un arrangement séquentiel d'extraction par solvants a été étudié avec un soluté comme ci-dessus avec des concentrations en métal de 0.2 g L^{-1} . Un mélange de LIX® 63 et d'acide sulfonique de naphthalène de dinonyl (SYNEX DNO-52) a extrait 99.8% du chrome à pH 7.

Mahmoud et Barakat (2001) [38] ont rapporté l'utilisation de l'extractant Acorga® M5640, qui contient un oxime aromatique. La phase aqueuse a contenu le chrome (III) (de $6 \times 10^{-3} \text{ mole L}^{-1}$). La phase organique a contenu Acorga® M5640 (10 % volume) en kérosène. Le contact était au 30°C pendant 10 minutes utilisé un dispositif trembleur horizontal. Chrome (III) n'a pas été extrait dans la gamme 0.5-10 de pH.

L'utilisation des extractants d'oxime ne semble pas fournir l'extraction efficace du chrome (III). L'extraction rapportée utilisé les extractants mélangés est probablement attribuable à l'extractant de non-oxime.

I.2.4.7 Extraction de chrome (III) avec Acetylacétone

Extraction de chrome (III) a été réalisé à la température ambiante avec l'acetylacétone (aa) en changeant la nature de la phase aqueuse (**Kiba, Imura et Honjo 1977**)[39].

Afin d'essayer de modifier le pH d'une solution avec de l'acétate acétique de sodium, l'utilisation de l'acide acétique chloré a été étudiée. L'addition de ces matériaux a augmenté l'extraction du chrome (III) dans l'ordre mono < Di < trichloro acide acétique. Comparé à l'extraction à partir des solutions contenant l'ion d'acétate, l'extraction à partir de solutions tri- et mono-chloroacetates et du perchlorate a tout indiqué une diminution de $\text{pH}_{0.5}$ (jusqu'à 5 unités de pH dans le cas de trichloroacetate). Les espèces extraites ont été définies comme $\text{Cr}(\text{aa})_3$.

En l'absence de l'aa, le chrome (III) a été extrait dans le dissolvant organique a fourni l'acide chloracétique, particulièrement trichloro, était présent dans la phase aqueuse. Pendant ce processus les auteurs croient que la sphère intérieure de solvatisation du cation en métal n'a pas semblé être changée. Le dissolvant organique doit avoir un atome d'oxygène de distributeur.

CHAPITRE II

*Etude de l'extraction du Chrome (III) par
l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique*

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'extraction du chrome (III) en milieu nitrate par le D2EHPA. La connaissance complète du mécanisme d'extraction nécessite de déterminer les coefficients stœchiométriques de la réaction globale de l'extraction du chrome (III).

L'étude de l'extraction du chrome (III) par le D2EHPA a été réalisée en faisant varier le pH et la concentration de l'extractant.

II.1 PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.1 Produits et solutions

La solution de chrome (III) a été préparée à partir de nitrate de chrome nonahydrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et de nitrate de sodium (NaNO_3) (Fluka) utilisé comme milieu ionique.

L'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA) est commercialisé par Fluka, de pureté >95%, utilisé sans purification.

Les diluants organiques utilise le chloroforme et MIBK.

II.1.2 Procédure analytique de l'extraction

Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 25 ml d'une solution aqueuse contenant le chrome (III) de concentration (100 ppm) a agité avec du solvants organique. L'agitation des phases est assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude de même force ionique dans le système. Au about de 30 minutes l'équilibre d'extraction étant largement atteint.

Après la séparation, le pH a été mesuré avec un pH-mètre de type HANNA HI 2210, qui a été normalisé en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7. Le dosage de chrome dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible (PYE, unicam, SP6-36 Philips). La concentration de chrome dans la phase organique a été calculée à partir de la différence entre les concentrations de chrome dans la phase aqueuse avant et après extraction. Le chrome (III) absorbe a une $\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$.

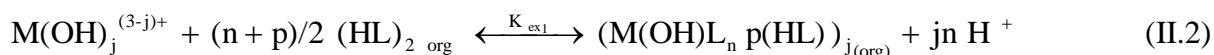
II.2 RESULTATS ET DISCUSSION

II.2.1 Extraction du chrome (III) par le D2EHPA

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



dans le cas il y a l'hydrolyse est décrite par l'équilibre suivant :

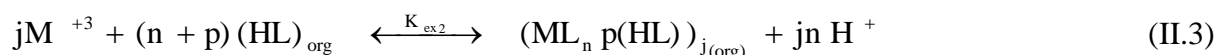


On considère que l'équilibre de dimérisation de l'extractant est dominant. La constante d'équilibre d'extraction K_{ex1} a pour expression :

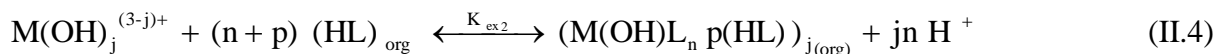
$$K_{\text{ex1}} = \frac{[ML_n p(HL)]_{\text{org}} [H^+]^{jn}}{[M^{3+}] [HL]_{\text{org}}^{j(n+p)}}$$

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 MIBK, l'équilibre d'extraction pour le métal trivalent est donné par :



Dans le cas il y a l'hydrolyse est décrite par l'équilibre suivant :



Où

$$K_{\text{ex2}} = \frac{[ML_n p(HL)]_{\text{org}} [H^+]^{jn}}{[M^{3+}] [HL]_{\text{org}}^{j(n+p)}}$$

Le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_{M \text{ org}}}{C_M}$$

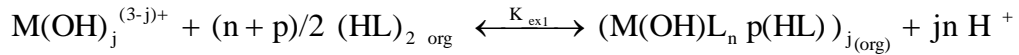
avec C_{Morg} : la concentration totale du métal dans la phase organique à l'équilibre et égale à la concentration des complexes extraits $\times j$.

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

Les complexes polymériques existant dans la phase organique n'ont pas pris en considération car plusieurs auteurs rapportent que la formation de ce type des complexes lorsque le rapport $\frac{C_{HL}}{C_M}$ est faible.

Les équilibres d'extraction (II.2) et (II.4) deviennent donc, pour l'extraction du chrome(III) par D2EHPA:

➤ Dans le chloroforme :



de constante d'extraction:

$$K_{ex1} = \frac{[M(OH)L_n (HL)_p]_{org} [H^+]^n}{[M(OH)_j^{(3-j)+}] [HL]_{org}^{n+p}}$$

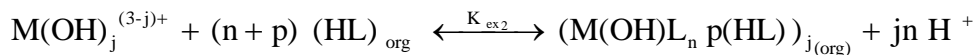
le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[M(OH)L_n (HL)_p]_{org}}{[M(OH)_j^{(3-j)+}]}$$

d'où l'on tire :

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

➤ Dans le MIBK :



$$K_{ex2} = \frac{[M(OH)L_n (HL)_p]_{org} [H^+]^n}{[M(OH)_j^{(3-j)+}] [HL]_{org}^{n+p}}$$

L'expression de logarithmique du coefficient de distribution est alors :

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

Pour déterminer les coefficients stoechiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons utilisé la méthode des pentes qui consiste à tracer le logarithme du coefficient de distribution du métal en fonction du pH de la phase aqueuse et en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant. Les pentes des droites obtenues, nous permettrons de déduire la stoechiométrie de l'espèce extraite.

II.2.1.1 Effet du pH

Les courbes d'extraction $\text{Log } D = f(\text{pH})$ du Cr(III) en milieu nitrate (force ionique $I=1$), pour diverses concentrations de D2EHPA dans le chloroforme et dans le MIBK sont représentées sur les figures (II.1) et (II.2).

On constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du chrome (III) dans les deux solvants augmente.

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

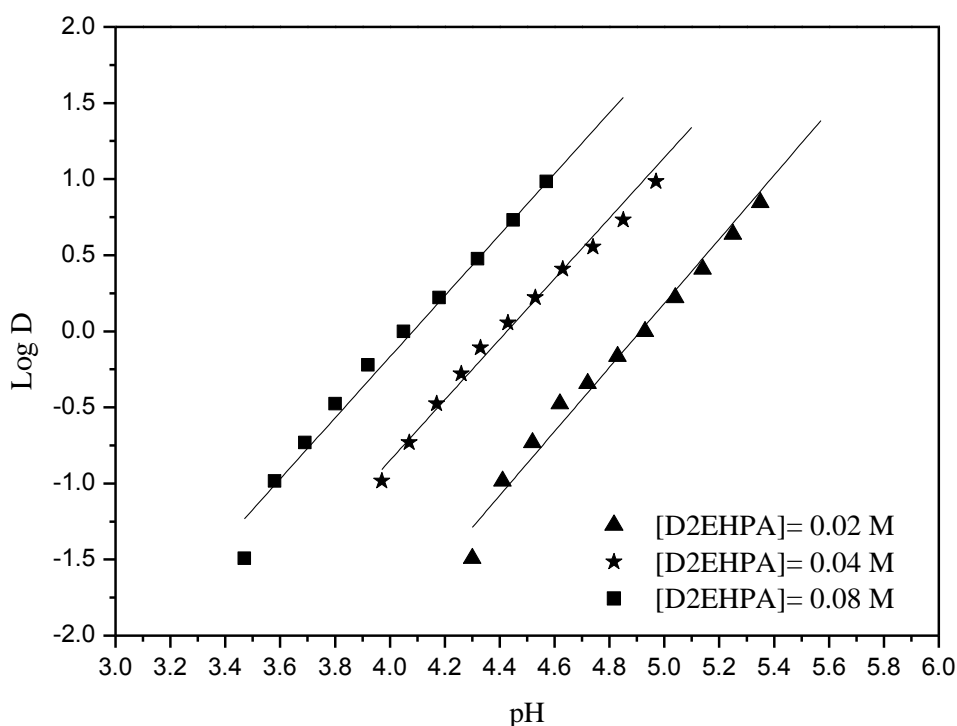


Figure (II.1) : Influence du pH sur le coefficient de distribution.

Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme.

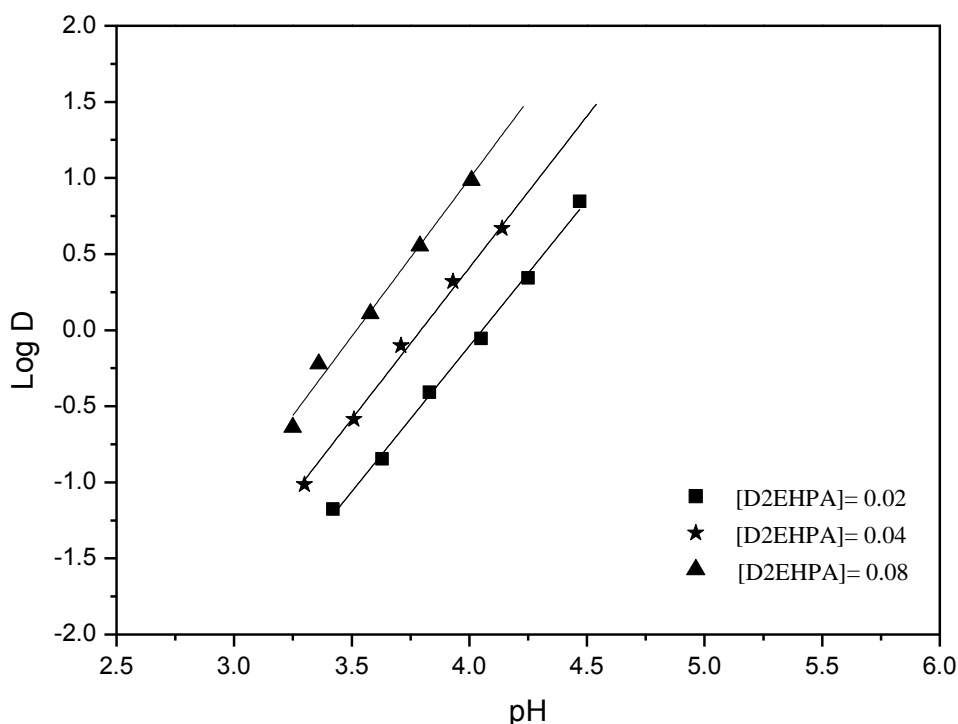


Figure (II.2) : Influence du pH sur le coefficient de distribution.

Phase organique : D2EHPA dans MIBK.

II.2.1.2 Effet de la concentration du D2EHPA

Afin de déterminer le nombre de molécules du D2EHPA qui participent à l'extraction du chrome (III) dans le chloroforme et dans le MIBK, nous avons fait une étude de Log D en fonction de Log $[(HL)_{2\text{org}}]$ et de Log $[(HL)_{\text{org}}]$ à pH constant.

Dans les figures (II.3) et (II.4) on représente, respectivement, les courbes de variation de $\text{Log } D = f(\text{Log } [(HL)_{2\text{org}}])$ et $\text{Log } D = f(\text{Log } [(HL)_{\text{org}}])$ dans le chloroforme et dans le MIBK, c'est-à-dire, Log D en fonction de la variation de la concentration de l'extractant sous forme dimérique et monomérique.

Le D2EHPA existe dans le chloroforme sous forme dimérique, la concentration du dimère de D2EHPA est donc :

$$[(HL)_{2\text{org}}] = 0.5 (C_{\text{HL}} - [(HL)_{\text{org}}] - [HL] - [L^-]) \approx 0.5 C_{\text{HL}}$$

C_{HL} : concentration initial du D2EHPA

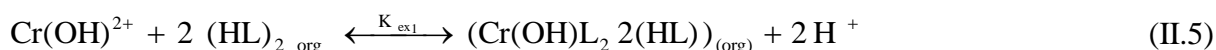
Dans le MIBK, le D2EHPA existe sous forme monomérique. La concentration monomérique du D2EHPA est:

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

La figure (II.3) représente la variation de $\text{Log } D = f(\text{Log } [(\text{HL})_{2\text{org}}])$ à $\text{pH} = 4.4, 4.5$ et 4.6 pour l'extraction du chrome(III) par D2EHPA dans le chloroforme. Les courbes obtenues sont des droites de pente voisine de 2 ($p = 2$), ceci confirme que deux molécules de D2EHPA participent à la coordination de l'espèce organométallique extraite dans la phase organique qui a pour stoechiométrie $\text{Cr}(\text{OH})\text{L}_22\text{HL}$.

Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du chrome(III) en milieu sulfate par le D2EHPA dans le toluène [15].

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:

$$\text{Log } K_{\text{ex1}} = \text{Log } D - 2 \text{Log } [(\text{HL})_{2\text{org}}] - 2 \text{pH}$$

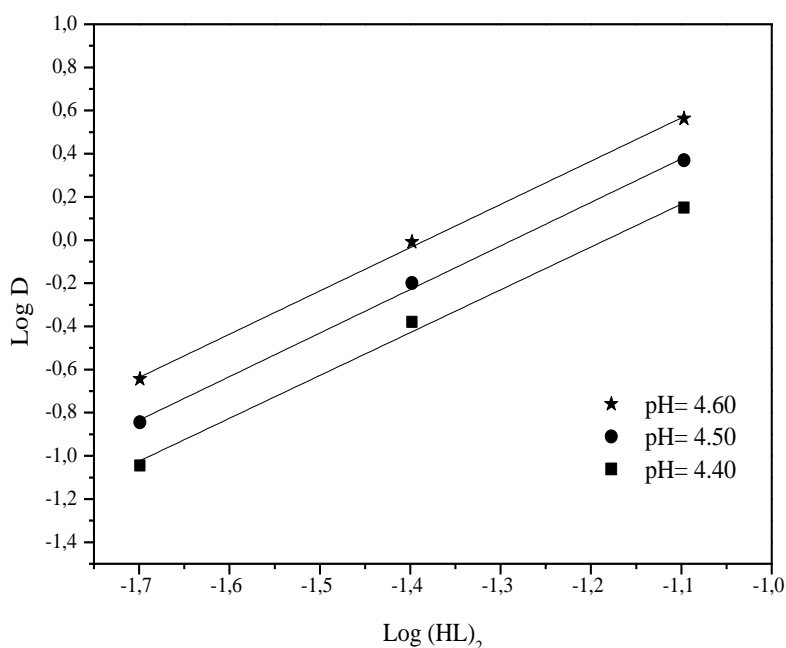
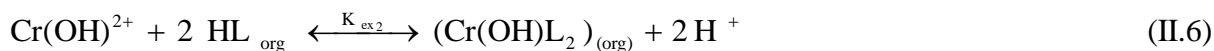


Figure (II.3) : Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D à pH constant. Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme.

La figure (II.4) représente la variation de $\text{Log } D = f(\text{Log } [(\text{HL})_{\text{org}}])$ à $\text{pH} = 4.0, 4.1$ et 4.2 pour l'extraction du chrome(III) par D2EHPA dans le MIBK. Les courbes obtenues sont des droites de pente proche à 2, donc la valeur de $p = 0$. Ceci indique que l'espèce extraite

dans ce cas est $\text{Cr}(\text{OH})\text{L}_2$, et aucune molécule libre du D2EHPA participe à la coordination du complexe extrait. Ce résultat a été évoqué par [17].

L'équilibre global de l'extraction est décrit par :



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

$$\text{Log } K_{\text{ex}2} = \text{Log } D - 2 \text{Log}[(\text{HL})_{\text{org}}] - 2 \text{pH}$$

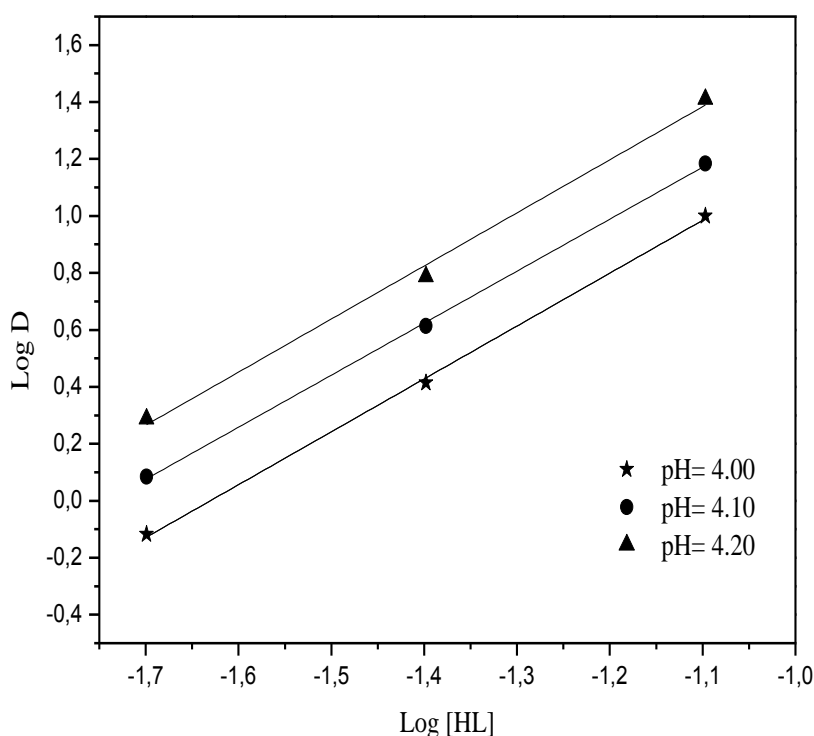


Figure (II.4) : Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D à pH constant. Phase organique : D2EHPA dans le MIBK

II.2.1.3 Effet du diluant

Nous avons choisi dans ce travail le chloroforme et le MIBK comme diluants pour l'extraction du chrome (III) par D2EHPA, car le D2EHPA existe sous formes différentes dans les deux diluants. La figure (II.5) représente le coefficient de distribution (D) en fonction du pH de l'extraction du chrome(III) dans les deux diluants.

On remarque que l'extraction du chrome(III) dans le cas du MIBK est meilleure que celle du chloroforme.

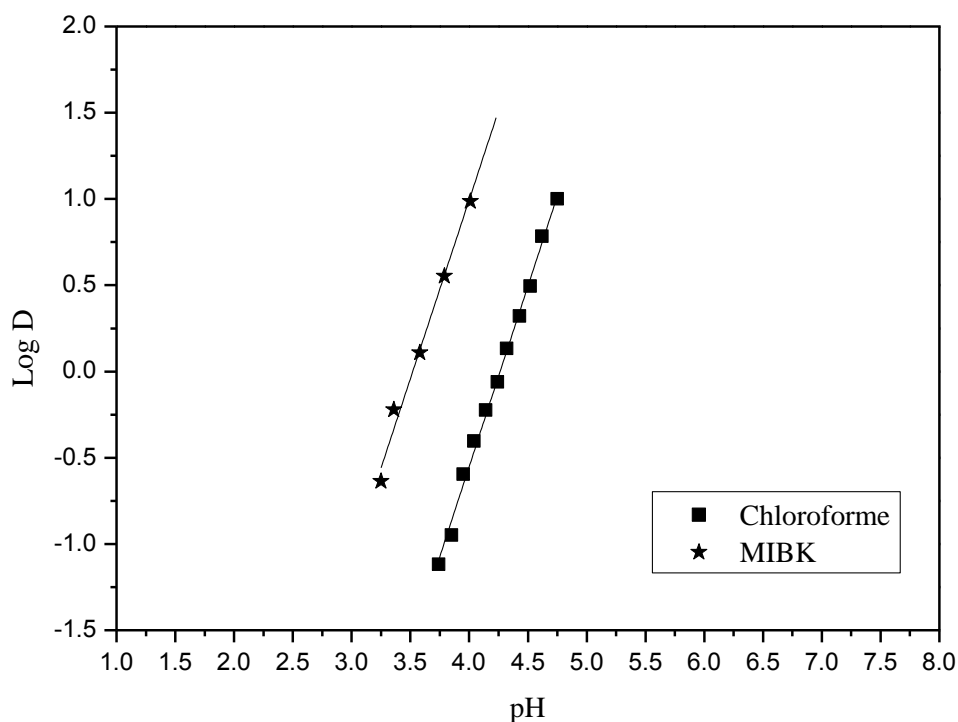


Figure (II.5) : Effet du pH sur l'extraction de chrome(III) par D2EHPA dans différents solvants; [D2EHPA] = 0.08 M; force ionique = 1.

Log K_{ex}

Phase aqueuse	Diluant	Log K_{ex}	Source
0.33 M (Na, H)NO ₃	MIBK	-4,81	Dans ce Travail
	Chloroforme	-5,97	

Tableau II.1 : les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction K_{ex} du chrome (III) par D2EHPA dans les différents diluants.

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

Méthylisobutylcétone > chloroforme.

on observe que les extractions du chrome (III) est le plus faible dans le cas le diluant est le chloroforme. Ceci est probablement dû aux interactions plus fortes entre l'extractant et le diluant dans la phase organique, ce qui diminue l'activité des molécules de D2EHPA.

Conclusion générale et perspectives

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'effet des diluant sur l'extraction du chrome (III) en milieu nitrate par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA) .

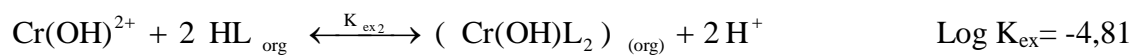
L'extraction du chrome (III) en milieu nitrate par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique a été étudiée en fonction des paramètres suivants:

- Concentration en D2EHPA: l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du D2EHPA.
- Nature du diluant : l'extraction du chrome (III) varie selon l'ordre 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 $\text{Cr(OH)L}_2\text{2HL}$ et Cr(OH)L_2 dans le chloroforme et dans le MIBK respectivement.

Les équilibres de l'extraction peuvent être décrits comme suit:



Références bibliographiques

- [1] D. Dyrssen, Acta Chem. Scand, 11,p. 1771, **1957**.
- [2] D. Dyrssen, L.D. Hay, Acta. Chem. Scand, 14, p.1091, **1960**.
- [3] B.Tremillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Réactions de transfert de phase et séparations par extraction. Ed. Masson, Tome 1, pp.139-195, **1993**.
- [4] C. Potrenaud, Analyse et caractérisation. Ed Technique de l'ingénieur, Vol P2,pp. 1425-1432, Paris, **1996**.
- [5] Y. Marcus, A.S. Kertes, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, New York, **1969**.
- [6] J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin, Solvent Extraction Principe and Practice, second edition, Marcel Dekker, New York, **2004**.
- [7] M. Taube, S. Siekierski, Nukleonika,6, pp.489-502, **1961**.
- [8] M.Aguilar, Graphical Treatment of Liquid-Liquid Equilibrium Data. In Developments in Solvent Extraction, Ed. Alegret, S. Ed., Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, West Sussex, UK, p. 87, **1988**.
- [9] T.V. Healy, Gmelin handbuch, band 21 Teil D2 n°21, Springer Verlag Berlin, p.360, **1975**.
- [10] G.R. Choppin, A. Morgenstern, Solvent Extraction and Ion Exchange, 18(6), pp.1029-1049, **2000**.
- [11] N. Irving, D.N. Edincton, J. Inorg. Nucl. Chem, 15, pp.158-170, **1960**.
- [12] M.A. Didi, A. Elias, L. Meddour, M. Attou. A. Azzouz, «Science et technologie des agents extractants organophosphorés», Office des Publication Universités, Alger, pp. 35-55, **2004**.
- [13] Cotton, F. A. & Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edn, John Wiley & Sons, New York. **1988**
- [14] Baes, C. F., Jr & Mesmer, R. E., *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, New York. **1976**
- [15] Kimura, K., 'Inorganic extraction studies on the system between bis(2-ethyl hexyl)-orthophosphoric acid and hydrochloric acid (I)', *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 33, no. 8, pp. 1038-1046. **1960**
- [16] Pandey, B. D., Cote, G. & Bauer, D., 'Extraction of chromium(III) from spent tanning baths', *Hydrometallurgy*, vol. 40, pp. 343-357. **1996**
- [17] Islam, F. & Biswas, R. K. , 'The solvent extraction of chromium(III) with bis-(2- ethyl hexyl) phosphoric acid in benzene and other solvents', *Journal of Inorganic and Nuclear*

- Chemistry, vol. 41, pp. 229-233. **1979**
- [18] Beneitez, P. & Ayllon, S., 'Extraction studies in the system between bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid and chromium(III) in several aqueous solutions', *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 5, no. 4, pp. 597-609. **1987**
- [19] Hepworth, M. T. & Beckstead, L. W., 'Chromium recovery from electroplating sludge', *Plating and Surface Finishing*, vol. 76, no. 11, pp. 50-52. **1989**
- [20] Rao, V. M. & Hariharan, A. V. L. N. S. H., 'Solvent extraction of chromium(III) from aqueous mineral acid solutions by di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid', *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 8, no. 4, pp. 324-329. **1992**
- [21] Schügerl, K., Segelken, G. & Gudorf, M., 'Extractive recovery of chromium(III) from effluents of fur finishing industry', in *Value Adding Through Solvent Extraction, Proceedings of ISEC '96*, vol. 2, eds. Shallcross, D. C., Paimin, R. & Prvcic, L. M., University of Melbourne, Melbourne, pp. 1531-1536. **1996**
- [22] A. L. Myers, W. J. McDowell and C. F. Colemann. *J Inorg. Nucl. Chem.*, 26. **2005** (1964).
- [23] Beneitez, P. & Ayllon, S., 'Extraction studies in the system between bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid and chromium(III) in several aqueous solutions', *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 5, no. 4, pp. 597-609. **1987**
- [24] Islam, F. & Biswas, R. K., 'Infrared spectra, magnetic moment, and molecular weight data of the complexes of Ti(IV), V(IV), Cr(III), Fe(III) and Mn(II) with bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid', *Journal of Bangladesh Academy of Sciences*, vol. 5, no. 2, pp. 19-24. **1981**
- [25] Islam, F. & Biswas, R. K., 'The kinetics and mechanism of solvent extraction of Cr(III) from acidic aqueous solutions with bis-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid in benzene', *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 57, no. 23, pp. 3011-3016. **1979**
- [26] Preston, J. S., 'Solvent extraction of base metals by mixtures of organophosphoric acids and nonchelating oximes', *Hydrometallurgy*, vol. 10, no. 2, pp. 187-204. **1983**
- [27] Yadav, S. K., Singh, O. V. & Tandon, S. N., 'Mono-(2ethylhexyl)phosphoric acid as an extractant for Mn(II), Co(II), Ni(II), Cr(III) and Fe(III)', *Indian Journal of Chemistry*, vol. 30A, no. 11, pp. 982-993. **1991**
- [28] Rao, V. M. & Hariharan, A. V. L. N. S. H., 'Solvent extraction of chromium(III) from aqueous mineral acid solutions by mono(2-ethylhexyl) phosphoric acid', *Ultra Scientist of Physical Sciences*, vol. 9, no. 2, pp. 245-250. **1997**

- [29] Mihaylov, I. O., Krause, E., Laundry, S. W. & Luong, C. V., *Process for the extraction of nickel and/or cobalt*, USA 5,378,262, Inco Limited, (patent).
- [30] Khwaja, A. R., Singh, R. & Tandon, S. N., 'Mono(2-ethylhexyl) phosphoric acid as an extractant for Cr(III) and its application to industrial waste', *Separation Science and Technology*, vol. 35, no. 3, pp. 447-455. **2000**
- [31] Aggett, J. & Udy, D. J., 'Solvent extraction of chromium(III) from aqueous perchloric acid solutions by tributyl phosphate', *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 32, pp. 2802-2805. **1970**
- [32] Saily, A., Khurana, U., Yadav, S. K. & Tandon, S. N., 'Thiophosphinic acids as selective extractants for molybdenum recovery from a low grade ore and spent catalysts', *Hydrometallurgy*, vol. 41, pp. 99-105. **1996**
- [33] Preston, J. S., 'Solvent extraction of metals by carboxylic acids', *Hydrometallurgy*, vol. 14, no. 2, pp. 171-188. **1985**
- [34] Doyle-Garner, F. M. & Monhemius, A. J., 'Hydrolytic stripping of single and mixed metal-Versatic solutions', *Metallurgical Transactions B: Process Metallurgy*, vol. 16B, no. 4, pp. 671-677. **1985**
- [35] Apostoluk, W. & Bartecki, A., 'Extraction of chromium(III) from sodium chloride solutions by means of carboxylic acids', *Hydrometallurgy*, vol. 15, . **1985**
- [36] Jimenez Gomez, S., Lopez Valdivia, L. M., Gonzalez Iglesias, C. & Rico Selas, M. I., 'Separation and concentration processes of solutions of cobalt(II), nickel(II), chromium(III), iron(III), and manganese(II) by extraction with toluene-dissolved rosin', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 49, no. 3, pp. 267-274. **1990**
- [37] Brooks, C. S., 'Applications of solvent extraction in treatment of metal finishing wastes', *Metal Finishing*, vol. 85, no. 3, pp. 55-60. **1987**
- [38] Mahmoud, M. H. H. & Barakat, M. A., 'Utilization of spent copper-pickle liquor for recovery of metal values', *Renewable Energy*, vol. 23, pp. 651-662. **2001**
- [39] Kiba, T., Imura, H. & Honjo, T., 'Extraction of metal ions from trichloroacetic acid solutions to polar solvents', *Chemistry Letters*, no. 7, pp. 805-808. **1977**