

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER - BISKRA
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE



N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER

Spécialité : Chimie Industrielle

Option : Génie Chimique

Présenté par:

LAIADI Djemoui

Thème

*Extraction synergique du cuivre(II) par
l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique et le TOPO*

Soutenu le : 26 / 06 / 2008

Devant le jury :

OMARI Mahmoud	Pr.	Univ. Biskra	Président
BELAIDI Salah	Pr.	Univ. Biskra	Examineur
DJEKHABA Salim	M.C	Univ. Biskra	Examineur
BARKAT Djamel	Pr.	Univ. Biskra	Rapporteur

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 encadreur, **Pr. Barkat Djamel**, pour son support scientifique, moral et matériel pendant toute la durée du travail.*

*J'adresse mes remerciements à monsieur le **Pr. Belaïdi Salah** et monsieur le **Dr. Djekhaba Salim** qui ont accepté de juger ce travail ainsi qu'à monsieur le **Pr. Omari Mahmoud** 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 **Ghebghoub Fatima** et **Labed Nadjoua**: 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 : Extraction synergique du cuivre(II) par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique et le TOPO.

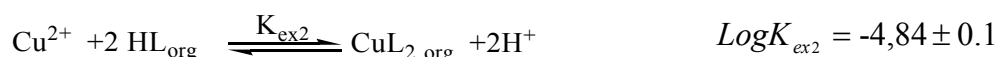
Résumé :

Ce travail porte sur l'extraction synergique du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA) et l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO) dans le chloroforme et dans le 1-octanol.

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans les systèmes chloroforme-eau(Na₂SO₄) et 1-octanol-eau(Na₂SO₄) a montré que : pK_A 1-octanol <. pK_A chloroforme

L'étude du comportement acido-basique du mélange (D2EHPA-TOPO) dans le système chloroforme-eau(Na₂SO₄) a mis en évidence l'interaction entre le D2EHPA et le TOPO.

Les complexes extraits dans la phase organique ont pour stoechiométries CuL₂2HL et CuL₂ dans le chloroforme et le 1-octanol respectivement, conformément aux les équilibres d'extraction suivants :



La présence de l'oxyde tri-n-octyl phosphine dans le système chloroforme-eau (Na₂SO₄) a montré que l'antagonisme augmente avec la concentration de l'agent synergique.

Dans le système 1-octanol-eau(Na₂SO₄), la présence du TOPO a changé les coefficients stoechiométriques de l'équilibre d'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA.

Mots clés : Antagonisme, Extraction liquide-liquide, Acide di-2-ethylhexyl phosphorique, Oxyde tri-n-octyl phosphine, Cuivre(II).

TITLE : Synergistic extraction of copper(II) with di-2-ethylhexyl phosphoric acid and TOPO.

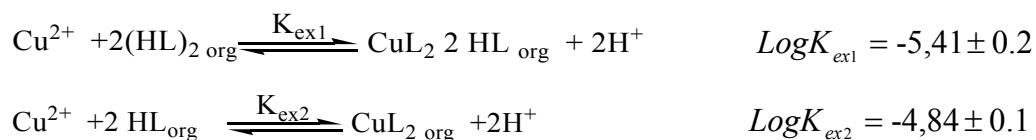
Abstract:

In the present work, the synergistic extraction of copper(II) from sulfate media with di-2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA) and tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) in chloroform and 1-octanol at 25 °C, has been carried out.

The study of the acid-base behavior of the D2EHPA in a biphasic chloroform-water (Na₂SO₄) and 1-octanol- water (Na₂SO₄) systems showed that $pK_{A\ 1\text{-octanol}} < pK_{A\ \text{chloroforme}}$.

The study of the acid-base behavior of the mélange (D2EHPA-TOPO) in the chloroform-water(Na₂SO₄) system made in evidence the interaction between the D2EHPA and TOPO.

In the absence of tri-n-octylphosphine oxide, the extracted species in the organic phase have been found to be CuL₂2HL and CuL₂ in the chloroform and 1-octanol respectively, and their extraction equilibria can be formulated as:



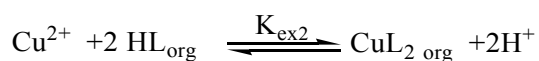
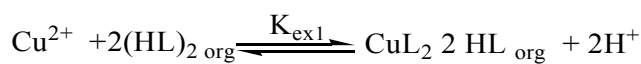
In the presence of TOPO, the extraction of copper by D2EHPA in the chloroform-water(Na₂SO₄) system showed that antagonism effect increase with the concentration of the synergistic reagent.

In the 1-octanol-water(Na₂SO₄) system, the presence of TOPO may change the reaction stoichiometry of copper(II) and D2EHPA.

Keywords: Antagonism, Liquid-liquid extraction, Di-2-ethylhexyl phosphoric acid, Tri-n-octyl phosphine oxide, Copper(II).

2- (II) :

(D2EHPA) 2-
 25 °C 1- (TOPO)
 (Na₂SO₄) - (D2EHPA)
 : (Na₂SO₄) -1-
 .pK_A 1-octanol < .pK_A chloroforme
 - (D2EHPA-TOPO)
 .TOPO D2EHPA (Na₂SO₄)
 CuL₂2HL 1- TOPO
 : CuL₂



$$\text{Log}K_{\text{ex2}} = -4.84 \pm 0.1 \text{ و } \text{Log}K_{\text{ex1}} = -5.41 \pm 0.2 :$$

في حالة وجود الأوكسيد TOPO في الوسط عند استخلاص النحاس بالحمض D2EHPA في النظام

(Na₂SO₄) -
 (Na₂SO₄) -1- TOPO
 . D2EHPA

2- - : _____

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 Bibliographies sur l'extraction des métaux par D2EHPA	29
I.2.5 Bibliographies sur l'extraction des métaux par D2EHPA associé aux agents synergiques	38

CHAPITRE II

ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'ACIDE DI-2-ETHYLHEXYL PHOSPHORIQUE EN PHASE LIQUIDE – LIQUIDE

II.1 CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE DI-2-ETHYLHEXYL PHOSPHORIQUE	42
II.1.1 Propriétés physiques	42
II.1.2 Purification du D2EHPA	44
<i>a. Séparation par extraction liquide-liquide</i>	44
<i>b. Séparation par précipitation sélective</i>	44
II.1.3 Comportement du D2EHPA dans les solvants	45
II.2 CARACTERISTIQUES DE L'OXYDE TRI-N-OCTYL PHOSPHINE	46
II.2.1 Propriétés physico-chimiques	47
II.2.2 Méthode de purification	48
II.3 CONSTANTES D'EQUILIBRE	49
II.4 PARTIE EXPERIMENTALE	52
II.4.1 Produits	52
II.4.2 Technique et appareillage	52
II.4.3 Mode opératoire	52
II.5 RESULTATS ET DISCUSSION	53
II.5.1 Etude du comportement du D2EHPA dans un système à deux phases	53
II.5.2 Etude du comportement du mélange D2EHPA – TOPO dans un système à deux phases	55

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

III.1 PARTIE EXPERIMENTALE	58
III.1.1 Produits et solutions	58
III.1.2 Procédure analytique de l'extraction	58
III.2 RESULTATS ET DISCUSSION	59
III.2.1 Extraction du cuivre(II) par le D2EHPA	59
III.2.1.1 Effet du pH	61
III.2.1.2 Effet de la concentration du D2EHPA	63
III.2.1.3 Effet du diluant	65
III.2.1.4 Effet de la force ionique	67
III.2.2 Extraction du cuivre(II) par le mélange du D2EHPA et le TOPO	69
<i>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</i>	75
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	77

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 ce contexte, nous avons entrepris dans ce travail l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique. Le but consiste à déterminer les principaux paramètres d'extraction de ce métal.

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

Nous nous sommes par ailleurs intéressés à l'influence d'un agent synergique, l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO) en l'occurrence sur les propriétés extractantes de D2EHPA vis-à-vis du cuivre(II).

L'étude du pouvoir extractant de l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique sera précédée par l'étude du comportement acido-basique dans un système à deux phases de l'extractant D2EHPA seul et de l'extractant associé à l'agent synergique TOPO.

Le travail réalisé, outre l'introduction et la conclusion générale se divise en trois 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 seul et du mélange de (D2EHPA-TOPO).

Le troisième chapitre est enfin consacré à l'étude de l'extraction du cuivre(II) par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique en absence et en présence du TOPO.

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.

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

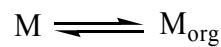
$\Delta\mu^0$: enthalpie libre standard de Gibbs de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre.

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 :

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

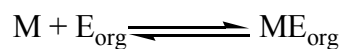
$[M_{org}]$: concentration totale de l'espèce M dans la phase organique.

$[M]$: 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 :

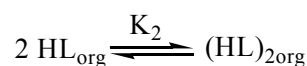
$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (14)$$

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 :

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

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

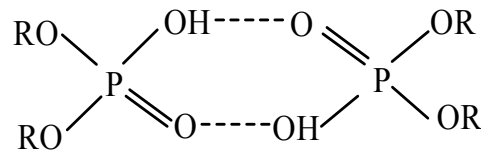


Figure (I.1) : Structure des acides di-alkyl phosphoriques dans les solvants non polaires.

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.

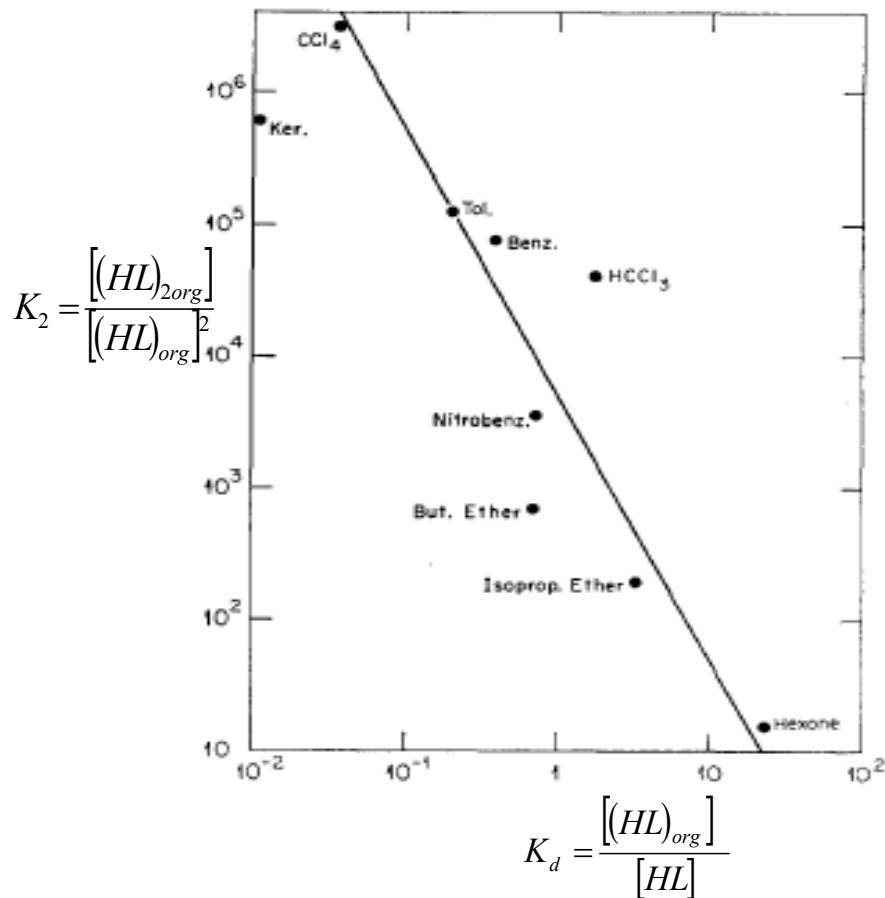


Figure (I.2) : Constante de dimérisation du DBPA dans différents solvants [2].

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 solvation 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.

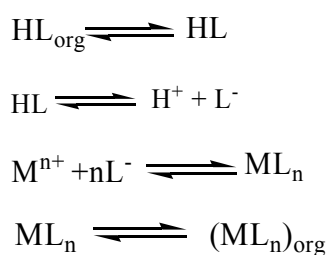
Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

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).

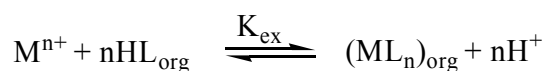
Le complexe formé ML_n est neutre électriquement et complètement coordiné. L'extractant HL est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse.

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 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

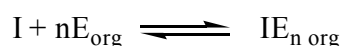
La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de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

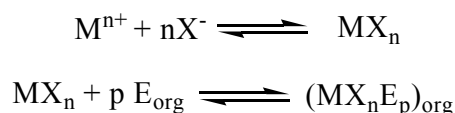
On peut citer à titre d'exemple les cétones, les alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphates ou oxyde de phosphore. Il est toutefois important de signaler qu'une fonction de type donneur d'électrons ne suffit pas pour que la molécule agisse comme un extractant solvant; en effet, encore 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 .

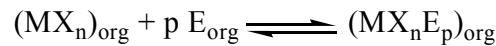
Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvaté en phase organique par un extractant approprié :



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 :

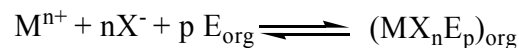


La solvation a alors lieu en phase organique :



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:

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

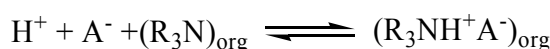
L'utilisation expérimentale de cette relation permet de déterminer les coefficients stoechiométriques de l'équilibre en faisant varier un seul paramètre.

d. Distribution par formation de paires d'ions

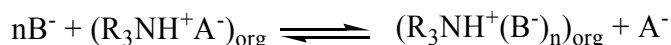
L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit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

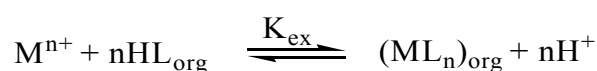
Le mélange d'un extractant acide (HL) chélatant ou non et d'un extractant solvant (S) constitue le système synergique le plus étudié et le mieux connu dans la littérature.

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.

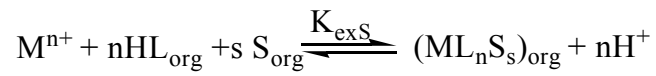
Les équilibres qui décrivent l'extraction d'un métal M dans un tel système sont les suivants :

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



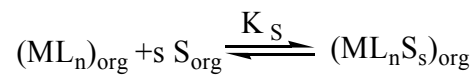
K_{ex} : constante d'équilibre d'extraction.

- 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 déroule 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'échelles industrielles, 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.
- Etre 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.

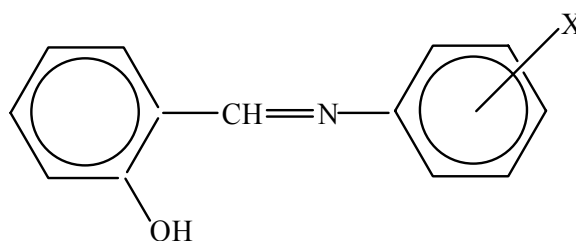
I.2.2 Quelques exemples de systèmes d'extraction

Au cours 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. La littérature, particulièrement prolixe dans ce domaine, comporte un nombre considérable de publication, de mise au point et d'ouvrages.

L'extraction des métaux de transitions tels que le nickel (II), cuivre (II), zinc (II), cobalt (II) et cadmium (II) en milieu sulfate par 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) a été étudiée en fonction de la concentration de l'extractant, la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse [13-14]. L'influence de la concentration de MIBK (méthyl isobuthyl cétone, S) sur l'extraction du zinc (II) et du cadmium (II) par la HPMBP dans le chloroforme a été aussi étudiée. Les complexes extraits sont du type ML_{2org} pour des faibles concentrations de MIBK et ML_2S_{org} , $ML_2S.S_{org}$, $ML_2S.2S_{org}$ pour des concentrations plus élevées (M= Zn, Cd).

L'étude de la sélectivité du couple Zn-Cd par le mélange de HPMBP et MIBK a montré que le zinc peut être séparé à plus de 90% quelque soit la concentration de cadmium, dans une gamme de pH allant de 4.2 à 5.2 [15].

Une série de bases de Schiff du type anilinesalicylidène différemment substituées (figure (I.3)) ont été utilisées comme des nouvelles molécules extractantes vis-à-vis de l'extraction de cuivre(II) en milieu sulfate (force ionique=1) dans le chloroforme. La stoechiométrie des complexes extraits est du type $\text{CuL}_2(\text{HL})$ et les constantes d'extraction dépend de la position de substituant sur la partie aniline [16].



X= H, oCH₃, oOCH₃, pOCH₃, mCl

Figure (I.3) : Structure des anilinesalicylidènes.

D'autre part l'extraction liquide-liquide du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par la salicylidèneaniline dans différents diluants a été aussi étudiée par Boukraa et coll.[17]. Différentes stoechiométries des complexes organométalliques extraits ont été proposées.

K.Torkestani et coll. [18] ont étudié l'extraction de Cu(II) en milieu nitrate par 3-phényl-4-acylisaxazol-5-ones (HBPI) ou 1-phényl-3-méthyl-4-acylpyrazol-5-one (HPMBP) (Figure (I.4)) en absence et en présence du TOPO (oxyde tri-n-octyl phosphine) dans le toluène.

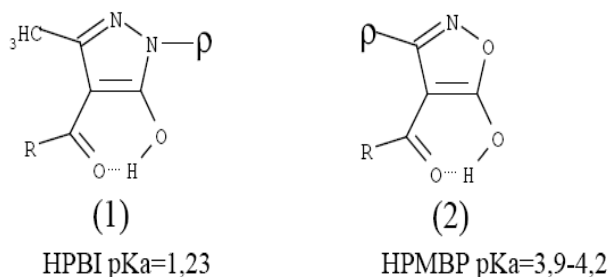
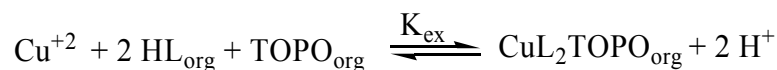


Figure (I.4) : 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one (1) et 1-phényl-3-méthyl-4- benzoylpyrazol-5-one (2).

La réaction d'extraction, par exemple, du cuivre(II) par HBPI et TOPO est la suivante :



Pour un pH < 1 en milieu nitrique, le TOPO réagit avec HNO₃ selon :



avec $K'_{\text{ex}}=0.72$ pour $[\text{TOPO}]<0.1\text{M}$ et $[(\text{Na,H})\text{NO}_3]<1\text{M}$.

Lorsque la concentration du TOPO augmente, l'extraction du cuivre(II) ne croît pas régulièrement. Cela est due à la destruction de la synergie, résultant des interactions entre le TOPO et HPBI, qui empêchent une synergie régulière.

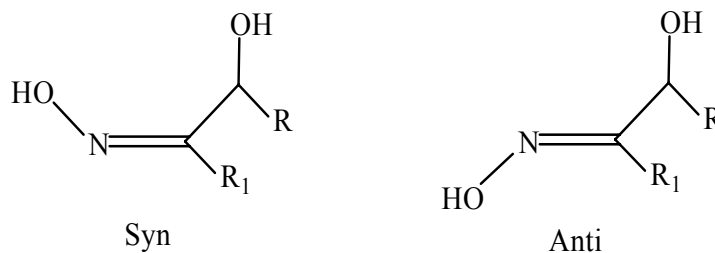
L'interaction TOPO-HPBI est donnée par l'équilibre :



de constante d'interaction $K_{\text{int}} = 1.85$

K.Inoue et coll. [19] ont étudié l'extraction de différents métaux et particulièrement du cuivre(II) en milieu chlorure et bromure par la 2-éthylhexanal oxime (EHO). Cette dernière permet d'extraire ce métal à partir de 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.

Les hydroxyoximes (figure (I.5)) se sont avérées aussi plus utilisés comme extractants dans l'extraction liquide – liquide vis-à-vis du cuivre(II), cobalt(II), nickel(II), zinc(II) et les lanthanides [20-22].



avec $\text{R}>\text{R}_1$ et R ou R₁ et un groupement hydroxyle.

Figure (I.5) : Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime.

Une étude comparative d'extraction du cuivre(II) dans le milieu nitrate par différent extractants du type hydroxyoxime, LIX 860N-I (5-nonyl-salicylaldoxime), LIX 84-I (2-hydroxy-5-nonyl-acetophenone oxime), LIX65N (2-hydroxy-5-nonylbenzo-phenone oxime) et LIX 984N (mélange de LIX860N et LIX84-I, rapport du volume 1 :1), a réalisé par Z.Lazarova et M. Lazarova [23].

Les acides carboxyliques ($R_1(R_2)COOH$) 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 [24-25] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique¹⁰, 2-bromodécanoïque, naphtéinique, et di-isopropylsalicylique dans le xylène.

Une étude de la sélectivité d'extraction des métaux divalents à partir de milieu sulfate par un mélange d'acides versatique¹⁰ et 4-(5-nonyl) pyridine a été réalisée. L'ordre d'extraction est le suivant : Cu (3.16)>Ni (4.73)>Zn (4.94)>Co (5.41)>Fe (5.65)>Mn (6.45)>Ca (7.96)>Mg (8.43) (la valeur entre parenthèse c'est le $pH_{1/2}$) [26].

Les acides organophosphorés ont été intensivement étudiés comme extractants pour l'extraction des nombreux métaux, et aussi montre une bonne efficacité d'extraction et de séparation à partir des milieux acides.

I.2.3 Les agents extractants organophosphorés

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, les métaux lourds et terres rares.

Grâce à leurs bonnes propriétés physico-chimiques, ces agents extractants se classent parmi les plus performants dans les procédés de traitements des minerais.

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

- a. **Les acides organophosphorés soufrés** : ont une structure très proche des acides carboxyliques, 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 dans la littérature sont les Cyanex 301 et 302, qui sont représentés sur la figure (I.6).

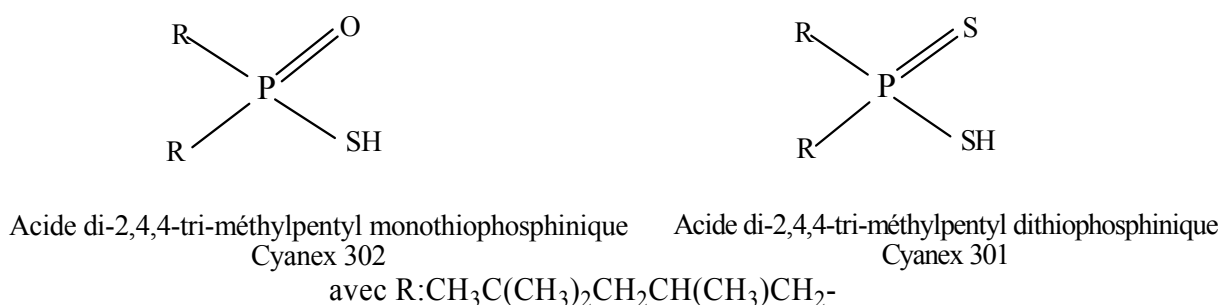


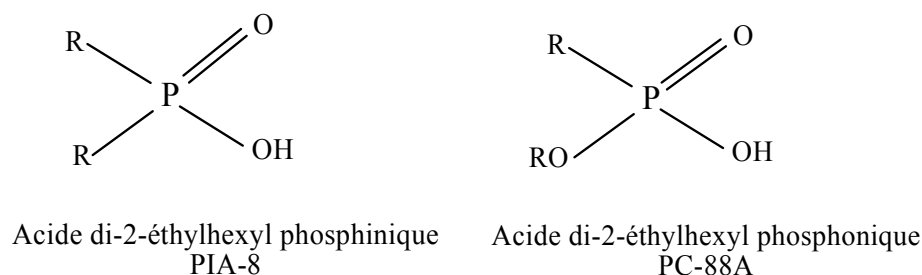
Figure (I.6) : Les acides organophosphorés soufrés.

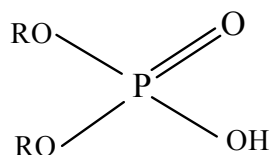
- b. **Les acides organophosphorés oxygénés**

Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement POH(=O) (Figure (I.7)). 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.

Ils 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.

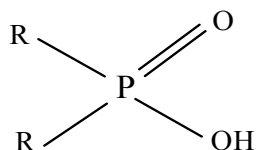
Compte tenu de son pKa relativement faible, le groupement hydroxyle peut, quant à lui, perdre un proton et réaliser ainsi une liaison covalente.





Acide di-2-éthylhexyl phosphorique
D2EHPA

avec R : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$



Acide di-2,4,4-tri-méthylpentylphosphinique
Cyanex 272

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

Figure (I.7) : Acides organophosphorés oxygénés.

La différence d'extraction entre les acides organophosphorés est due à plusieurs facteurs [27] :

- La densité de charge du groupement P(O)O. 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. Plus l'extractant est acide, mieux il extrait l'ion métallique. Ainsi, puisque l'acidité et la solubilité en phase aqueuse de ces trois acides évoluent dans le sens : PIA 8 < PC 88A < D2EHPA, le D2EHPA sera l'extractant le plus efficace.

I.2.3.1 L'acide di- 2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA)

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

Son utilisation, comme agent extractant, présente plusieurs avantages :

- Stabilité thermique (inférieur à 50 °C).
- Faible solubilité dans la phase aqueuse.
- Bonne cinétique d'extraction.
- 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 de diluant ou d'agents synergiques.

- Comme diluant, on cite : le kérosène, qui est très utilisé en pratique industrielle. Cependant, des diluants tels que le toluène, le benzène, l'heptane, l'octane et chloroforme sont aussi utilisés.
- Comme agent synergique, on cite : le TBP (tri-butyl phosphate), TOPO (l'oxyde tri-n-octyl phosphine), l'isodécane, le 2-éthyl hexanol et le p.nonylphénol [28-29].

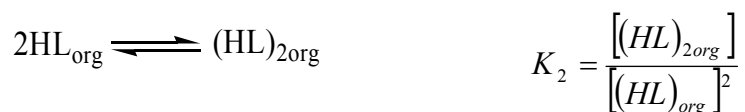
I.2.4 Bibliographies sur l'extraction des métaux par D2EHPA

Nous nous sommes ensuite intéressés dans cette partie sur l'extraction du cuivre(II) et tous les métaux de transition qui lui sont plus ou moins proches par le D2EHPA.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des systèmes simples d'extraction, c'est-à-dire à des systèmes ne faisant intervenir que le D2EHPA seul. Puis dans un second temps, nous avons voulu mettre à profit les phénomènes de synergisme qui ont lieu lorsqu'un second extractant est ajouté au mélange.

L'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA) existe sous forme dimère dans la plupart des diluants de faibles polarités, qui ne forment pas avec cet acide des liaisons hydrogènes forts [30].

Dans la phase organique, le D2EHPA se dimérise selon la réaction suivante :



Les valeurs des constantes de dimérisation K_2 du D2EHPA dans différents diluants et dans différents milieux aqueuse tirées de la bibliographie sont résumées dans le tableau (I.2).

Tableau (I.2) : Valeurs des constantes de dimérisation du D2EHPA

Phase aqueuse	t °C	Diluent	Log (K_2) M ⁻¹	Ref.
0.1 M (Na ⁺ , H ⁺) ClO ₄ ⁻	20	n-octane	4.47	[31-33]
		n-hexane	4.53	
		isooctane	4.59	
		chloroforme	4.32	
	25	toluène	5.10	
		n-dodecane	4.43	
0.1 M (Na ⁺ , H ⁺) Cl ⁻	30	kérosène	4.53	[34]
0.1 M (Na ⁺ , H ⁺) NO ₃ ⁻	25	heptane	4.5	[35-36]
0.5 M (Na ⁺ , H ⁺) SO ₄ ⁻²	25	kérosène	4.42	[37]
1 M (Na ⁺ , H ⁺) SO ₄ ⁻²	20	n- hexane	4.5	[38]
0.05 M (Na ⁺ , H ⁺) SO ₄ ⁻²	25	chloroforme	2.76	[39]
		dichloro éthane	3.91	
		benzène	3.94	
		cyclohexane	4.61	
		toluène	4.47	
		n-octane	5.29	
		CCl ₄	4.47	
		MIBK	1	

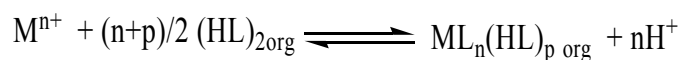
On remarque que les valeurs des constantes de dimérisation dépendent de la nature du diluant et du milieu aqueux utilisé. Les valeurs des logarithmes des constantes de dimérisation augmentent dans les solvants non polaires.

L'échange ionique est le mode principale d'action du D2EHPA au cours de l'extraction. 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.

Le mécanisme d'extraction par le D2EHPA et la nature des complexes métalliques formés, dépendent de plusieurs facteurs [40] :

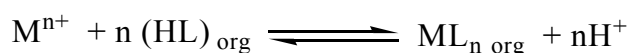
- La concentration des cations métalliques.
- La nature des solvants organiques.
- L'acidité de la phase aqueuse.
- Type de cations extraits.

Quand le D2EHPA est dilué dans un solvant non polaire et quand l'extraction est effectué à partir d'une solution aqueuse d'acidité inférieure à 1N et pour le rapport molaire complexe métalliques extrait / extractant inférieure à 0.001, le mécanisme d'extraction d'un nombre des cations (exemple : Ni, Cu, Zn, Co, Cd, In, Mn...) est décrit par la réaction suivant [35,41] :



où HL = D2EHPA et M^{n+} représente le cation métallique extrait de charge n.

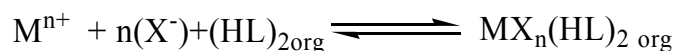
Dans le cas des solvants polaires, le D2EHPA existe, en prédominance, sous forme monomérique et le mécanisme d'extraction suggéré est décrit par la réaction suivante pour les cations Ni, Cu, Zn, Co, Cd, In, Mn [42] :



La forme monomérique du D2EHPA est beaucoup moins active que la forme dimérique dans l'extraction des ions métalliques.

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 tri-n-butylphosphate (TBP). Ce mécanisme implique, souvent l'extraction des anions en même

temps que les cations métalliques. Des complexes du types $\text{MX}_z(\text{HL})_2$ (X^- = anions, tel que Cl^-) sont formés conformément au schéma réactionnel de solvation [42] :

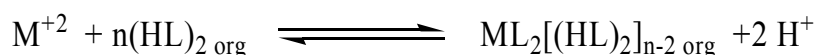


J.S. Preston [28] a étudié l'extraction du nickel(II) et du cobalt(II) en milieu nitrate ($1\text{M NH}_4\text{NO}_3$) par les trois acides organophosphorés (D2EHPA, PC88A et PIA-8) dans le xylène.

Il a constaté qu'une augmentation de la température de 20°C à 50°C a permis d'extraire le cobalt(II) pour des faibles valeurs de pH, l'extraction suit l'ordre $\text{PIA-8} > \text{D2EHPA} > \text{PC88A}$. Par contre, pour le nickel (II), l'effet de température n'est pas significatif.

Il a aussi observé que la séparation de Co – Ni augmente avec la température et augmente dans l'ordre D2EHPA (0.78 unité de pH) $<$ PC88A (1.49) $<$ PIA-8 à une température égale à 50°C .

L'extraction du cobalt et du nickel par ces extractants s'effectue selon les réactions générales suivantes :

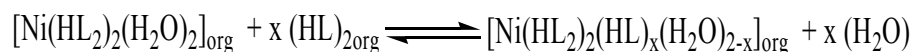


Le complexe du cobalt extrait est sous la forme tétraédrique et de stoechiométrie $\text{Co}(\text{HL}_2)_2$ ($n=2$), par contre dans le cas du nickel, l'auteur a montré que suivant la concentration de l'extractant, trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II) :

- 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 la réaction :



Avec $x = 0, 1, 2$.

Le complexe de nickel extrait dans tous les cas a une géométrie octaédrique.

L'extraction du zinc(II), cuivre(II), cobalt(II), cadmium(II) et nickel(II) dans des milieux aqueux différents, 1 M (Na, H)NO₃ et 1 M (Na, H)Cl par le D2EHPA dans le dodecane a été réalisée par R.Grimm et Z. Kolarik [41]. Les stoechiométries des espèces extraits sont : ZnL₂HL, ZnL₂2HL, CuL₂2HL, CoL₂2HL, CdL₂3HL et NiL₂4HL dans les deux milieux aqueux. Les géométries des complexes organométalliques extraits pour le Cu, Co et le Ni sont, plan carré, tétraédrique et octaédrique respectivement dans les diluant inerte (dodecane, cyclohexane, tétrachlorure de carbone et le benzène) [43]. 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-ethylhexyl phosphorique est le suivant [40]:

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

M.Kunzmann et Z.Kolarik [44] ont étudié l'effet des diluants non polaire (dodecane, decalin ou heptane) dans l'extraction du Zn(II) par D2EHPA. A faible concentration de zinc (~10⁻⁶ M) le complexe extrait ZnL₂.2HL dans les milieux perchlorate et sulfate. L'extraction du Zn (II) est peu influencée par la variation de la force ionique et de la température.

Pour des concentrations élevées du Zn(II) (0.058 M) dans la phase aqueuse, des mélanges des complexes polynucléaires zinc/sodium D2EHPA sont formées dans la phase organique.

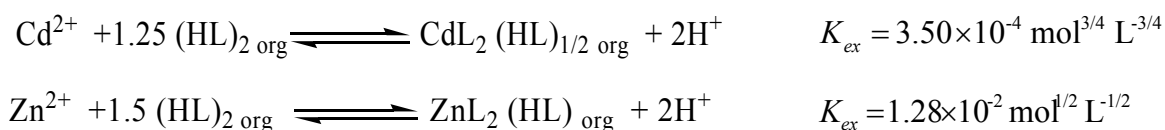
H.J.Bart et coll. [45] ont montré que le coefficient de stoechiométrie n de la réaction entre le zinc(II) et le D2EHPA dépend par la nature du diluant, l'équilibre de l'extraction du zinc(II) par le D2EHPA est donné par:



- n = 2 pour n-dodecane, benzène et chloroforme.
- n = 1.5 pour n-hexane, n-heptane, n-octane et aussi pour le kérosène [37].

A. Mellah et ses collaborateurs rapportent l'extraction du Cd (II) ([Cd] = 0.45 × 10⁻² mol/L) et Zn(II) ([Zn] = 0.05 × 10⁻² mol/L) par le D2EHPA ([D2EHPA] =

0.1 -0.5 mol/l) dans le kérosène à partir de 5.5 mol/L d'acide phosphorique [46]. L'extraction du cadmium et du zinc par D2EHPA s'effectue selon les réactions ci-dessous :



L'extraction et la séparation de l'indium(III) et du galium(III) en milieu chlorure par les acides organophosphorés tels que le D2EHPA, PIA-8 et EHPNA a été réalisée par S.Nishihama et coll. [47]. Ils ont montré que le D2EHPA est l'extractant le plus convenable vis-à-vis de la séparation du galium et de l'indium, ainsi que l'indium est le mieux extrait que le galium. Pour les deux métaux, le complexe organométallique extrait dans la phase organique est de la forme $\text{ML}_3(\text{HL})$.

L'extraction et la séparation du Ga(III) et In(III) en milieu sulfurique par D2EHPA a été aussi étudiée. Dans ce système des complexes de sulfate ont été observés [48].

L'étude de la cinétique de l'extraction du Fe(III), Zr(IV), Ti(IV) et Mn(II) dans le milieu chlorure par le D2EHPA dans le kérosène a été réalisée par R.K. Biswas [49-52].

L'extraction du Zn(II) et du Cu(II) en milieu perchlorate par le D2EHPA et par l'acide 2-ethylhexyl phosphorique mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A) en toluène a été étudiée par R. K. Singh [53]. Les espèces extraites sont du types $\text{ZnR}_2(\text{HR})_2$ et $\text{CuR}_2(\text{HR})_2$ pour les deux réactifs.

I.Komasawa et coll. [35] ont aussi étudié l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et du nickel(II) en milieu nitrate par le D2EHPA dans différents diluants n-heptane, benzène et toluène. Les compositions des complexes organométalliques extraites dans la phase organique sont, $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$, $\text{CoL}_2(\text{HL})_2$ et $\text{NiL}_2(\text{HL})_2$ et les constantes d'extraction K_{ex} sont résumées dans le tableau (I.3) .

Ils ont aussi constaté que, aucun effet sur l'extraction des métaux est observé lors d'un ajout de la solution $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa} < 0.3 \text{ mol/dm}^3$ dans la phase aqueuse, sauf une petite augmentation de la constante d'extraction pour chaque système métal-diluant.

Tableau (I.3) : Constantes d'extraction du cuivre, cobalt et du nickel
d'après Komasa et coll. [35].

Métal	Phase aqueuse	Extractant	Diluant	K_{ex}
Cu	0.5 mol/dm ³ (Na, H)NO ₃	D2EHPA	heptane	8.91 10 ⁻⁴
			toluène ou benzène	6.02 10 ⁻⁵
Co			heptane	4.0.10 ⁻⁵
			toluène ou benzène	4.5 10 ⁻⁶
Ni			heptane	4.5 10 ⁻⁸ *
			toluène ou benzène	1.5 10 ⁻⁹ *

* : Unité dm³ . mol⁻¹

Cependant, Komasa et Otake [33] ont montré aussi que le taux d'extraction est contrôlé par la réaction chimique interfaciale de l'extraction du Cu(II), Co(II), et Ni(II) dans le milieu nitrate. Les auteurs proposent un mécanisme réactionnel pour les trois métaux représenté par le schéma suivant :

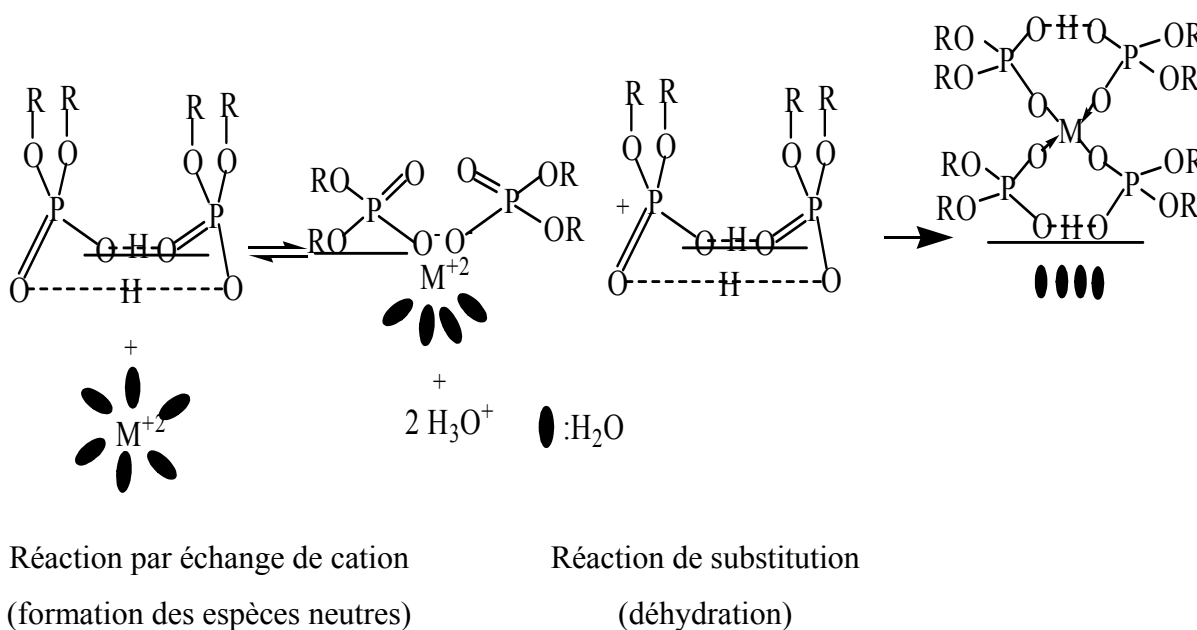
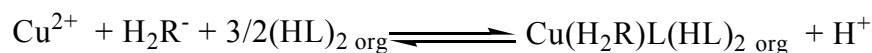


Figure (I.8) : Mécanisme de réaction.

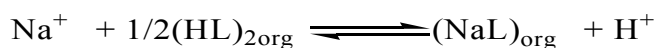
I. Van de Voorde et coll. [54] ont étudié l'extraction des métaux de transition (Cu, Co et Ni) en solution chlorure par LIX860-I, D2EHPA et Cyanex301 dans le n-hexane et dans le 1-decanol.

Pour le cuivre(II) le complexe extrait est de la forme CuL_2 , les stoechiométries ont été étudiées par la méthode de Job (appelé la méthode de la variation continue). L'influence de l'addition de l'acétate dans la phase aqueuse a été aussi étudiée pour l'extraction du cuivre(II), nickel(II), cobalt(II), magnésium(II), fer(II) et fer(III). En particulier pour Cu(II), une petite augmentation au pourcentage d'extraction a été observée en présence de l'acétate de sodium (0.25 M). L'influence des ions acétate sur la formation du complexe extrait dans le n-hexane a été réalisée par la spectroscopie infrarouge et UV-visible. Les spectres obtenus ont montré que les ions acétate ne participent pas à la formation du complexe extrait mais agit seulement comme un solvant. Le complexe de Cu(II) a une coordination plan carré dans le n-hexane et tétraédrique dans le 1-decanol [55].

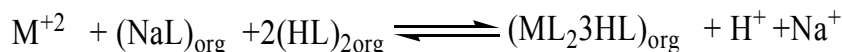
En 2001 R.S. Juant a étudié influence des agents complexant comme le EDTA, l'acide nitrilotriacétique et l'acide citrique sur l'extraction de Cu(II) à partir de 0.5 mol/dm^3 $(\text{Na,H})\text{SO}_4$ par le D2EHPA ($0.01\text{-}0.5 \text{ mol/dm}^3$) dans le kérosène dans la gamme du pH = 1.8-4.1. L'efficacité de l'extraction de Cu(II) diminue avec l'addition du EDTA et l'acide nitrilotriacétique, et cela en raison de l'interaction des complexes de Cu(II)-D2EHPA avec ces agents complexants. Un effet inverse est observé avec l'acide citrique, la coextraction d'ion citrate dans la phase organique explique l'augmentation de l'efficacité d'extraction avec l'augmentation de la concentration de l'acide citrique [56]. L'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA en présence de l'acide citrique s'effectue suivant l'équilibre :



Cependant, la forme acide des composés phosphorés n'est pas la seule forme susceptible d'extraire des ions métalliques de la première série de transition. Ainsi, N.B. Deĭ et coll. [57-58] ont quant à eux, utilisé le sel de sodium du D2EHPA afin d'extraire le Co(II), Ni(II), Mn(II) et Zn(II) du milieu sulfate. L'extractant (D2EHPA) a été converti (60%) en sel sodium par l'addition de l'hydroxyde de sodium. La réaction de neutralisation peut être écrite comme suit :



La forme neutre de l'extractant existe sous forme monomère, tandis que la forme l'acide est susceptible de former des dimères. Les deux formes participent à l'extraction selon le mécanisme d'extraction décrit suivant l'équilibre ci-dessous [59] :



M = Co et Ni

T. Wang et coll. [60] ont procédé en 2003 à l'extraction du cuivre(II) en milieu perchlorate par le D2EHPA dans différents diluants (n-dodecane, toluène et 1-octanol), les complexes extraits sont $CuL_2 2HL$ dans les diluants non polaire et CuL_2 dans le 1-octanol. Une étude spectroscopique infrarouge a montré q'une coextraction des molécules d'eau dans la phase organique dans le cas de 1-octanol à cause de la forte liaison hydrogène avec 1-octanol. Deux modes d'interactions Cu-ligand dans les diluant non polaires et polaires ont été proposés par les auteurs (figure (I.9).a et b) :



Figure (I.9) : Mode d'interaction Cu-ligand dans différents diluants [60].

L'influence du sel de fond sur l'extraction du cobalt (II) et le nickel (II) par le D2EHPA ont été étudiés. Plusieurs types d'anions en phase aqueuse ont été utilisés [28]. NH_4NO_3 et NH_4Cl donnent un $pH_{1/2}$ d'extraction meilleur que celui du $(NH_4)_2SO_4$. Ceci a été expliqué par la formation des complexes des métaux dans la phase aqueuse, qui sont représentés par les équilibres suivants :

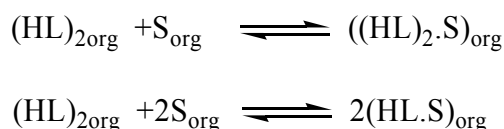


I.2.5 Bibliographies sur l'extraction des métaux par D2EHPA associé aux agents synergiques

J.S.Preston [28] a associé aux composés organophosphorés (D2EHPA, PC-88A, PIA-8) d'autre types d'extractants, tels que le TOPO et le tri-n-buthyl phosphate (TBP) le isodecanol, le nonylphenol, la EHO (l'oxime 2-ethylhexanal) et LIX 63, afin de créer un phénomène synergique pour l'extraction du nickel(II) et de cobalt(II) dans 1 M NH₄NO₃.

L'ajout du TOPO ou du TBP à coté du D2EHPA pour l'extraction du cobalt(II) est en faveur de l'antagonisme, qui est due à une interaction entre l'extractant et l'ajout synergique.

Les interactions entre l'agent synergique (S) et le D2EHPA (HL) sont présentées par les équilibres suivants :



L'antagonisme observé lors de l'utilisation du TOPO est très important que celui du TBP.

Dans le cas du nickel(II), L'écart du pH_{1/2} entre le D2EHPA seul et le D2EHPA associé avec le TBP ou le TOPO est de 0.04 et 0.01 respectivement, cela s'explique par une synergie faible qui est due à une faible interaction entre l'extractant et TBP ou le TOPO.

Lors de l'ajout des agent synergique contenant le groupement hydroxyle comme le nonylphenol et le isodecanol, il a été observé pour le cobalt une synergie nulle. Par contre dans le cas du nickel une synergie positive est obtenue (écart de 0.20 et 0.25 unité de pH pour le nonylphenol et l'isodecanol respectivement). L'augmentation de la concentration de l'agent synergique isodecanol augmente l'efficacité d'extraction des deux métaux.

Pour les systèmes D2EHPA/EHO et D2EHPA/LIX 63, l'effet synergique positive obtenue est due à une forte interaction entre l'agent synergique et le complexe extrait qui augmente l'efficacité d'extraction des deux métaux..

Pour le cas du cuivre(II), le même auteur a montré dans une autre étude pour le système D2EHPA (0.01-0.08 M)/ EHO (0.005-0.04 M) dans le xylène, qu'une synergie positive est obtenue. Le complexe extrait est Cu(HL₂)₂S₂ (S = EHO) et de géométrie tétraédrique [61].

M.A. Olazabal et coll. [62] ont étudié l'extraction du cuivre(II) en milieu nitrate (1 mole/dm³ de KNO₃) par le système synergique D2EHPA (HL = 0-0.1 mole/dm³) / LIX 54 (HR : 1,3-diphenylpropane-1,3-dione = 0 - 0.5 mole/dm³) dans le toluène. Ils ont constaté

que l'effet synergique maximale est obtenue à $C(\text{HL})/C(\text{HR}) = 2$, correspondant l'extraction maximale de cuivre et à la formation du complexe majoritaire $\text{CuRL}(\text{HL})_2$.

J.S.Preston et coll. [63] se sont aussi intéressés aux mélanges d'extractant comprenant un ester de pyridinecarboxylate (figure (I.10)) et l'acide organophosphoré D2EHPA.

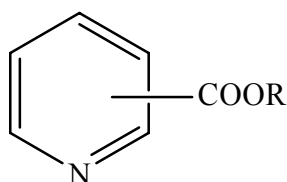


Figure (I.10) : Formule générale d'un ester de pyridinecarboxylate.

Ils ont pu constater qu'il existait une synergie lorsqu'ils additionnaient le 2-ethylhexyl 4-pyridinecarboxylate (0.20 mol.L^{-1}) au D2EHPA (0.20 mol.L^{-1}) dans le toluène à 20°C , pour l'extraction du nickel (0.20 mol.L^{-1}) dans une solution de nitrate de sodium (0.40 mol.L^{-1}). En effet, en présence de D2EHPA seul, le pH de demi-extraction est de 4.5, alors qu'avec le mélange on atteint la valeur de 2.4.

Dans ces conditions, le complexe extrait par le D2EHPA est un complexe de stoechiométrie : $\text{Ni}(\text{HL}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. La synergie obtenue lorsque l'ajout de l'ester de pyridinecarboxylate (HR), résulte du remplacement des molécules d'eau par le ligand donneur de type -N. Le complexe extrait a alors la stoechiométrie, $\text{Ni}(\text{HL}_2)_2\text{R}_2$. Au contraire, dans le cas du calcium, le ligand D2EHPA solvate entièrement le calcium pour donner le complexe $\text{Ca}(\text{HL}_2)_2(\text{HL})_2$, et l'ajout d'ester pyridinecarboxylate n'entraîne pas d'amélioration de l'extraction.

L'étude de l'extraction des métaux divalents (0.02 M) à partir de 0.25 M de $(\text{Na}, \text{H})\text{SO}_4$ par le mélange du isodecyl 3-pyridinecarboxylate et l'acide de di-2-ethylhexyl phosphorique de même concentration (0.35 M) dans le kérosène a donné l'ordre suivant : $\text{Cu} (\text{pH}_{1/2} = 1.26) > \text{Zn} (1.82) > \text{Ni} (1.95) > \text{Co} (2.08) > \text{Ca} (2.29) > \text{Mg} (3.20)$.

Le même ordre de sélectivité a été observé pour le mélange contenant le isodecyl 4-pyridinecarboxylate et l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique sauf que les positions du nickel et du zinc sont échangées :

$\text{Cu} (\text{pH}_{1/2} = 1.08) > \text{Ni} (1.64) > \text{Zn} (1.74) > \text{Co} (1.78) > \text{Ca} (2.20) > \text{Mg} (3.04)$.

L'association d'un composé organophosphoré (D2EHPA) et d'un acide carboxylique n'est pas très courante dans la littérature, à titre d'exemple, I.Yu. Fleitlikh et ses collaborateurs [64] ont étudié l'extraction de l'indium(III) à partir d'une solution sulfurique par l'acide de di-2-ethylhexyl phosphorique (HL) et l'acide octanoïque (HR) dans le dodecane. Un fort antagonisme a été observé durant l'extraction du In (III) due aux fortes interactions HL-HR, à cause de la formation des liaisons intermoléculaires. Le complexe extrait a la même stoechiométrie que par l'extraction de l'indium par D2EHPA seul ; $\text{In}(\text{HL}_2)_3$.

L'influence du co-extractant tri-n-butyl phosphate ($[\text{TBP}] = 3.676 \text{ mmole.L}^{-1}$), sur l'extraction du mélange équimolaire du cuivre(II) et nickel(II) par le D2EHPA (0.6 à 7.2 mmole.L^{-1}), dans le n-heptane a été étudiée [65]. L'effet synergique sur l'extraction sélective de Cu(II) a été observé avec un rapport $[\text{TBP}]/[\text{D2EHPA}] < 0.76$ due au caractère de solvation du TBP. A une valeur supérieure que 0.76, la sélectivité du Cu(II) diminue. Ceci s'explique par la réaction chimique entre le D2EHPA et le TBP, qui engendre une diminution de la concentration de la molécule libre de D2EHPA.

R. Grimm et coll. [41] ont aussi étudié l'effet de l'addition du TBP sur l'extraction de métaux divalents tels Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) et Cd(II) par le D2EHPA dans le dodecane. Ils ont montré que l'addition du TBP diminue le coefficient de distribution de tous les métaux, ce comportement a été expliqué par la diminution de l'activité thermodynamique de D2EHPA, qui est en faveur d'une l'interaction entre D2EHPA et TBP dans la phase organique.

L'étude de l'extraction synergique du zinc(II) par le D2EHPA associé avec le TBP pour différentes concentrations allant de $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ jusqu'à 0.5 M, dans le benzène a été étudiée par K.L.Nash et coll. [66]. Une synergie nulle pour les faibles concentrations en TBP est obtenue, par contre, pour les concentrations élevées l'effet antagonisme observé et lié à la structure du complexe Zn-D2EHPA.

I.Komazawa et coll. [29] ont aussi étudié l'effet de certains diluants alcools comme le 2-ethylhexyl alcool et l'isodécanol sur l'extraction du cobalt et du nickel dans le milieu nitrate par D2EHPA. Ils ont constaté que le diluant peut coordonner avec le complexe extrait dans le système Co(II)-D2EHPA, et remplace les molécules neutres d'extractant dans le complexe de nickel. La substitution des molécules d'eau par les molécules du diluant d'alcool a amélioré l'extraction de nickel, le même phénomène est observé dans le cas d'extraction de cobalt(II).

L'extraction du cadmium (II) par le mélange de l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (0.001 – 0.05 M) et l'oxyde tri - n-octyl phosphine TOPO (0 – 0.075 M) dans le tétradecane à partir du milieu chlorure (0.1 mole.dm^{-1} de NaCl) a été réalisée par I. Casas et coll.[67]. L'effet antagonisme a été aussi observé pour ce système, l'augmentation du rapport TOPO/D2EHPA augmente la quantité de l'espèce HL.TOPO dans la phase organique, qui diminue l'efficacité de l'extractant et donc l'extraction du cadmium. On note que l'interaction $(\text{HL})_2$.TOPO a été négligée par les auteurs dans ce travail.

Nous évoquons enfin comme dernière référence l'étude réalisé par R.S. Juant et Y.T. Chang [68-69] qui concerne l'influence de l'oxyde de tri-n-octyl phosphine, tri-n-butyl phosphate et le 2-ethyl-1-hexanol (EOH) sur l'extraction du zinc(II) par le D2EHPA dans le kérosène à partir de 0.5 M (Na, H)SO₄. Les résultats obtenus ont montré que l'effet antagoniste qui augmente avec l'augmentation de la concentration des agents synergiques. La réactivité de ces agents avec le D2EHPA dans les diluants aliphatiques a diminué dans le sens TOPO > EOH > TBP

CHAPITRE II

*Etude du comportement de l'acide
di-2-ethylhexyl phosphorique en phase
liquide – liquide*

Nous entreprenons dans ce chapitre, l'étude du comportement en phase liquide-liquide du D2EHPA afin d'élucider le caractère acido-basique dans un système à deux phases à savoir le chloroforme – eau $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$ et le 1-octanol -eau $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$. L'étude en question sera réalisée par pH-métrie.

Ces études s'avèrent primordiales et complémentaires dans le sens qu'elles nous permettront de mieux évaluer les forces d'acidité dans le système à deux phases.

Les titrages effectués dans un système à deux phases vont nous rapprocher de plus près des conditions opératoires de l'extraction liquide-liquide réalisées dans le prochain chapitre.

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

L'acide di-2-ethylhexyl phosphorique, D2EHPA a été employé pour la première fois en 1949. Il a trouvé, depuis lors une vaste application dans le domaine de l'industrie nucléaire (extraction d'uranium en association avec l'oxyde tri-n-octyl phosphine, TOPO). Beaucoup de processus sur l'échelle industrielle utilise le D2EHPA pour extraire l'uranium, terres rares, zinc, vanadium, béryllium et le molybdène et dans la séparation du cobalt et du nickel.

II.1.1 Propriétés physiques

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 (II.1) :

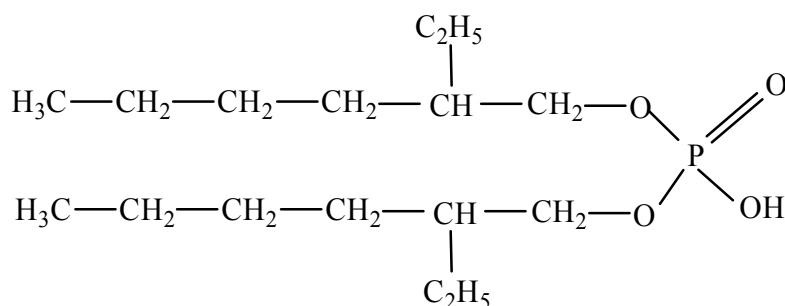


Figure (II.1) : Formule semi-développée du D2EHPA.

L'acide di-2-ethylhexyl phosphorique est un liquide visqueux, transparent et incolore, d'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont présentées dans le tableau (II.1) [27, 70].

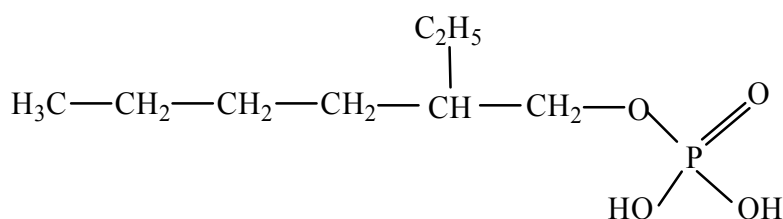
Tableau (II.1) : Propriétés physico-chimiques du D2EHPA

Composition	C (59.60%), H (10.94%), O (19.85%) P (9.61%)
Poids moléculaire	322,42
Indice de réfraction n^{20}	1,442
Densité d_4^{20} (g.cm ⁻³)	0,976-0,977
Point d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
pKa (Ka : constante d'acidité)*	2.75
Viscosité Pa.s (20°C)	5,6
Volume Molaire (cm ³)	327.7 ± 3.0
Tension de surface (dyne.cm ⁻¹)	34.0 ± 3.0
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas) à 20°C	0.01
Solubilité de l'eau dans D2EHPA (% mas) à 20°C	2.4

* dans l'eau [60].

Il est important de noter que, malgré un point d'ébullition de 155°C, le D2EHPA se dégrade pour des températures supérieures à 50°C. Par ailleurs, le D2EHPA est connue comme produit dangereux car il cause de très graves brûlures de la peau et des muqueuses. Il est, par contre, très peu corrosif pour la plupart des métaux.

Le D2EHPA commercial peut contenir des traces de M2EHPA (acide mono-2-ethylhexyl phosphorique, figure (II.2)) ainsi que du 2-ethyl hexanol. Les autres impuretés liées même si elles sont susceptibles de gêner l'extraction d'un ion métallique en se combinant au D2EHPA [71], sont en quantité très faible et peuvent être négligées.

**Figure (II.2) :** Formule semi-developpée du M2EHPA.

II.1.2 Purification du D2EHPA

Nous présentons ici deux méthodes de purification du D2EHPA : une première, basée sur une séparation liquide-liquide et une seconde, faisant intervenir une précipitation sélective.

a. Séparation par extraction liquide-liquide

La première méthode de purification consiste à séparer sélectivement le M2EHPA du D2EHPA grâce à une extraction liquide-liquide. Cette technique de purification s'appuie sur la différence de solubilité du D2EHPA et de ses impuretés vis-à-vis de différents diluants.

Acharya et coll. [70] ont montré que le M2EHPA était plus soluble dans des diluants polaires que le D2EHPA. Ils ont ainsi montré que le coefficient de distribution du M2EHPA dans un diluant polaire augmente avec la diminution du constant diélectrique de celui-ci, alors que celui du D2EHPA augmente avec l'augmentation de la constante diélectrique. Une séparation optimale est alors obtenue pour une différence de constantes diélectriques la plus importante possible entre les deux diluants. Pour un diluant polaire donné, le coefficient de distribution du D2EHPA augmente avec les solvants non polaires dans le sens :

Kérosène > hexane > cyclohexane > benzène > toluène > tétrachlorure de carbone > diéthyl éther > chloroforme.

Pour le M2EHPA dans un solvant apolaire donné, le coefficient de distribution est augmenté dans le sens : glycol éthylène >> éthanol >> eau.

b. Séparation par précipitation sélective

Cette méthode est la plus courante, elle consiste à saturer le D2EHPA avec un métal, tel que le baryum(II) [70] ou le cuivre(II) [72].

La méthode de purification la plus couramment utilisée, est celle de la saturation avec le Cu(II). Après salification du D2EHPA par Cu(II), le complexe cuivrique est précipité par ajout lent d'acétone à la phase organique (diéthyl éther). Le produit pur est obtenu grâce à un lavage à l'eau, suivi d'une régénération par un acide concentré puis par élimination des traces d'eau par évaporation à basse pression et de température.

II.1.3 Comportement du D2EHPA dans les solvants

Le D2EHPA est une substance très soluble dans les solvants organiques. Ses molécules se lient entre elles par des liaisons hydrogènes et forment des polymères dans le degré dépend de la polarité du liquide [42-73]. Ainsi, dans les solvants non polaires, le D2EHPA est généralement présent sous forme d'un dimère ayant la structure suivante :

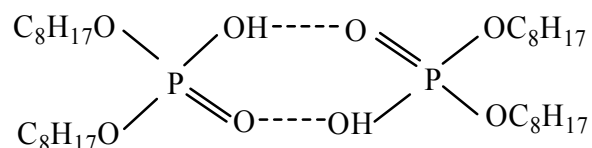


Figure (II.3) : Structure dimérique du D2EHPA [42].

---- : liaison hydrogène

Le degré de polymérisation peut devenir plus important dans certains milieux de nature polaire très faible, tel le n-octane, il augmente aussi avec la concentration du D2EHPA et la diminution de la température.

Dans les solvants polaires, tels que les alcools ou les acides organique, 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 peu soluble dans les solutions aqueuses. Il se comporte comme un surfactant. 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 molécules d'eau ne forme pas de liaisons hydrogènes avec les protons d'autres molécules d'acides comme c'est indiqué par le schéma [12]:

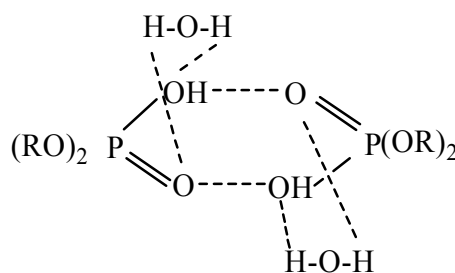


Figure (II.4) : Interactions du D2EHPA avec H₂O.

L'eau se comporte ainsi comme un acide vis-à-vis du D2EHPA. 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 avec le pH de la solution aqueuse. Les acides se lient généralement par liaisons hydrogène, soit directement aux molécules d'eau liées déjà au D2EHPA pour les concentrations d'acide approximativement de 6M ou directement aux molécules du D2EHPA pour les concentrations supérieures à 8M.

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 croît avec la température [12].

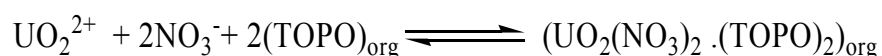
II.2. CARACTERISTIQUES DE L'OXYDE TRI-N-OCTYL PHOSPHINE (TOPO)

L'utilisation de l'oxyde tri-n-octyl phosphine TOPO à l'échelle industrielle a pris de l'ampleur à partir du début des années 1970 où le laboratoire ORNL (Oak Ridge National Laboratory) a développé un important procédé de récupération de l'uranium à partir de l'acide phosphorique en utilisant le mélange D2EHPA-TOPO.

Le pouvoir complexant du TOPO dû au groupement phosphoryle P=O qui, par le mécanisme de solvatation, fixe divers métaux suivant la réaction [74] :



A titre d'exemple, l'extraction de nitrate d'uranyle (UO₂(NO₃)₂) par TOPO se déroule suivant la réaction :



II.2.1 Propriétés physico-chimiques

L'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO) est un composé organophosphoré de formule chimique $(C_8H_{17})_3P=O$. C'est un composé solide à la température ambiante, il se présente sous forme d'une poudre blanchâtre.

Le TOPO est très peu soluble dans l'eau, il est par contre soluble dans la plupart des solvants organiques, tels que le cyclohexane, le toluène, le chloroforme et les alcools, cela grâce aux longues chaînes hydrocarbonées constituant sa molécule. Sa solubilité dans les solvants organiques varie en fonction de la température.

Quelques propriétés physiques du TOPO sont résumées dans le tableau ci-dessous [12]:

Tableau (II.2) : Propriétés physico-chimiques du TOPO

Propriétés	Valeur		
Masse molaire (g/mole)	386		
Température de fusion	50-52		
Température d'ébullition	200		
<u>TOPO dans le cyclohexane :</u>	<u>S (g/l)</u>	<u>ρ (g/ml)</u>	
6.5 °C	81.42	0.771	
11 °C	164.9	0.791	
25 °C	356.1	0.806	
35 °C	360.8	0.798	
<u>Mélange TOPO-D2EHPA :</u>	<u>I (mg KOH/g)</u>	<u>d_4^{20}</u>	<u>n^{20}</u>
R= 12.5/85.5	152.23	0.964	1.446
23/77	134	0.952	1.449
27/73	127	0.949	1.45
35/65	113.1	0.935	1.451
40/60	104.4	0.930	1.453
Point de congélation	<-3 (même pour tous les mélanges TOPO-D2EHPA)		

S: solubilité de TOPO dans le cyclohexane.

ρ : masse volumique de la solution du TOPO dans le cyclohexane.

R: rapport massique TOPO/D2EHPA dans les mélanges TOPO/D2EHPA.

I: indice d'acidité.

d_4^{20} : densité.

n^{20} : indice de réfraction.

Le TOPO est un puissant agent complexant de métaux lourds, comme les actinides et terres rares, grâce au groupement phosphoryle P=O, le mécanisme d'extraction du TOPO est la solvatation.

Le TOPO est un agent extractant stable, à la température ambiante, dans les milieux habituels d'extraction même pour des temps de contact prolongés. Il est aussi très résistant à l'oxydation et il est utilisé même à l'échelle industrielle pour la récupération de l'uranium à partir des solutions d'acide phosphorique. Il est également utilisé dans la chromatographie en phase liquide pour la séparation des aromatiques et les acides carboxyliques et dans la fabrication des électrodes à film d'or modifié par un film de TOPO et en fluométrie, sous forme de complexe Ga(III)-DDAB-TOPO (DDAB: 2,2'-di-hydroxy-4,4'-diméthyl-azo-benzène).

II.2.2 Méthode de Purification

L'oxyde tri-n-octylphosphine commercial ou de synthèse peut contenir diverses impuretés. L'une des méthodes de séparation du TOPO, est la recristallisation qui peut s'effectuer dans l'éther à une température -15°C . Le produit, sous forme de cristaux nageant dans une solution jaunâtre, est alors séparé par filtration puis séché pour enfin l'obtenir sous forme d'une poudre blanchâtre. Le TOPO peut être séparé aussi par chromatographie sur colonne de silice, par élution de ce produit à l'aide des solvants organiques peu polaires, comme l'acétate d'éthyle ou le mélange hexane-acétone avec un rapport volumique de 7/3 [12].

II.3. CONSTANTES D'EQUILIBRE

L'équilibre global pendant la distribution du D2EHPA entre les deux phases organique et aqueuse implique la dimérisation dans les deux phases, la distribution de tous les deux formes monomérique et dimérique du D2EHPA et la dissociation acide dans la phase aqueuse [2].

Pour des petites concentrations du D2EHPA ($10^{-6} - 10^{-1}$ M) dans la phase organique, seulement le D2EHPA monomérique est capable de distribuer dans la phase aqueuse [37].

Les équilibres de distribution, de dimérisation et d'acidité sont décrits comme suit:



$$K_d = \frac{[(\text{HL})_{\text{org}}]}{[\text{HL}]}$$



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



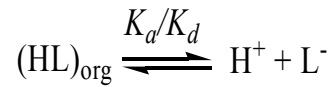
$$K_a = \frac{[\text{L}^-][\text{H}^+]}{[\text{HL}]}$$

K_d : la constante de distribution de HL d'une phase à l'autre.

K_2 : la constante de dimérisation de HL dans la phase organique.

K_a : la constante de dissociation de l'acide dans la phase aqueuse.

On suppose que la forme monomérique existe dans la phase aqueuse, on peut écrire:



$$\frac{K_a}{K_d} = \frac{[L^-][H^+]}{[(HL)_{org}]}$$

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

Le traitement des résultats peut se faire [14]:

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

Soit:

- V : le volume total de la phase aqueuse.
- X : le volume de soude ajouté.
- V_{org} : le volume de la phase organique.

On peut écrire :

$$[L^-] = \frac{X [OH^-]}{V}$$

$$[(HL)_{org}] = [(HL)_{0\ org}] - [L^-] \frac{V}{V_{org}}$$

Le coefficient de distribution de l'extractant est donné par la relation suivante:

$$d = \frac{[(HL)_{org}]}{[L^-]}$$

a. méthode graphique

On a :

$$K_a = K_d \frac{[L^-][H^+]}{[(HL)_{org}]}$$

L'expression du coefficient de distribution devient:

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

d'où:

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

On détermine facilement la valeur de $\text{Log } \frac{K_d}{K_a}$ à partir de tracer la variation de $\text{Log } d$ en fonction du pH.

b. méthode directe

Si $d=1$ $pH = pK_A = \text{Log } \frac{K_d}{K_a}$, c'est-à-dire $[(HL)_{org}] = [L^-]$

On détermine le volume de soude qui remplit cette condition et la valeur de $\text{Log } \frac{K_d}{K_a}$ 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:

$$[(HL)_{org}] = [L^-] \Rightarrow \frac{X[OH^-]}{V} = [(HL)_{0\text{org}}] - \frac{X[OH^-]}{V_{org}}$$

Cette égalité conduit à l'équation:

$$X^2[OH^-] + ([OH^-](V_e + V_i + V_{org}) - [(HL)_{0\text{org}}])X - [(HL)_{0\text{org}}]V_{org}(V_i - V_e) = 0$$

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

II.4. PARTIE EXPERIMENTALE

II.4.1 Produits

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

L'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO) fournit par Fluka de pureté 97%, et aussi utilisé sans purification.

Les diluants organiques chloroforme et 1-octanol sont pré-équilibré avec solution aqueuse ne contenant pas le métal.

II.4.2 Technique et appareillage

Les titrages pH-métriques sont effectués à l'aide d'un pH-mètre de type NAHITA 903 avec une électrode de verre combinée.

II.4.3 Mode opératoire

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 0.01 M dans un diluant organique, le tout est sous agitation magnétique à la température 25°C. Le mélange est ensuite titré par une solution aqueuse de soude (0.1 M) de force ionique unitaire.

Le même mode opératoire est adopté lors du titrage en présence du TOPO, ce dernier étant présent en phase organique à différentes concentrations (0.0025- 0.1 M).

II.5. RESULTATS ET DISCUSSION

II.5.1 Etude du comportement du D2EHPA dans un système à deux phases

Les courbes de titrage $\text{pH} = f(V_{\text{OH}^-})$ (figures (II.5)) représentent pour les deux systèmes chloroforme – eau (Na_2SO_4) et 1-octanol – eau (Na_2SO_4) une vague d'acidité bien distincte correspondant à la neutralisation du D2EHPA par la soude.

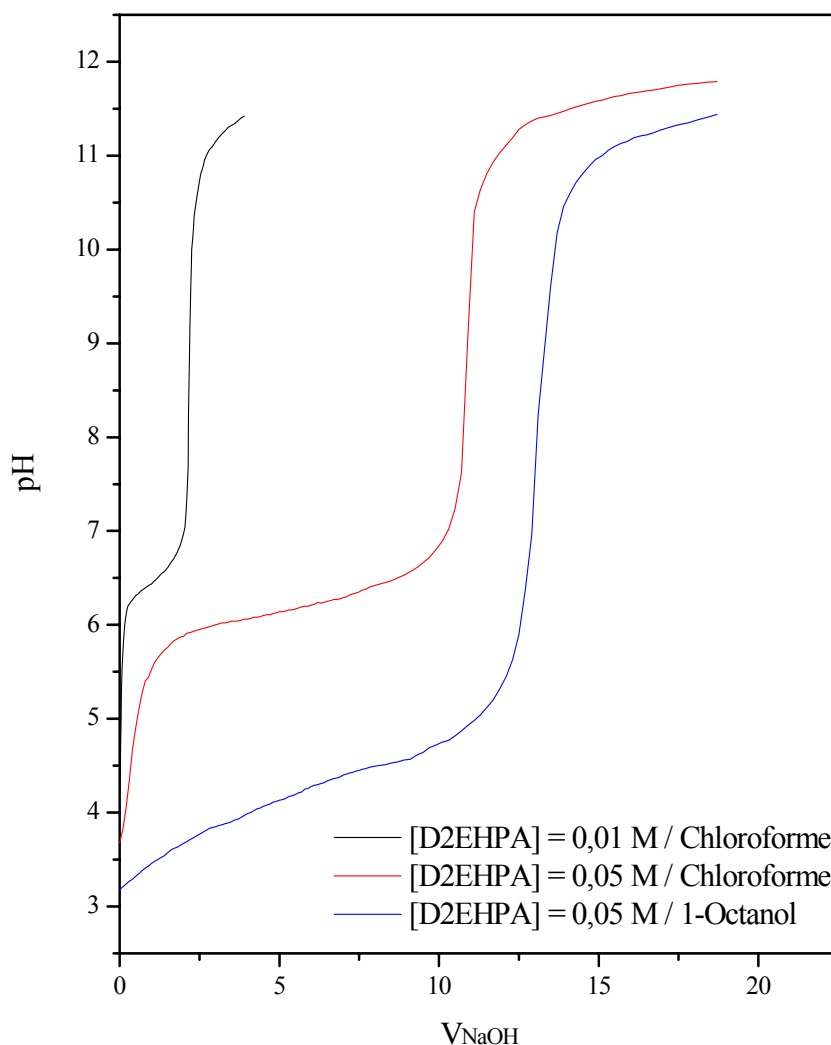


Figure (II.5) : Titrage acido-basique du D2EHPA dans le système à deux phases.

Les valeurs de $pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$ calculées par la méthode direct (titrage) sont résumées dans le tableau (II.3).

Tableau (II.3) : Valeurs de pK_A dans les systèmes:

Chloroforme – eau $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$ (force ionique $I = 1$)

1-octanol – eau $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$

D2EHPA 0.05 M	$pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$	$pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$
Chloroforme	6.16 ± 0.05	6.10 [34]
1-octanol	4.32 ± 0.05	----

La valeur de pK_A dans le système chloroforme – eau(Na_2SO_4) calculée dans ce travail est compatible avec celle déterminée antérieurement [34].

Un écart entre les valeurs de pK_A égal à 1.84 est observé lorsqu' on passe du chloroforme à 1-octanol, cet écart est probablement due à la différence de polarité des diluants (chloroforme $\epsilon = 4.8$) et (1-octanol $\epsilon = 10.34$).

On remarque sur la figure (II.5), que la neutralisation est plus rapide dans le cas du système chloroforme – eau (Na_2SO_4), lorsque la concentration du D2EHPA est de 0.01M.

La vague d'acidité correspondant à la neutralisation du D2EHPA dans le 1-octanol s'éloigne de celle correspondant à la neutralisation du D2EHPA dans le chloroforme (figure (II.5)).

En tenant compte du phénomène de dimérisation, le 1-octanol qui un solvant polaire favorise la forme monomérique du D2EHPA, ceci est confirmé par le calcul du volume d'équivalence $V_e = 12.9 \text{ ml}$ (figure (II.5)).

Pour le chloroforme qui est un solvant moins polaire que le 1-octanol, les deux formes monomérique et dimérique 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 ($V_e = 10.9 \text{ ml}$), une concentration de 0.04 M a été neutralisée et le 1/5 de la concentration initiale restante de l'extractant est sous forme dimérique

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

En présence d'un solvant polaire comme 1-octanol, 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 le chloroforme.

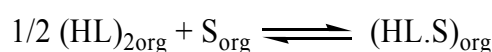
II.5.2 Etude du comportement du mélange D2EHPA – TOPO dans un système à deux phases

L'interaction entre le di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA= HL) et un extractant organophosphoré neutre (TOPO = S) dans le n-octane a été étudiée par H.T.Baker [75].

La caractérisation du mélange D2EHPA-TOPO dans l'octane a été réalisée par la spectroscopie infrarouge. Il a montré l'existence de deux complexes dans la phase organique selon le type d'interaction entre l'extractant et l'agent synergique:

- Une interaction peut se produire par la formation d'une liaison hydrogène entre P-OH de D2EHPA en forme monomérique et l'oxygène de phosphoryle (P=O) de TOPO, c'est-à-dire la formation du complexe HL.S (figure II.6a).
- Une interaction entre le dimère $(HL)_2$ et le TOPO, produite par la rupture d'une seule liaison hydrogène dans le dimère (figure II.6b)).

Les interactions réagissent selon les équilibres suivants:



avec R : $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2-$

R' : $C_8H_{17}-$

Figure (II.6) : Structure des complexes D2EHPA-TOPO [75].

Nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement du mélange D2EHPA-TOPO dans le chloroforme en utilisant la méthode analytique de titrage acido-basique, selon le même mode opératoire présenté auparavant.

Les courbes de titrage $\text{pH} = f(V_{\text{OH}^-})$ obtenues pour diverses concentrations en TOPO sont représentées sur la figure (II.7).

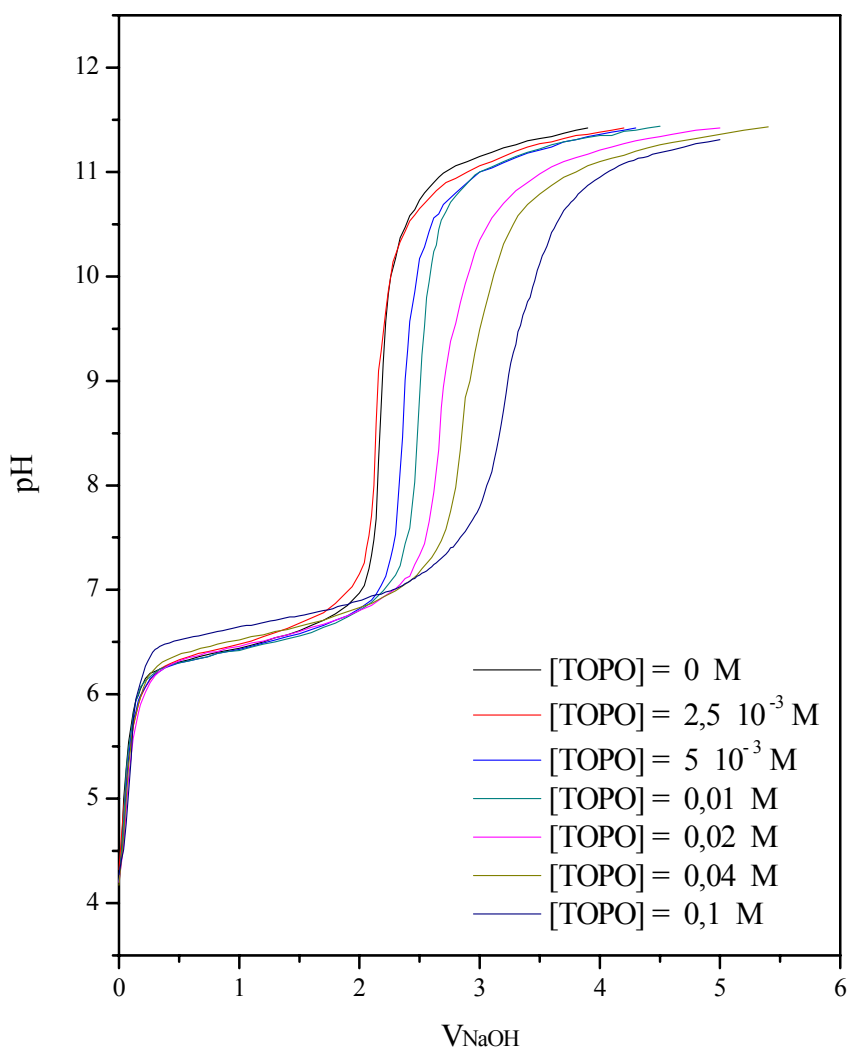


Figure (II.7) : Titrage acido-basique du mélange D2EHPA (0.01M)-TOPO dans un système à deux phases : chloroforme - eau(Na₂SO₄).

Les valeurs de pK_A qui caractérisent le mélange D2EHPA-TOPO sont résumées dans le tableau (II.4).

Tableau (II.4) : Valeurs de pK_A de D2EHPA-TOPO dans le système:chloroforme – eau $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$ (force ionique $I = 1$) $[\text{D2EHPA}] = 0.01 \text{ M}$

	[TOPO] = 0, 0.0025; 0.005; 0.01 M	[TOPO] = 0.02 M	[TOPO] = 0.04 M	[TOPO] = 0.1 M
$pK_A = \text{Log} \frac{K_d}{K_a}$	6.5 ± 0.05	6.55 ± 0.05	6.62 ± 0.05	6.67 ± 0.05

Les valeurs de pK_A pour les concentrations très faibles en TOPO (0.0025 – 0.005 M) comparées à celui de D2EHPA seule s'avèrent identiques.

Pour des concentrations en TOPO plus élevées à partir de 0.04 M, les écarts entre les valeurs de pK_A deviennent plus importantes ($\Delta pK_A \cong 0.17$).

Cet écart s'explique par la présence d'une interaction entre le D2EHPA et le TOPO qui augmentent les valeurs de pK_A pour les concentrations élevées de ce dernier. Ceci est en faveur d'une déprotonation faible du D2EHPA en présence du TOPO dans le chloroforme. La nature de l'interaction entre l'extractant et l'agent synergique est donc du type soluté-soluté au lieu de soluté-solvant.

Les courbes de titrage correspondant aux faibles concentrations en TOPO (0.0025-0.005 M) s'avèrent identiques à celle du D2EHPA seul (figure (II.7)). Par contre, pour les concentrations en TOPO 0.04 M et 0.1M, un écart sur les courbes de titrage est observé.

On remarque que la vague d'acidité correspondant à la neutralisation du mélange équimolaire D2EHPA 0.01 M et du TOPO 0.01 M s'éloigne de la vague d'acidité qui correspond à la neutralisation du D2EHPA seul. Cet écart vers les volumes supérieurs s'explique par le déplacement de l'équilibre en faveur de la forme monomérique. Cette dernière a été confirmée par le calcul du volume d'équivalence qui est égale à $V_e = 2.5 \text{ mL}$ (figure (II.7)).

Contrairement à ce qu'il a été déjà évoqué par H.T.Baker [75] pour le même système et dans le n-octane, nous pensons que seule la forme monomérique du D2EHPA en présence du TOPO 0.01 M est existante.

CHAPITRE III

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

L'ensemble des résultats acquis à travers les études préalablement réalisées sur l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (études concernant leur comportement acido-basique ainsi que leur mode de distribution dans le système à deux phase et par la même, l'établissement de leurs constantes d'acidité pK_A) nous ont permis de mettre en exergue leurs propriétés extractantes vis-à-vis des ions métalliques.

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

L'étude de l'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA a été réalisée en faisant varier le pH, la concentration de l'extractant, la force ionique ainsi que l'effet de l'agent synergique l'oxyde tri-n-octyl phosphine dans la phase organique.

III.1. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.1 Produits et solutions

La solution de cuivre(II) a été préparée à partir de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) (Fluka) et de 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.1.2 Procédure analytique de l'extraction

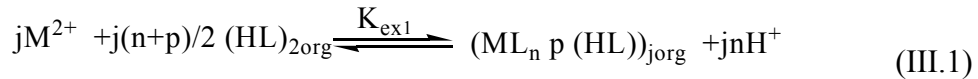
Dans une cellule de verre thermorégulée à 25°C, 25 ml d'une solution aqueuse contenant le cuivre de concentration 1.57×10^{-3} M (100 ppm) a agité avec du solvants organique. L'agitation des phases est assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante à la température constante. La variation du pH de la phase aqueuse se fait par ajout de soude 0.1 M 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 NAHITA 903, qui a été normalisé en utilisant des solutions tampon de pH 4 et 7. Le dosage de cuivre dans la phase aqueuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre visible (PYE, unicam, SP6-36 Philips). 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.

III.2. RESULTATS ET DISCUSSION

II.3.2 Extraction du cuivre(II) par le D2EHPA

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 et les alcanes) est décrite par l'équilibre suivant:

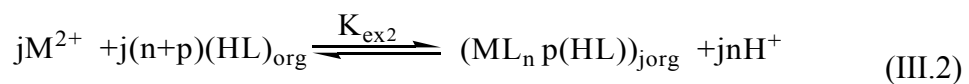


On considère que l'équilibre de dimérisation de l'extractant est dominant. La constante d'équilibre d'extraction K_{ex1} a pour expression :

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

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

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



Où

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

Le coefficient de distribution du métal est défini :

$$D = \frac{C_{Morg}}{C_M}$$

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 [76-77].

Les équilibres d'extraction (III.1) et (III.2) deviennent donc, pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA:

- Dans le chloroforme :



de constante d'extraction:

$$K_{\text{ex1}} = \frac{[\text{CuL}_n \text{p}(\text{HL})_{\text{org}}] [\text{H}^+]^n}{[\text{Cu}^{+2}] [(\text{HL})_{2\text{org}}]^{(n+p)/2}}$$

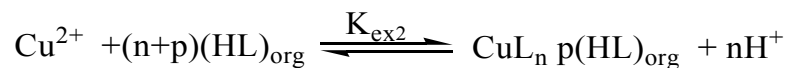
le coefficient de distribution du métal est:

$$D = \frac{[\text{CuL}_n \text{p}(\text{HL})_{\text{org}}]}{[\text{Cu}^{+2}]}$$

d'où l'on tire :

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

- Dans le 1-octanol :



$$K_{\text{ex2}} = \frac{[\text{CuL}_n \text{p}(\text{HL})_{\text{org}}] [\text{H}^+]^n}{[\text{Cu}^{+2}] [(\text{HL})_{\text{org}}]^{(n+p)}}$$

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

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

Pour déterminer les coefficients stoechiométriques du complexe organométallique extrait dans la phase organique, nous avons 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.

III.2.1.1 Effet du pH

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

On constate que lorsque la concentration augmente, l'extraction du cuivre(II) 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.

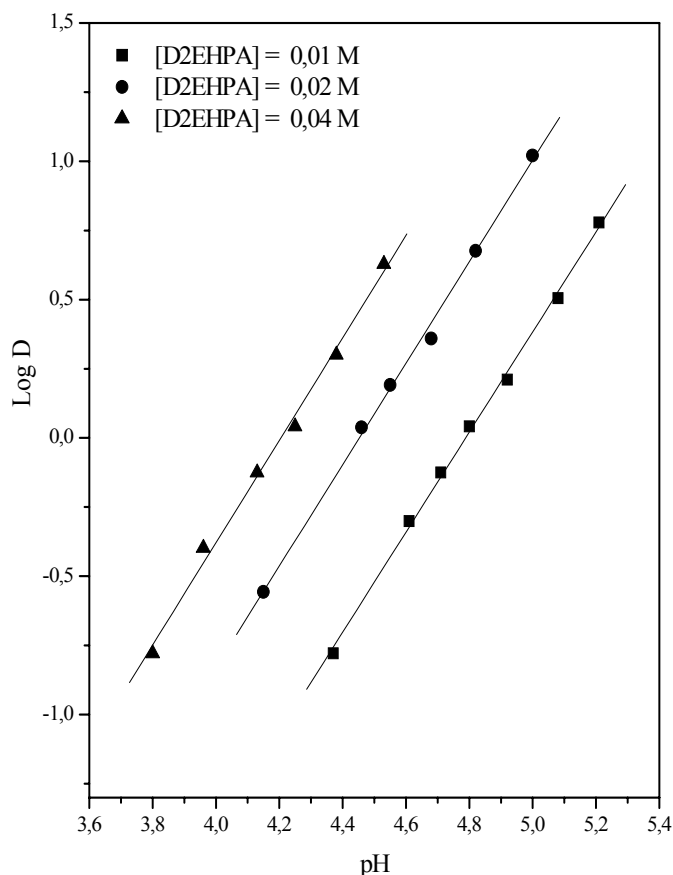


Figure (III.1) : Influence du pH sur le coefficient de distribution.

Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme.

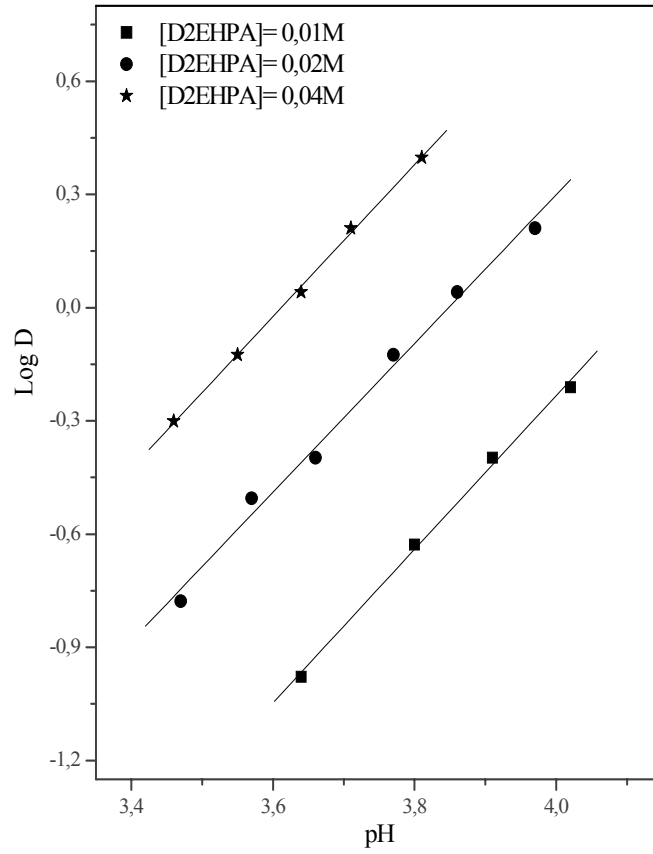


Figure (III.2) : Influence du pH sur le coefficient de distribution.
Phase organique : D2EHPA dans 1-octanol.

III.2.1.2 Effet de la concentration du D2EHPA

Afin de déterminer le nombre de molécules du D2EHPA qui participent à l'extraction du cuivre(II) dans le chloroforme et dans le 1-octanol, nous avons fait une étude de Log D en fonction de Log [(HL)_{2 org}] et de Log [(HL)_{org}] à pH constant.

Dans les figures (III.3) et (III.4) on représente, respectivement, les courbes de variation de Log D = f(Log [(HL)_{2 org}]) et Log D = f(Log [(HL)_{org}]) dans le chloroforme et dans le 1-octanol, 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 :

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

C_{HL} : concentration initial du D2EHPA

Dans le 1-octanol, le D2EHPA existe sous forme monomérique. La concentration monomérique du D2EHPA est:

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

La figure (III.3) représente la variation de Log D = f(Log [(HL)_{2org}]) à pH = 4.2, 4.4 et 4.6 pour l'extraction du cuivre(II) 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 CuL₂2HL.

Le même type de complexe a été déjà observé lors de l'étude de l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par le D2EHPA dans le toluène [35-60].

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:

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

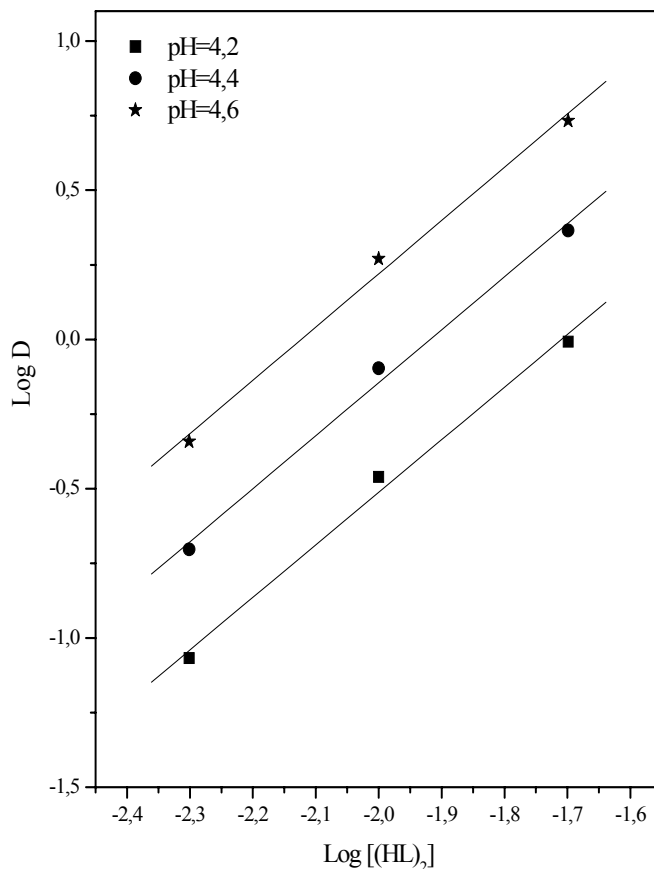
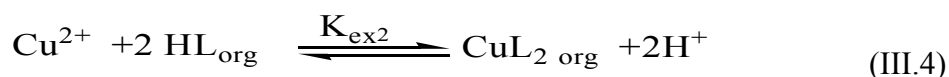


Figure (III.3) : Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D à pH constant. Phase organique : D2EHPA dans le chloroforme.

La figure (III.4) représente la variation de $\text{Log } D = f(\text{Log } [(HL)_{\text{org}}])$ à $\text{pH} = 3.7, 3.8$ et 3.9 pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA dans le 1-octanol. Les courbes obtenues sont des droites de pente proche à 2, donc la valeur de $p = 0$. Ceci indique que l'espèce extraite dans le cas de 1-octanol est CuL_2 , et aucune molécule libre du D2EHPA participe à la coordination du complexe extrait. Ce résultat a été évoqué par T.Wang [60], dans le cas de l'extraction du cuivre(II) à partir de milieu perchlorate ($0.1 \text{ M (Na, H) ClO}_4$) par le D2EHPA dans le 1-octanol.

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:

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

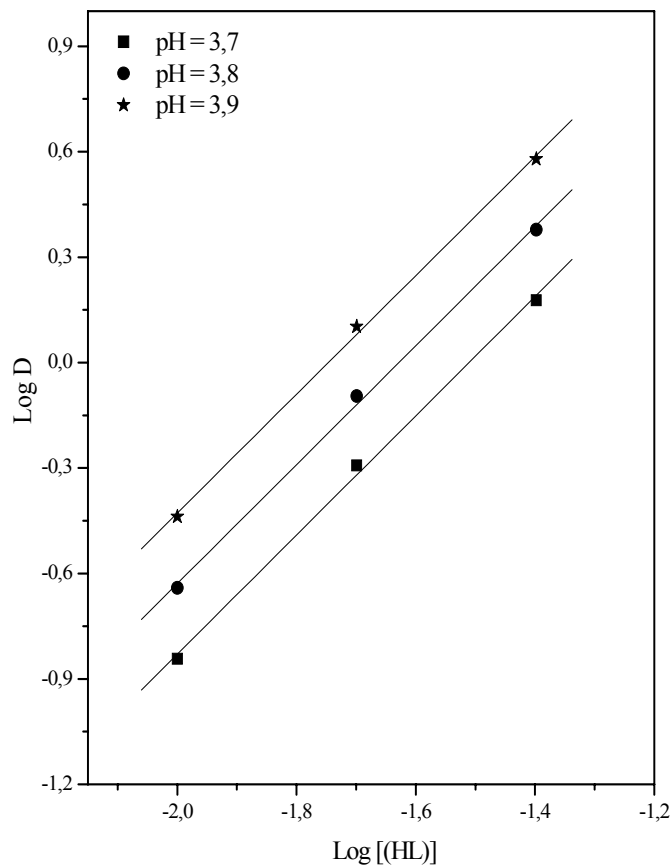


Figure (III.4) : Influence de la concentration de D2EHPA sur le coefficient de distribution D à pH constant. Phase organique : D2EHPA dans le 1-octanol.

III.2.1.3 Effet du diluant

Nous avons choisi dans ce travail le chloroforme et le 1-octanol comme diluants pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA, car le D2EHPA existe sous formes différentes dans les deux diluants. La figure (III.5) représente le coefficient de distribution (D) en fonction du pH de l'extraction du cuivre(II) dans les deux diluants.

On remarque que l'extraction du cuivre(II) dans le cas du 1-octanol est meilleure que celle du chloroforme.

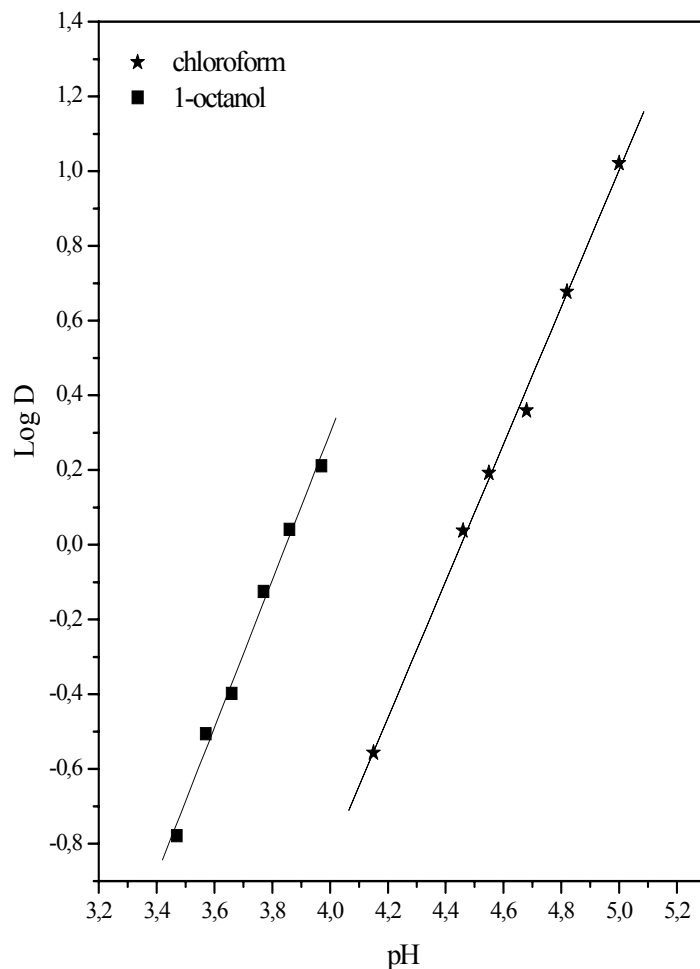


Figure (III.5) : Effet du pH sur l'extraction de cuivre(II) par D2EHPA dans différents solvants; [D2EHPA] = 0.02 M; force ionique = 1.

Dans le tableau (III.1), on résume les valeurs des logarithmes des constantes d'extraction ($\text{Log}K_{\text{ex}}$)

Tableau (III.1) : Valeurs des constantes d'extraction ($\text{Log} K_{\text{ex}}$) pour l'extraction du cuivre(II) par D2EHPA à 25°C.

Phase aqueuse	Diluant	Log K_{ex}	Source
0.33 M Na_2SO_4	chloroforme	-5.41 ± 0.2	Ce travail
	1-octanol	-4.84 ± 0.1	
0.5M (Na, H) NO_3	toluène ou benzène	-4.22	[35]
0.1M (Na, H) ClO_4 T = 28°C	toluène	-3.82	[60]
	1-octanol	-3.78	

La différence entre les valeurs de $\text{Log } K_{\text{ex}}$ dans ce travail est celle déterminée antérieurement est due à la complexité du milieu sulfate [78-79].

On remarque que la valeur de $\text{Log } K_{\text{ex}2} = -4.84 \pm 0.1$ dans le cas du 1-octanol est supérieure à celle du chloroforme $\text{Log } K_{\text{ex}1} = -5.41 \pm 0.2$, ce dernier qui à constante diélectrique $\epsilon = 4.89$ et moment dipolaire $\mu = 1.15$ Debye (respectivement $\epsilon = 10.34$ et $\mu = 1.76$ Debye) est moins favorable à l'extraction du cuivre(II).

Un autre fait pouvant limiter l'extr

action du cuivre(II) est l'existence des interactions entre les molécules des D2EHPA qui favorisent la formation des dimères dans la phase organique, ces dernières diminuent l'activité thermodynamique de l'extractant.

L'exaltation de l'extraction du cuivre(II) observée (figure (III.5)) lors de l'utilisation de 1-octanol comme diluant est probablement due à la participation des molécules de ce dernier en position axiales dans la sphère de coordination de l'atome centrale du Cu^{+2} .

Le cuivre(II), avec une configuration électronique d^9 , généralement forme des complexes octaédriques déformés ou plans carrés [77]. L'extraction de cuivre(II) dans les diluants inertes, a montré à l'aide d'une étude spectroscopique et magnétique que le complexe Cu-D2EHPA a pour configuration plan carré dans le n-hexane [77]. La même géométrie a été évoquée par Grimm et Kolarik [43] dans le dodecane, le CCl_4 , le toluène, le benzène et le cyclohexane. Par contre dans les diluants polaires tels que le 2-ethyl hexanol, les auteurs proposent [43], une coordination axiale de la molécule 2-ethyl hexanol au centre de l'ion Cu^{+2} . Une coordination axiale des ligands additionnels au Cu^{+2} de coordination plan carré augmente l'énergie de l'orbitale d_z^2 , mais aucun changement significatif de l'énergie des autres orbitales. Donc une transformation de la configuration approximativement plane carrée dans les solvants inertes vers une configuration tétragonale dans les diluants chimiquement actif tels que le 2-éthyl hexanol, le 1-decanol et le 1-octanol [55].

III.2.1.4 Effet de la force ionique

Il est connu dans la littérature que la concentration des anions constituant le milieu aqueux exerce un effet important sur l'extraction des ions métalliques. Comme cette concentration est liée à la force ionique (I) du milieu aqueux par la relation :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

Une étude de cette dernière s'impose afin d'évaluer son influence et donc celle de la concentration des ions sulfate dans la phase aqueuse sur l'extraction des métaux par le D2EHPA.

La figure (III.6) représente les variations de $\text{Log } D = f(\text{pH})$ obtenues lors de l'extraction à 25°C du cuivre(II), contenant dans les milieux aqueux sulfate de force ionique différents 0.1, 1 et 1.5 M par D2EHPA dans le chloroforme.

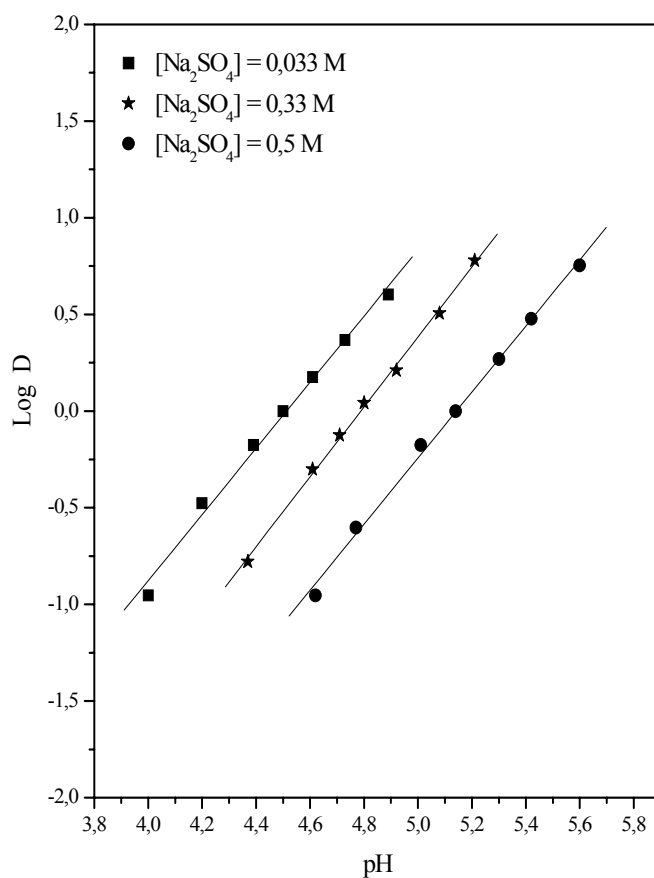
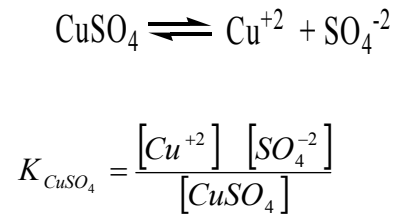


Figure (III.6) : Effet de la force ionique sur l'extraction de cuivre(II) par D2EHPA dans le chloroforme; $[\text{D2EHPA}] = 0.01 \text{ M}$.

L'analyse de ces courbes, montre que l'extraction du cuivre(II) dépend de la force ionique de phase aqueuse. L'extraction du métal augmente lorsque la force ionique varie de 1.5 à 0.1. Cela est due à une forte interaction entre le cuivre(II) et les ions sulfate. Le sulfate de cuivre n'est donc pas complètement dissocié.

L'équilibre de dissociation change avec la force ionique et avec la concentration des ions sulfate selon l'équilibre:



La valeur de constante de dissociation égale à $K_{\text{CuSO}_4} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, a été calculée par Whewell et coll. [80].

En présence d'une grande quantité d'électrolyte ($[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1 \text{ mol/dm}^3$), de force ionique $I = 3 \text{ mol/dm}^3$, la dissociation du sulfate de cuivre dans l'eau est presque négligeable [21].

III.2.2 Extraction du cuivre (II) par le mélange du D2EHPA et le TOPO

Dans les systèmes d'extraction des métaux, l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO) est parfois ajouté comme un agent synergique afin d'éviter la formation de la troisième phase ou pour empêcher l'émulsion [12]. Dans une association avec le D2EHPA, le TOPO a un effet synergique positif sur l'extraction de l'ion UO_2^{+2} , et les métaux de terres rares [81].

Par contre un effet antagonisme sur l'extraction du cadmium(II) et du zinc(II) par le mélange D2EHPA-TOPO a été évoqué dans la littérature [67-68].

Dans ce travail, nous avons utilisé le mélange synergique D2EHPA et le TOPO, afin d'examiner son influence sur l'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate et dans le chloroforme.

La variation des coefficients de distribution Log D en fonction de pH, obtenues lors des extractions de cuivre(II) en milieu sulfate ($I = 1 \text{ M}$) par les mélanges de D2EHPA 0.01 M et TOPO (2.510^{-3} - 0.4 M) dans le chloroforme sont représentées sur la figure (III.7).

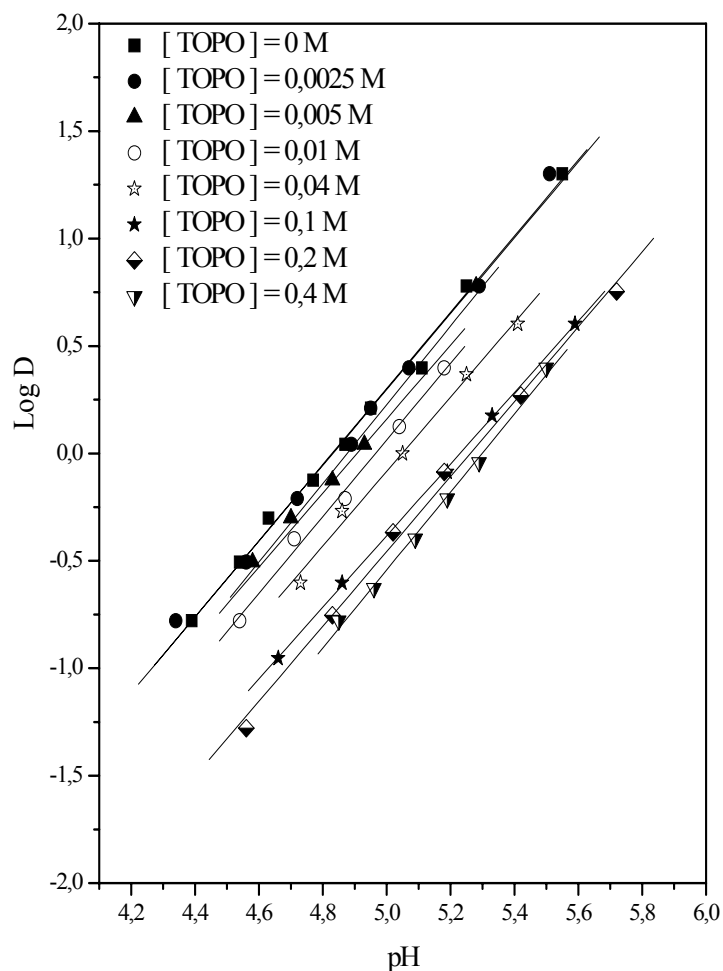


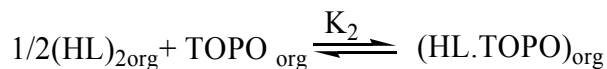
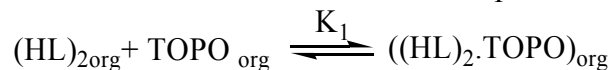
Figure (III.7) : Extraction du cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par des mélanges $[D2EHPA] = 0.01 \text{ M} + [TOPO]$ dans le chloroforme à 25°C.

Toutes les courbes sont des droites de pente voisine de 2, ce qui explique que deux protons sont échangés entre l'extractant D2EHPA et le cuivre(II).

On remarque que lorsque la concentration du TOPO augmente les courbes d'extraction se déplacent vers les pH supérieurs, ce qui explique que l'antagonisme augmente avec la concentration en TOPO dans la phase organique.

A partir de la concentration de 0.01 M de ce dernier, l'antagonisme devient plus important. Ce phénomène est probablement dû au déplacement de l'équilibre de l'interaction entre l'extractant D2EHPA et l'agent synergique TOPO en faveur de la formation du complexe D2EHPA-TOPO. La nature de l'interaction et la structure du complexe formé dépendent de la forme monomérique ou dimérique de l'extractant, ceci est déjà évoqué dans le chapitre précédent (figure (II.6))

L'interaction entre le D2EHPA et le TOPO est décrite par les équilibres suivants :



Les constantes K_1 et K_2 sont respectivement 100 M^{-1} et $25 \text{ M}^{-1/2}$ dans le n-octane [75], et sont 100 M^{-1} et $30 \text{ M}^{-1/2}$ dans le kérosène [82].

Afin de confirmer les résultats obtenus lors de l'étude synergique par le mélange de D2EHPA 0.01M et TOPO $2.5 \cdot 10^{-3}$ - 0.4 M, nous avons effectué des extractions avec le même mélange synergique pour une concentration plus élevée de D2EHPA égale à 0.1 M.

Sur la figure (III.8), on représente les variations de Log D en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II) par le mélange de D2EHPA 0.1 M et du TOPO 0.04 - 0.4 M.

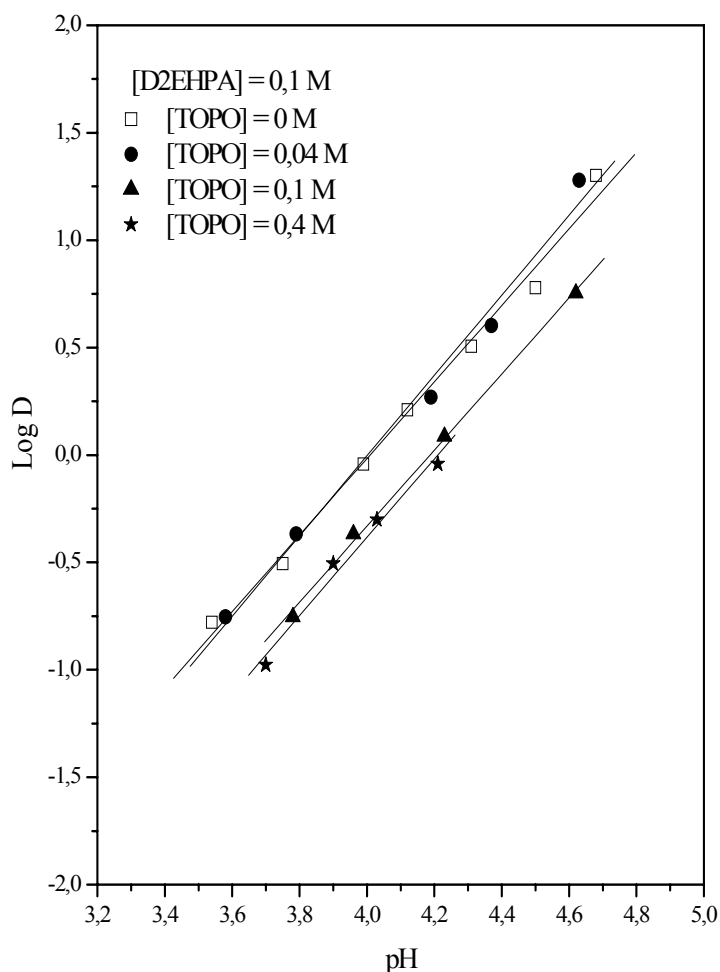


Figure (III.8) : Extraction du cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par des mélanges $[\text{D2EHPA}] = 0.1 \text{ M} + [\text{TOPO}]$ dans le chloroforme à 25°C .

On remarque que le même effet antagoniste est obtenu lorsque la concentration de l'extractant est dix fois supérieure à celle de la concentration précédente.

L'étude de l'extraction de Log D en fonction du pH lors de l'extraction du cuivre(II) par le mélange synergique a été réalisée à concentration constante du TOPO 0.01 M (figure (III.9)). On constate que, quelque soit la concentration du D2EHPA, l'effet antagoniste est obtenu.

Lorsque la concentration de l'extractant augmente les écarts, entre les courbes d'extraction en présence et en absence du TOPO deviennent plus faibles, c'est-à-dire que l'effet antagonisme pour les concentrations élevées du D2EHPA est négligeable.

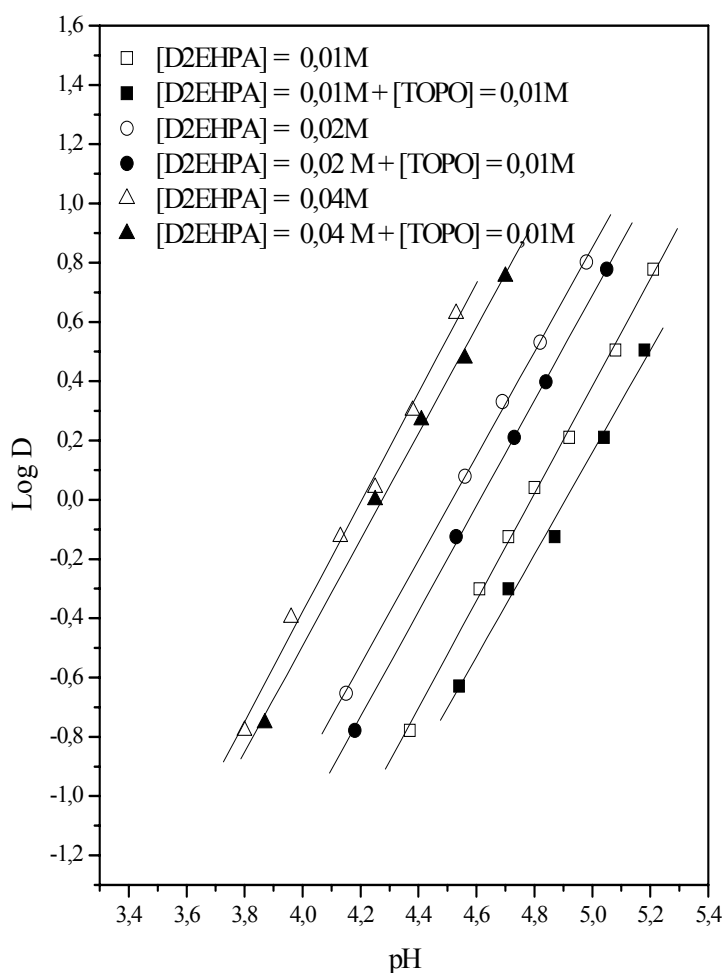


Figure (III.9) : Extraction du cuivre(II) par mélange (D2EHPA-TOPO) dans le chloroforme.

Pour le système 1-octanol-eau(Na_2SO_4), l'étude de la variation de Log D en fonction du pH par le mélange du D2EHPA et le TOPO a montré que l'effet antagoniste est obtenu et augmente avec la concentration de l'agent synergique (figure (III.10)).

Contrairement à ce qu'il a été évoqué dans le dans le système chloroforme-eau (Na_2SO_4) en présence du TOPO (pente de 2), le système 1-octanol- eau(Na_2SO_4) présente une droite dont la pente est voisine de l'unité (figure (III.11)).

La diminution de cette pente d'une unité, s'explique qu'il y a un seul proton échangé entre l'extractant et le cation métallique. C'est-à-dire que la présence du TOPO dans le système 1-octanol-eau(Na_2SO_4) change les coefficients stoechiométriques de l'équilibre d'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA (équilibre III.4).

Ce phénomène est dû à la complexité des interactions entre l'extractant et l'agent synergique en présence du 1-octanol d'une part et le complexe extrait Cu-D2EHPA et le 1-octanol en présence du TOPO d'autre part.

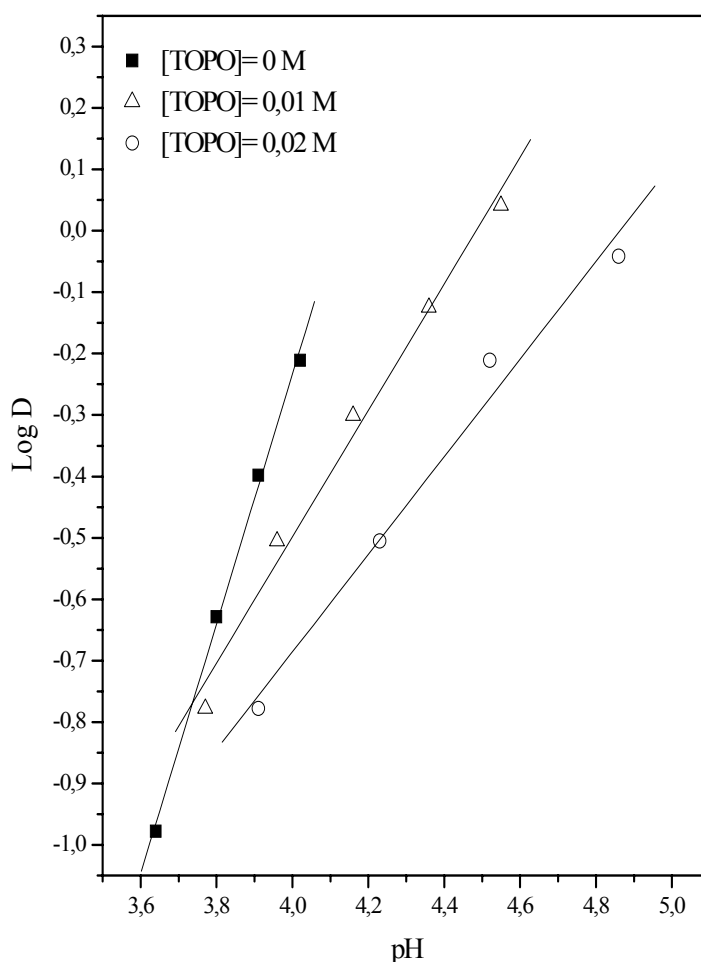


Figure (III.10) : Extraction du cuivre(II), milieu sulfate 0.33 M, par des mélanges $[\text{D2EHPA}] = 0.01 \text{ M} + [\text{TOPO}]$ dans le 1-octanol à 25°C.

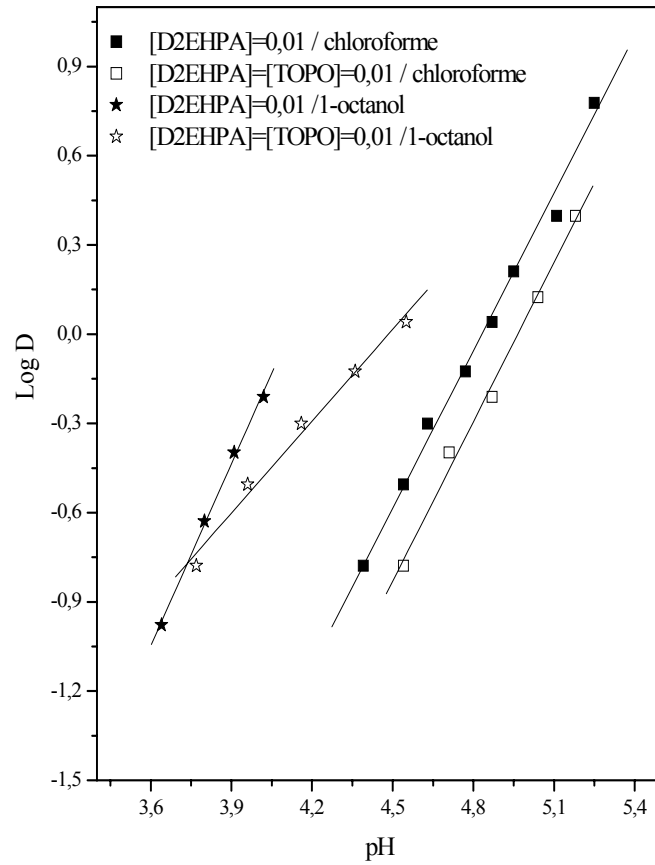


Figure (III.11) : Extraction du cuivre(II) par le mélange (D2EHPA-TOPO) dans le chloroforme et dans le 1-octanol

Conclusion générale et perspectives

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'extraction synergique du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA) et l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO).

L'étude du comportement acido-basique du D2EHPA dans les systèmes chloroforme – eau(Na₂SO₄) et 1-octanol – eau(Na₂SO₄) a montré que la valeur de pK_A chloroforme est supérieure à pK_A 1-octanol.

L'étude du comportement du mélange (D2EHPA-TOPO) dans le système chloroforme – eau(Na₂SO₄) a montré que la valeur de pK_A dépend de la concentration de l'agent synergique. Une interaction entre le D2EHPA et le TOPO a été mise en évidence.

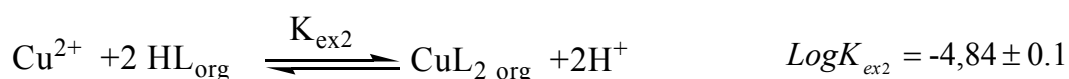
L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique seul a été étudiée en fonction des paramètres suivants:

- Concentration en D2EHPA: l'efficacité de l'extraction augmente avec la concentration du D2EHPA.
- Nature du diluant: l'extraction du cuivre(II) varie selon l'ordre 1-octanol > chloroforme.
- Force ionique du milieu aqueux: l'extraction du cuivre(II) augmente lorsque la concentration des ions sulfate diminue.

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

Les complexes organométalliques extraits dans la phase organique sont du type CuL₂2HL et CuL₂ dans le chloroforme et dans le 1-octanol respectivement.

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



L'étude de l'extraction du cuivre(II) par le mélange synergique de l'acide di-2-ethylhexyl phosphorique (D2EHPA) et l'oxyde tri-n-octyl phosphine (TOPO) dans le chloroforme a montré que l'effet antagoniste augmente avec la concentration du TOPO dans la phase organique.

La présence du TOPO dans le système 1-octanol – eau(Na_2SO_4) change les coefficients stoechiométriques de l'équilibre d'extraction du cuivre(II) par le D2EHPA.

Les résultats obtenus permettent par ailleurs de dégager des perspectives nouvelles visant l'amélioration de pouvoir extractif du D2EHPA en présence du TOPO.

Le mélange synergique (D2EHPA-TOPO) utilisé pour l'extraction du cuivre(II) pourrait faire l'objet d'un travail ultérieur plus approfondi visant l'amélioration de pouvoir extractif synergique et cela par l'optimisation de certains paramètres tels la nature de la phase organique ou l'association d'autres agent synergique à coté de D2EHPA.

Références bibliographiques

-
- [1] D. Dyrssen, Acta Chem. Scand, 11, 1771, **1957**.
- [2] D. Dyrssen, L.D. Hay, Acta. Chem. Scand, 14, 1091, **1960**.
- [3] 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**.
- [4] C. Potrenaud, Analyse et caractérisation. Ed Technique de l'ingénieur, Vol P2, 1425-2, 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, 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), 1029-1049, **2000**.
- [11] N. Irving, D.N. Edincton, J. Inorg. Nucl. Chem, 15, 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 35-55, **2004**.
- [13] D. Barkat, Z. Derriche, A. Tayeb, Turk. J. Chem (TUBITAK), 25, 381-389, **2001**.
- [14] D. Barkat, Thèse Doctorat d'état, U.S.T.M.B, Oran, Algérie, **2001**.
- [15] D. Barkat, Z. Derriche, A. Tayeb, J. Soc. Tunisie, 4, 100-106, **1998**.
- [16] D. Barkat, M. Kameche, Physics and Chemistry of Liquids, 45(3), 289-293, **2007**.
- [17] Y. Boukraa, D. Barkat, T. Benabdellah, A. Tayeb, M. Kameche, Physics and Chemistry of Liquids, 44(6), 693-700, **2006**.
- [18] K. Torkestani, O. Blinova, J. Arichi, G.J. Goetz-Grandmont, J.P. Brunette, Solvent Extraction and Ion Exchange, 14(6), 1037-1056, **1996**.
- [19] K. Inoue, Y. Baba, T. Oka, M. Takagi, K. Dohtsu, Solvent Extraction and Ion Exchange, 4(2), 237-254, **1986**.
- [20] C. Parija, B.R. Reddy, S. Bhaskara, Hydrometallurgy, 49, 255-261, **1998**.

- [21] I. Komasaawa, T. Otake, A. Yamada, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 13 (2), 130-136, **1980**.
- [22] N. Egashira, M. Takagi, M. Maeda, *Analytical Sciences*, 7, 907-911, **1991**.
- [23] Z. Lazarova, M. Lazarova, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 23, 695-711, **2005**.
- [24] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, 14, 171-188, **1985**.
- [25] J.S. Preston, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 12, 667-671, **1994**.
- [26] J.S. Preston, A.C. du Preez, *Hydrometallurgy*, 58, 239-250, **2000**.
- [27] M.A. Buch, *Thèse Doctorat en Chimie Analytique, Université Paris 6, France*, **2001**.
- [28] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, 9, 115-133, **1982**.
- [29] I. Komasaawa, T. Otake, Y. Ogawa, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 17(4), 410-417, **1984**.
- [30] C. F. Baes, R.A. Zingaro, C.F. Coleman, *J. Phys. Chem*, 62, 129, **1958**.
- [31] V.S. Ulyanov, R.A. Svidirova, *Radoikimiya*, 5, 419-426, **1963**.
- [32] D.H. Liem, *Acta. Chem. Scand*, 26, 191-204, **1972**.
- [33] T. Wang, Y. Nagaosa, *Analytical Sciences*, 17, 401-404, **2001**.
- [34] R.K. Biswas, M.A. Habib, M.N. Islam, *Ind. Eng. Chem. Res*, 38, 155-160, **2000**.
- [35] I. Komasaawa, T. Otake, Y. Higaki, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 43, 3351-3356, **1981**.
- [36] I. Komasaawa, T. Otake, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 22, 367-371, **1983**.
- [37] T.C. Huang, R.S. Juang, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 25, 752-757, **1986**.
- [38] R.K. Biswas, R.A. Banu, M.N. Islam, *Hydrometallurgiy*, 69, 157-168, **2003**.
- [39] G.X. Sun, C. Yu, S.X. Sun, Y.H. Yang, Y.Z. Yang, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 18(3), 517-531, **2000**.
- [40] K. Kimura, *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 33(8), 1038-1046, **1960**.
- [41] R. Grimm, Z. Kolarik, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 36, 189-192, **1974**.
- [42] C.F. Baes Jr, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 24, 707-720, **1962**.
- [43] R. Grimm, Z. Kolarik, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 38, 1493-1500, **1976**.
- [44] M. Kunzmann, Z. Kolarik, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10(1), 35-49, **1992**.
- [45] H.J. Bart, R. Marr, J. Scheks, M. Koncar, *Hydrometallurgy*, 31, 13-28, **1992**.
- [46] A. Mellah, D. Benachour, *Chemical Engineering and Processing*, 45, 684-690, **2006**.
- [47] S. Nishihama, A. Hino, T. Hirai, I. Komasaawa, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31 (5), 818-827, **1998**.
- [48] M.S. Lee, J.G. Ahn, E.C. Lee, *Hydrometallurgy*, 63, 269-276, **2002**.
- [49] R.K. Biswas, D.A. Begum, *Hydrometallurgy*, 50, 153-168, **1998**.
- [50] R.K. Biswas, M.A. Hayat, *Hydrometallurgy*, 63, 149-158, **2002**.

- [51] R.K. Biswas, M.R. Zaman, M.N. Islam, *Hydrometallurgy*, 63, 159-169, **2002**.
- [52] R.K. Biswas, M.G.K. Mondal, *Hydrometallurgy*, 69, 145-156, **2003**.
- [53] R.K. Singh, P.M. Dhadd, *J. Serb. Chem. Soc.*, 67 (1), 41-51, **2002**.
- [54] I. Van de Voorde, L. Pinoy, E. Courtijn, F. Verpoort, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 24, 893-914, **2006**.
- [55] I. Van de Voorde, L. Pinoy, E. Courtijn, F. Verpoort, *Hydrometallurgy*, 78, 92-106, **2005**.
- [56] R.S. Juang, H.S. Ju, *Separation Science and Technology*, 36(11), 2499-2514, **2001**.
- [57] N.B. Devi, K.C. Nathsarma, V. Chakravorty, *Hydrometallurgy*, 49, 47-61, **1998**.
- [58] N.B. Devi, K.C. Nathsarma, V. Chakravorty, *Hydrometallurgy*, 54, 117-131, **2000**.
- [59] B.R. Reddy, C. Parija, P.V.R. Bhaskara Saama, *Hydrometallurgy*, 53, 11-17, **1999**.
- [60] T. Wang, Y. Nagaosa, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 21(2), 273-290, **2003**.
- [61] J.S. Preston, *Hydrometallurgy*, 10, 187-204, **1983**.
- [62] M.A. Olazabal, M.J. Zapatero, M.P. Elizalde, J.M. Castresana, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10(1), 15-34, **1992**.
- [63] J.S. Preston, A.C. du Preez, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 66, 86-94, **1996**.
- [64] I. Yu. Fleitlikh, G.L. Pashkov, E.S. Stoyanov, I.V. Makarov, A.I. Kholkin, L.K. Nikiforova, N.A. Grigorieva, N.I. Pavlenko and, G.V. Kolesnichenko, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 20(6), 765-776, **2002**.
- [65] N.E. Belkhouche, M.A. Didi, D. Villemin, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 23 (5), 677-693, **2005**.
- [66] K.L. Nash, G.R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 131-135, **1977**.
- [67] I. Casas, N. Miralles, A.M. Sastre, M. Aguilar, *Polyhedron*, 8(21), 2535-2541, **1989**.
- [68] R.S. Juang, Y.T. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(11), 2444-2449, **1991**.
- [69] R.S. Juang, Y.T. Chang, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 25(3), 339-342, **1992**.
- [70] S. Acharya, A. Nayak, *Hydrometallurgy*, 19, 309-320, **1988**.
- [71] D.C. Stewart, H.W. Grandall, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1379-1388, **1950**.
- [72] J.A. Partridge, R.C. Jensen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 2587-2589, **1969**.
- [73] D.F. Peppard, J.R. Ferraro, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 275-288, **1959**.
- [74] H. Moriya, T. Sekine, *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 45(6), 1626-1630, **1972**.
- [75] H.T. Baker, C.F. Baes Jr, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1277-1286, **1962**.
- [76] I. Kojima, J. Fukuta, M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1815-1820, **1969**.

- [77] T. Sato, T. Nakamura, J. Inorg. Nucl. Chem, 34, 3721-3730, **1972**.
- [78] R.S. Juang, Y.T. Chang, Ind. Eng. Chem. Res, 32, 207-213, **1993**.
- [79] D. Barkat, M. Kameche, A. Tayeb, T. Ben Abdellah, Z. Derriche, Physics and Chemistry of Liquids, 42(1), 53-61, **2004**.
- [80] R.J. Whewell, M.A. Hughes, J. Inorg. Nucl. Chem, 38, 180-186, **1976**.
- [81] V.V.Rublev, Zh. Anal. Khim, 38(5), 922-930, **1983**.
- [82] H. Ihle, H. Michael, A. Murrenhoff, J. Inorg. Nucl. Chem, 25, 734-736, **1963**.