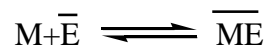


I-1-GENERALITES SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES METAUX**I-1-1-Introduction**

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

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

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



$$D = \frac{[\overline{ME}]}{[M]} \quad (1)$$

Les espèces situées en phase organique sont surlignées.

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

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

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages, c'est une méthode de mise en œuvre relativement facile et elle s'applique à de très nombreuses substances. En outre, ce procédé peut être utilisé, tant pour l'isolement de quantités importantes de substance que pour des éléments en traces [6].

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

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

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

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

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

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

On peut donc écrire:

$$\mu_M = \mu_{\bar{M}} \quad (2)$$

$$\mu_M = \mu_M^o + RT \ln a_M \quad (3)$$

$$\mu_{\bar{M}} = \mu_{\bar{M}}^o + RT \ln a_{\bar{M}} \quad (4)$$

$$\frac{a_{\bar{M}}}{a_M} = \exp \left[\frac{\Delta \mu^o}{RT} \right] = P \quad (5)$$

a : activité chimique de M.

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

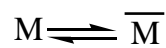
P : constante de partition.

I-1-3-Paramètres de l'extraction

I-1-3-1-Expression du partage

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

Nous 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 d'équilibre thermodynamique K:

$$K = \frac{a_{\bar{M}}}{a_M} \quad (6)$$

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

On définit les activités dans l'échelle des molarités.

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

$$a_M = \frac{[M] \gamma_M}{C_o} \quad (7)$$

Avec

γ_M : coefficient d'activité de M.

[M] : concentration molaire de M.

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

L'expression (1) devient alors:

$$K = \frac{[\bar{M}] \gamma_{\bar{M}}}{[M] \gamma_M} \quad (8)$$

Trois cas peuvent se présenter:

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

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad (9)$$

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

$$K = \frac{[\bar{M}]}{[M]} .cte \quad (10)$$

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

$$K' = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \quad (11)$$

- 3) La force ionique ne peut pas être considérée comme constante, auquel cas, les coefficients d'activité doivent être déterminés, soit à l'aide de tables, soit expérimentalement. Dans ce cas, la constante d'équilibre s'exprime suivant l'expression (8).

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

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

$$D = \frac{[\overline{M}]}{[M]} \quad (12)$$

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

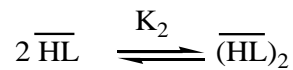
$[M]$: concentration totale de l'espèce dans la phase aqueuse.

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

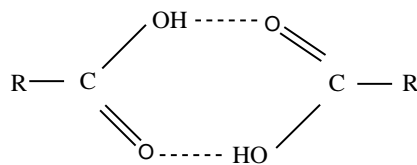
Une forte extraction correspond, quant à elle, à un fort coefficient de distribution ($D \gg 1$) [6].

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

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



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



Structure dimérique du RCO_2H

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

$$K_2 = \frac{[(\overline{HL})_2]}{[\overline{HL}]^2} \quad (13)$$

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

$$d = (\overline{[HL]}_{monom\grave{e}re} + \overline{[HL]}_{dim\grave{e}re})/[HL] \quad (14)$$

Donc :

$$d = \frac{[\overline{HL}] + 2[(HL)_2]}{[HL]} \quad (15)$$

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

$$d = K_d(1 + 2K_2K_d[HL]) \quad (16)$$

Avec

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

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

I-1-3-3-Efficacité d'une extraction

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

$$E\% = 100 \frac{C_M^- V_M^-}{C_M^- V_M^- + C_M V_M} = 100 \frac{D}{D + (V_M / V_M^-)} \quad (17)$$

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

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

$$E\% = 100 \frac{D}{D + 1} \quad (18)$$

I-1-3-4-Facteur de séparation

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

$$\alpha_{MN} = \frac{D_M}{D_N} \quad (19)$$

D_M : coefficient de distribution de l'espèce M.

D_N : coefficient de distribution de l'espèce N.

On obtiendra une séparation d'autant plus efficace que la valeur de α_{MN} est différente de l'unité [5].

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

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

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

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

Plusieurs systèmes de classification existent dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominent. Le premier est présenté par Tremillon [7] et le second par Marcus et Kertes [8]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce dernier.

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

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

I-1-4-1-Distribution par simple partage

Dans le cas de distribution par simple partage, le partage d'une molécule est fondé uniquement sur la différence de solubilité du soluté entre les phases aqueuse et organique. La seule réaction pouvant se produire est l'agrégation du soluté (dimère, trimère, etc.).

Il est alors fréquent que les propriétés des agrégats, notamment en ce qui concerne la solubilité, soient différentes de celles du monomère. L'expression complète du coefficient de partage nécessite donc de connaître la valeur des constantes de formation des agrégats.

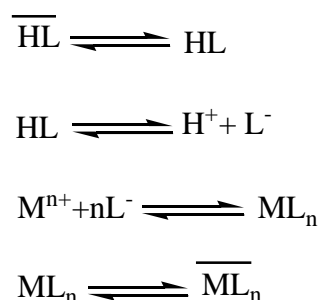
Ce type d'extraction se retrouve très souvent en chimie organique, lors des étapes de lavage de la phase organique ou aqueuse.

I-1-4-2-Distribution impliquant un extractant chélatant et/ou acide (échange cationique)

Le cas le plus courant correspond à l'extraction d'un cation métallique M^{n+} par un extractant chélatant HL situé dans la phase organique (le diluant est inerte chimiquement). Le complexe formé ML_n est neutre électriquement et "complètement" coordonné.

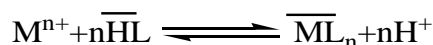
L'extractant HL est généralement beaucoup plus soluble en phase organique qu'en phase aqueuse.

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



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

On a alors:



La constante d'équilibre s'écrit comme suit:

$$K = \frac{a_{H^+}^n \cdot a_{ML_n}}{a_{M^{n+}} \cdot a_{HL}^n} \quad (20)$$

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

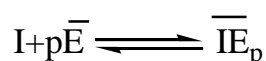
Les agents chélatants mettent en jeu deux liaisons avec le soluté extrait, une liée à un échange cationique et une autre, qui peut varier selon la catégorie d'extractant.

Ils forment donc un chélate avec le cation métallique par un échange cationique, mais aussi par l'intermédiaire d'un groupement donneur capable de former une liaison avec le centre métallique. C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff.

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

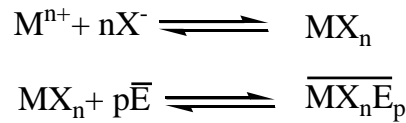
La plupart des espèces solubles en phase aqueuse sont, dans une certaine mesure, des espèces solvatées par l'eau. Par contre, en phase organique, cela n'est pas toujours aussi évident. En effet, nous venons de voir que dans le cas d'un échange cationique dans un diluant inerte, il n'y avait pas que de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

L'extraction par solvation implique que l'espèce à extraire soit neutre. En effet, dans ce type d'extraction, il n'y a pas d'échange cationique ou anionique. La solvation nécessite que l'extractant puisse impliquer un doublet libre dans une liaison avec l'espèce à extraire, grâce à un atome donneur tel qu' O-, N-, S- ou P- etc. A titre d'exemple, on peut citer les cétones, les alcools, les amides, les sulfoxydes, les organophosphates ou oxyde de phosphore. L'extraction par solvation pour une espèce I peut se résumer ainsi:

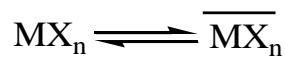


Si l'espèce à extraire n'est pas électriquement neutre, sa couche électronique externe doit alors être complétée par formation d'une liaison avec un autre élément de charge opposée. C'est ce qui se passe avec un ion métallique M^{n+} . Un contre-ion, halogène X^- par exemple, joue le rôle de ligand afin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

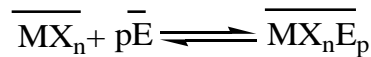
Ce dernier, si sa couche électronique externe le permet (couche insaturée), peut alors être solvaté en phase organique par un extractant approprié:



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



La solvatation a alors lieu en phase organique:

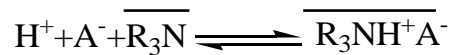


I-1-4-4-Distribution par formation de paires d'ions

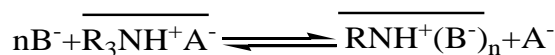
L'extraction de complexes acides est fortement dépendant de la formation en phase organique de cations (issus d'un contact avec un acide minéral), solvatés par un solvant approprié. Le cation "hydronium" est alors neutralisé par le complexe anionique formé par le métal et le ligand approprié. Il s'agit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

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

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



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



I-1-5-Phénomène de synergie et antagonisme

I-1-5-1-Définition

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

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

$$S = \text{Log} \frac{D_{1+2}}{D_1 + D_2} \quad (21)$$

$S > 0$ synergie positive

$S < 0$ synergie négative

$S = 0$ pas d'effet

D_1 : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 1.

D_2 : coefficient de distribution obtenue avec l'extractant 2.

D_{1+2} : coefficient de distribution obtenue avec le mélange 1+2.

I-1-5-2-Systèmes synergiques

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

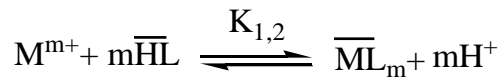
- Extractant échangeur de cations / extractant neutre
- Extractant échangeur de cations / extractant échangeur d'anion
- Extractant échangeur d'anions / extractant solvant
- Deux extractants échangeurs de cations
- Deux extractants neutres
- Deux extractants échangeurs d'anions

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

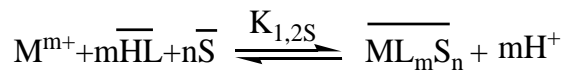
En effet, ce système répond à plusieurs critères proposés par N. Irving[11], permettant de prévoir la synergie:

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

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



(Équilibre d'extraction de M par HL seul)



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

De ces deux équilibres découle l'équilibre synergique suivant:



I-1-6-Les diluants et leur rôle

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

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

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

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

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

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

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

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

Ces classifications n'ont rien de rigoureux, de nombreuses autres sont encore proposées.

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

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

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

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

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

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

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

I- I-2-ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

L'extraction liquide- liquide est une méthode de séparation permettant l'isolement des substances présentes dans une solution par transfert sélectif dans une autre solution non miscible à la première.

Fortement développée depuis les années 40, l'extraction liquide-liquide permet des applications industrielles importantes, telles que la purification des solutions concentrées, la séparation, La récupération et la concentration d'éléments métalliques. Elle est d'une grande importance aussi bien pour la valorisation des éléments extraits que pour la protection de l'environnement.

Dans le but d'extraire le cuivre(II) et d'étudier l'effet de la force ionique sur l'extraction liquide-liquide par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique. Nous avons fait une recherche bibliographie sur l'extraction des métaux par les principaux extractants usuels et l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique en particulier.

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

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

▪ Les extractants acides:

- Les acides mono- et dialkylphosphoriques, tels que les acides mono- et di-(2-éthylhexyl) phosphoriques et l'acide di (p-octylphényl) phosphorique.
- Les acides phosphoniques, comme par exemple l'acide mono (2-éthylhexyl)phosphonique.
- Les acides phosphiniques, comme l'acide di (2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique et l'acide di(2-éthylhexyl)phosphinique.

▪ Les extractants basiques:

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

▪ Les extractants par solvatation:

- Les trialkylphosphates, comme le tri (n-butyl) phosphate.
- Les dialkylalkylphosphonates, tel que le di-n-butylbutylphosphonate.
- Les oxydes de tri-alkylphosphines comme exemple l'oxyde de tri-octyl phosphine.

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

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

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

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

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

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

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

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

I-2-2-1-Composés azotés

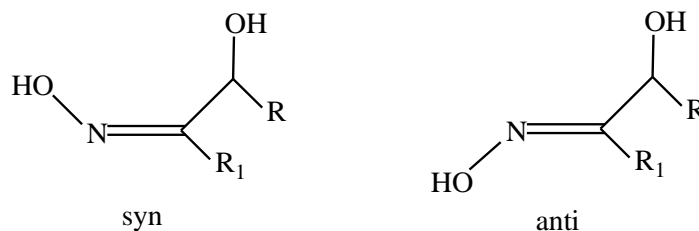
Dans cette catégorie sont regroupées toutes les espèces contenant au moins un atome d'azote au niveau du site réactionnel de l'extractant.

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

▪ Extraction par des hydroxyoximes

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

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



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

Figure 1: Isomère syn et anti d'une hydroxyoxime.

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

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

4 à 5 mol.L⁻¹. Ceci suggère que la concentration des ions chlorure est un des facteurs contrôlant l'extraction en milieu très acide.

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

Le complexe du cuivre a une structure plane carrée.

Le nickel ([Cl⁻] = 2 mol.L⁻¹ et [LIX 63] = 0,32 mol.L⁻¹ dans le kérosène) quant à lui, a une symétrie octaédrique.

Enfin, le cobalt est à la fois présent sous les formes octaédriques ([Cl⁻] = 4 mol.L⁻¹ et [LIX 63] = 0,6 mol.L⁻¹) et tétraédrique ([Cl⁻] = 8 mol.L⁻¹).

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

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

▪ Extraction par des oximes

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

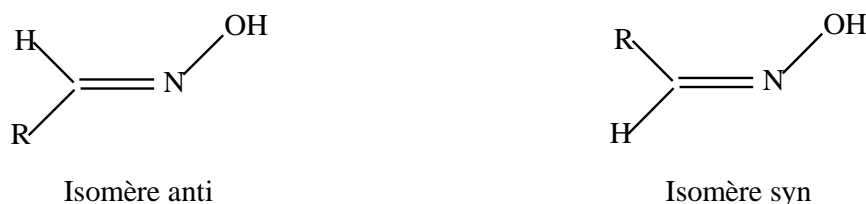
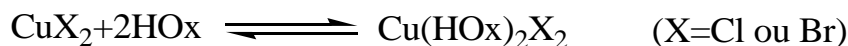


Figure 2: Isomères syn et anti de l'oxime.

K. Inoue et coll. [28] ont étudié l'extraction de différents métaux et particulièrement du cuivre(II) en milieu chlorure ou bromure par la 2-éthylhexanal oxime (EHO). Cette dernière permet d'extraire ce métal d'un milieu acide ($[HCl] > 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). Cependant la cinétique de cette extraction est relativement lente puisqu'il faut entre 2 et 6 heures pour atteindre l'équilibre.



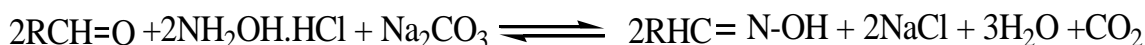
Où HOx représente l'oxime.

Ce milieu fortement acide permet aussi d'extraire le nickel, mais dans des proportions moindres. De plus, il est nécessaire que la concentration de l'acide soit supérieure à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Une séparation cuivre(II)-nickel(II) est alors envisageable puisque, pour une concentration de $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide, on extrait 50% du cuivre et 0% du nickel(II).

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

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

Cependant, une décroissance aussi forte laisse supposer qu'il s'agit plutôt d'une destruction de l'extractant dû à une trop forte acidité ($[H^+] > 8 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce phénomène a d'ailleurs été constaté par L.D. Redden et coll. [29] avec la 2-éthylhexanal oxime. Cette dernière se dégrade en milieu extrêmement acide pour former l'aldéhyde correspondant: $\text{RHC}=\text{O}$. Cependant, en présence d'une solution de sel d'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH.HCl-Na}_2\text{CO}_3$), l'aldéhyde réagit suivant la réaction ci-dessous et il est possible de reformer l'oxime dégradée:



▪ Extraction par des pyrazolones

D. Barkat et coll. [30,31] ont étudié l'extraction des métaux de transitions tels que le zinc(II) et le cadmium(II) en milieu sulfate par 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (HPMBP) en fonction de la concentration de l'extractant, la nature de diluant et la concentration de la phase aqueuse.

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

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

Diluant	Toluène	Chloroforme	MIBK
Zinc	-6.16	-6.17	-3.76
	-6.20 [32]		
Cadmium	-9.01	-9.06	-6.11
	-9.50 [32]		

M.C. Ogwuegbu et coll. [33] se sont intéressés à l'extraction du nickel(II), du cobalt(II), du cuivre et du fer(III) ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) par la 1-phényl-3-méthyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone (HNPz) utilisé à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, dans le chloroforme ou dans un mélange de 80% de chloroforme et 20% d'alcool benzylique.

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

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

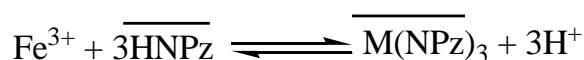
	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(III)
pH _{1/2}	3.1	4.0	1.9	1.8

La réaction générale d'extraction est la suivante:



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

Pour le fer(III) on a:

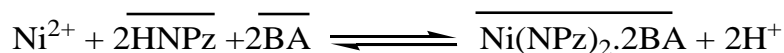


Le complexe du nickel est jaune, celui du cobalt orange, celui du cuivre vert-gris et le complexe du fer est rouge-bordeaux. Ces couleurs sont généralement signe de la présence de molécules d'eau au sein du complexe extrait.

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

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

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



avec BA: Alcool benzylique

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

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

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

D. Barkat et coll [35] se sont intéressés d'étudier l'extraction liquide-liquide de zinc(II) et cadmium(II) en milieu sulfate par 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylparazol-5-one (HPMBP) dans le chloroforme. L'effet de force ionique de la phase aqueuse prouve que l'extraction du métal augmente avec la décroissance de concentration du sulfate. En commençant à l'environ de 10^{-4} M avec trois concentrations du sulfate différentes $0,033$, $0,016$ et $0,33 \text{ M}$ de la phase aqueuse, Zn(II) et Cd(II) sont extraits comme des complexes $\text{Zn}(\text{PMBP})_2$ et $\text{Cd}(\text{PMBP})_2$. En parallèle les complexes de Sulfate de Zinc et sulfate de Cadmium sont formés dans la phase aqueuse. L'interaction de métal-sulfate a été faite dans l'évidence en employant la loi Debye-Huckel étendue limite de coefficient ionique d'activité.

▪ Extraction par des hydroxy bases de Schiff

L'extraction du cuivre(II) en milieu sulfate par des nouvelles molécules extractantes à savoir les hydroxy bases de Schiff a été étudiée en fonction du pH, de la concentration de l'extractant et de la force ionique. La stoechiométrie des complexes extraits est du type $\text{CuL}_2(\text{HL})$ et les constantes d'extraction dépendent de la position de substituant sur la partie aniline [35,36].

D.Barkat et coll[36] ont étudié l'extraction du cuivre (II) en milieux sulfate et perchlorate par le saliydeneaniline dans le chloroforme pour le but de voir l'effet de la force ionique du milieu aqueux sur l'extraction du cuivre(II) d'un coté et d'un autre coté pour avoir les complexes du cuivre(II) qui peuvent former dans la phase aqueuse pour cela trois différents concentrations utiliser : $[\text{SO}_4] = 0.033\text{M}, 0.016\text{M}$ et 0.33M ; $[\text{ClO}_4] = 1\text{M}, 0.1\text{M}, 0.01\text{M}$.

D.Barkat et coll ont utilisé la loi des coefficients d'activité ionique dans la détermination des interactions Cu-SO_4 , finalement ce travail montre que l'extraction du cuivre(II) augmente avec la diminution de concentration des ions sulfate.

Par contre dans le milieu perchlorate, la variation de la concentration des ions perchlorate n'a aucun effet sur l'extraction du cuivre(II).

I-2-2-2-Composés oxygénés

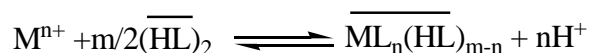
Dans cette catégorie nous référençons uniquement les composés contenant des atomes d'oxygène comme sites actifs.

▪ Extraction par des acides carboxyliques

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

J.S. Preston [37] a étudié l'extraction de nombreux ions métalliques par différents acides, tels que les acides versatique¹⁰, 2-bromodécanoïque, naphténiqque et diisopropylsalicylique, dans le xylène. Il a montré que le nickel(II) est extrait par l'acide 2-bromodécanoïque à un $\text{pH}_{1/2}$ de 4,49. Avec d'autres composés, le $\text{pH}_{1/2}$ est supérieur à 5,26 et atteint 6,34 dans le cas de l'acide versatique.

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



En milieu sulfate, E. Jääskeläinen et coll. [38,39] confirment ce mécanisme d'extraction pour le nickel(II).

▪ Extraction par des cétones

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

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

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

S. Przeszlakowski et coll. [40] se sont intéressés à ces métaux. En milieu ammoniacal ($[NH_4SO_4] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$), pour une concentration des ions métalliques de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et pour une concentration d'Hostarex de 2,5% (v/v), les auteurs ont montré que le fer(II) était le mieux extrait pour un $pH_{1/2}$ de 1,55, suivi du cobalt(II) pour un $pH_{1/2}$ de 4,0. Le cuivre(II), le zinc(II) et le nickel(II) ont approximativement le même $pH_{1/2}$ d'extraction ($pH_{1/2} = 6,6$).

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

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

I-2-2-3-Composés organophosphorés

Parmi ces agents extractants cités ci-dessus les extractants organophosphorés de par leurs multiples applications, occupent une place prépondérante dans les procédés d'extraction liquide-liquide. De nombreux composés organophosphorés sont utilisés à l'échelle industrielle dans l'extraction des radioéléments, des métaux lourds et des terres rares. Grâce à leurs bonnes propriétés physico-chimiques, ces agents extractants se classent parmi les plus performants dans les procédés de traitement des minerais.

Parmi les agents extractants organophosphorés utilisés à l'échelle industrielle, on cite, le tributylphosphate(TBP), l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique(D2EHPA) et le trioctylphosphine oxyde (TOPO) [41,42].

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

▪ **Acides organophosphorés soufrés**

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

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

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

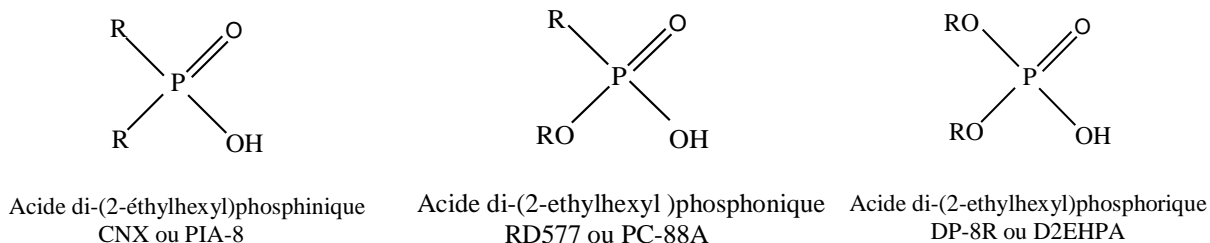
K. Tait Brian [43] s'est intéressé à l'extraction et à la séparation du cobalt(II) et du nickel(II) par les Cyanex 301, 302 dans le toluène en présence de sulfate d'ammonium. Il a ainsi montré que le Cyanex 301 est l'extractant le plus puissant vis-à-vis du nickel et du cobalt.

▪ **Acides organophosphorés oxygénés**

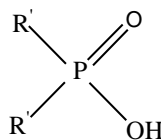
Les acides organophosphorés oxygénés comportent un groupement POH(=O) . Ce sont des composés dont les performances extractives vis-à-vis des cations métalliques sont généralement très bonnes, ils sont donc très utilisés en extraction liquide-liquide.

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

Les composés organophosphorés oxygénés les plus utilisés sont présentés dans la figure 3[44].



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



Acide di-(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique
Cynex 272

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

Figure 3: Acides organophosphorés oxygénés.

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

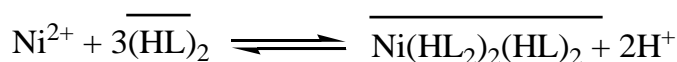
- La densité de charge du groupement $\text{P}(\text{O})\text{O}$ [45]. En effet, lorsque la densité de charge, portée par l'atome d'oxygène du groupement phosphoré augmente, la réactivité du groupement $\text{P}(\text{O})\text{O}$ vis-à-vis du métal s'affaiblit. Ce phénomène serait dû à la compétition avec les ions H^+ . De même, plus le groupement $\text{P}=\text{O}$ est basique, plus l'extraction est facilitée.

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

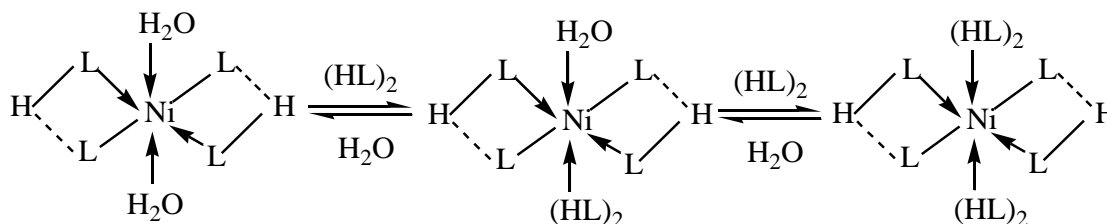
- L'acidité de l'acide organophosphoré. En effet, le mécanisme d'extraction des métaux divalents cuivre(II), zinc(II), cobalt(II) et nickel(II) est un mécanisme d'échange de cation. Donc plus l'extractant est acide, mieux il extrait l'ion métallique.

J.S. Preston [46] a montré que suivant la concentration de l'extractant (ici PC-88A), trois types de complexes peuvent être envisagés pour le nickel(II):

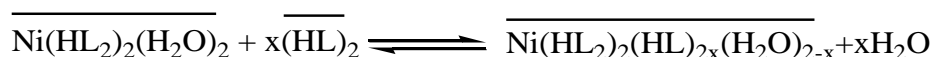
- entre 0.25 mol.L⁻¹ et 0.30 mol.L⁻¹, n = 2;
- entre 0.38 mol.L⁻¹ et 1,00 mol.L⁻¹, n = 3; (décrit par l'équation ci dessous);
- enfin entre 1.00 mol.L⁻¹ et 2.00 mol.L⁻¹, n = 4.



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



L'équation générale est donc :



J.S. Preston [46] a aussi étudié les différences de comportement entre les deux acides organophosphorés dans le xylène (PC88A et PIA 8) vis-à-vis de l'extraction du nickel et du cobalt.

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

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

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

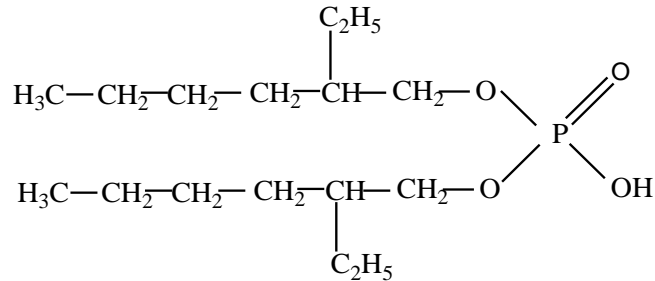


Figure 4: Formule semi-développée du D2EHPA.

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

Le D2EHPA est un agent extractant organophosphoré acide très disponible et polyvalent. Il est utilisé et commercialisé pour la récupération et la séparation de plusieurs métaux tels l'uranium et les terres rares ainsi que beaucoup d'autres métaux et substances chimiques [48-53].

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

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

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

De nombreux procédés d'extraction utilisent le D2EHPA associé avec d'autres extractants, on cite comme exemple d'agents synergique le TOPO (l'oxyde de tri-n-octyl phosphine) et le TBP (tri-butyl phosphate [23,24, 52,54]).

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

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

Aux débuts des années 1970, le laboratoire ORNL (Oak Ridge National Laboratory), a développé un procédé de récupération de l'uranium à partir du mélange D2EHPA-TOPO. Ce même procédé s'est développé rapidement et a vu son application s'accroître davantage durant les années 1980 [55-58].

Le mode principal d'action du D2EHPA au cours de l'extraction des métaux est l'échange ionique. Le proton porté par le groupement PO-H est très mobile; il est généralement échangé par les cations à extraire. L'atome d'oxygène du groupement phosphoryle P=O assure également la coordination avec les ions extraits en formant des produits de chélation comme celui présenté par le schéma suivant [59,60]:

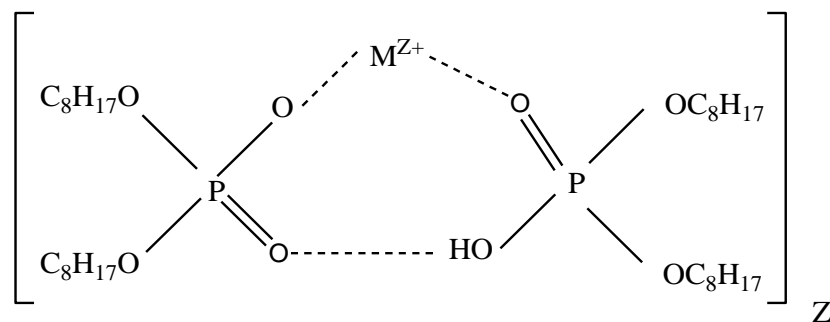


Schéma 1: Structure du complexe $MA_{2z}H_z$.

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

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

Dans la figure 5, on représente le mécanisme qui peut se produire dans le processus d'extraction liquide-liquide à l'interface [61].

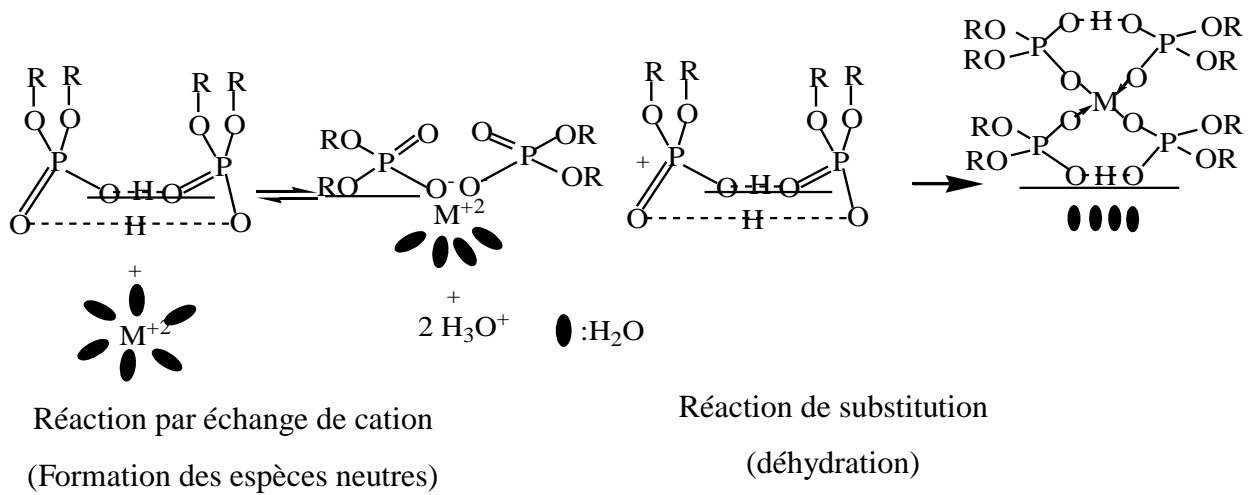


Figure 5: Mécanisme de réaction.

C.I. Saint-Diaz [62] a montré dans le cas du zinc que les interactions entre la liaison phosphyle de l'extractant (P=O) et le métal, sont deux types voir la figure 6; interaction avec l'anion PO_2^- du sel $(\text{D2EHPA})_2\text{Zn}$ et interaction avec la liaison P=O coordonnée avec l'atome métallique de ce sel.

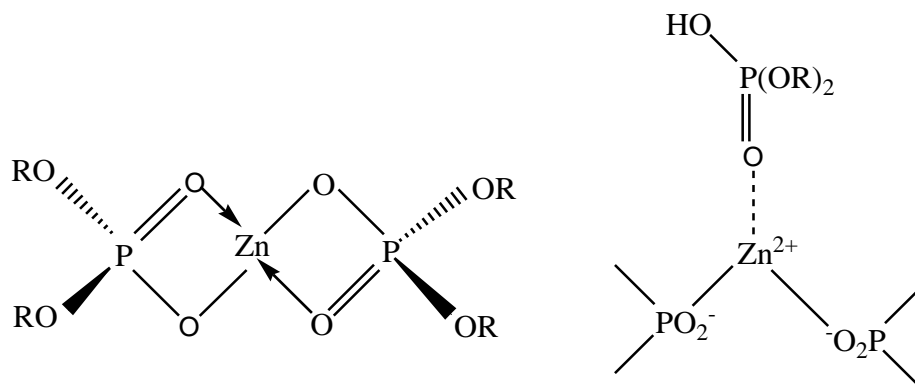


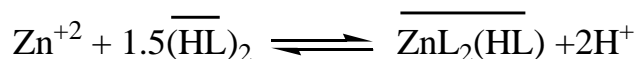
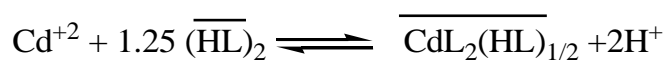
Figure 6: Interactions entre le groupement phosphoryl et l'atome de zinc dans le complexe Zn / D2EHPA.

Lors de l'extraction du zinc(II) par le D2EHPA dans l'hexane, la concentration d'eau en phase organique augmente avec la concentration de l'extractant. C.I. Saint-Diaz [62] attribue cela à l'effet de solvatation, en phase organique, autour des molécules de D2EHPA.

L'extraction du nickel(II) par les acides organophosphorés donne des complexes octaédriques quelle que soit la température. Cette dernière n'a donc quasiment aucune influence sur l'extraction de ce métal. La seule façon d'améliorer l'extraction du nickel(II) est alors d'augmenter la concentration de l'extractant [62].

En 2006 A. Mellah et coll. se sont intéressés à l'extraction du Cd(II) et du Zn(II) par D2EHPA dans le kérosène à partir de l'acide phosphorique [63].

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



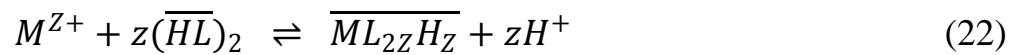
Le diluant est alors non seulement utilisé comme porteur de l'extractant et de complexe organométallique extrait, mais participe aussi au processus d'extraction.

Des interactions de type soluté-solvant peuvent avoir lieu. Selon le type d'interaction on peut avoir [8] :

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

G.M. Ritcey et G.H. Lucas était le premier a étudié l'effet de diluant sur l'extraction des métaux. Il a constaté qu'une augmentation de la polarité ou de la constante diélectrique du diluant a causé une réduction de l'efficacité de l'extraction [64].

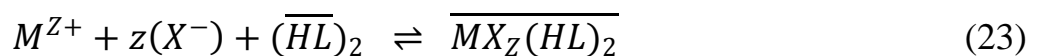
Lorsque le D2EHPA est dilué dans un solvant non polaire et quand l'extraction est effectuée à partir d'une solution aqueuse d'acidité inférieure à 1N et pour des rapports molaires complexe métallique extrait/ extractant inférieurs à 0.001, le mécanisme d'extraction est décrit par la réaction (22) [23,24, 59,65].



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

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

Quand l'extraction est effectuée à partir des solutions aqueuses fortement acides, le D2EHPA se comporte comme un agent de solvation par le biais de l'atome d'oxygène de son groupement phosphoryle. Son mécanisme d'extraction est semblable à celui du tributylphosphate. Ce mécanisme implique, souvent l'extraction des anions en même temps que les cations métalliques. Des complexes du type $MX_z(HL)_2$ sont souvent formés (X^- = anions, tel que Cl^-) conformément au schéma réactionnel de solvation suivant [59,65].



Les équilibres(22), (23) ne constituent pas une règle générale de mécanisme d'extraction par le D2EHPA.

De nombreux autres mécanismes et divers complexes métalliques sont souvent mentionnés dans la littérature [52, 59,66, 67, 68].

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

- Pour les métaux alcalino-terreux, comme par exemple Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , le complexe extrait est de type $\text{ML}_2(\text{HL})_2$, $\text{M}(\text{L}_2\text{H})_2$.

- Pour l'élément de transition:

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

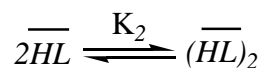
-Divalent: Zn^{2+} , Cd^{2+} , le complexe est de type $\text{M}(\text{L}_2\text{H})_2$.

-Trivalent: Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} , le complexe est de type ML_6H_3 , $\text{M}(\text{L}_2\text{H})_3$, $\text{ML}_3(\text{HL})_3$.

- Pour les lanthanides: on cite, Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , la nature des complexes extraits est de type ML_6H_3 , $\text{ML}_3(\text{HL})_3$, $\text{M}(\text{L}_2\text{H})_3$

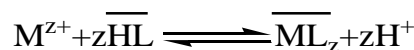
Il est important de noter que le D2EHPA dans les solvants non polaires, peut exister sous forme d'un dimère noté $(\text{HL})_2$ [69].

La réaction de dimérisation est la suivante:



$$K_2 = \frac{[\overline{(\text{HL})_2}]}{[\overline{\text{HL}}]^2} \quad (24)$$

Dans le cas des solvants organiques polaires, le D2EHPA existe, en prédominance, sous forme monomérique et le mécanisme d'extraction suggéré est décrit aussi par la réaction suivante [59,65]:



Quelques valeurs de constante de dimérisation K_2 pour le D2EHPA dans différents solvants ont été présentées dans le tableau 4 [69]:

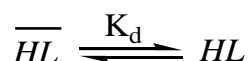
Tableau 4: Valeurs de K_2 du D2EHPA dans différents diluants en (0.05 M (Na, H) SO_4):

Diluant	$CHCl_3$	$ClCH_2CH_2Cl$	C_6H_6	$c-C_6H_{12}$	$C_6H_5CH_3$	$n-C_8H_{12}$	CCl_4	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$
Log K_2	2.76	3.91	3.94	4.61	4.47	5.29	4.47	1.00

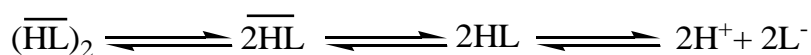
Il est clair ici que les solvants non polaires et aprotiques favorisent la formation de dimères.

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

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



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



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

R. Grimm et Z. Kolarik [72] ont réalisé l'extraction du zinc(II), du cuivre(II), du cobalt(II), du cadmium(II) et du nickel(II) dans des milieux aqueux différents, 1M (Na, H) NO_3 et 1M (Na, H)Cl par le D2EHPA dans le dodecane. Les stoechiométries des espèces extrait sont: ZnL_2HL , ZnL_22HL , CuL_22HL , CoL_22HL , CdL_23HL et NiL_24HL dans les deux milieux aqueux. Les géométries des complexes organométalliques extraits pour le Cu, le Co et le Ni sont, plan carré, tétraédrique et octaédrique respectivement dans les diluants inertes (dodecane,

cyclohexane, tétrachlorure de carbone, benzène). Dans un diluant polaire tel que 2-éthylhexanol, les auteurs ont assumé une coordination axiale des molécules de 2-éthylhexanol à l'ion central de Cu^{2+} .

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

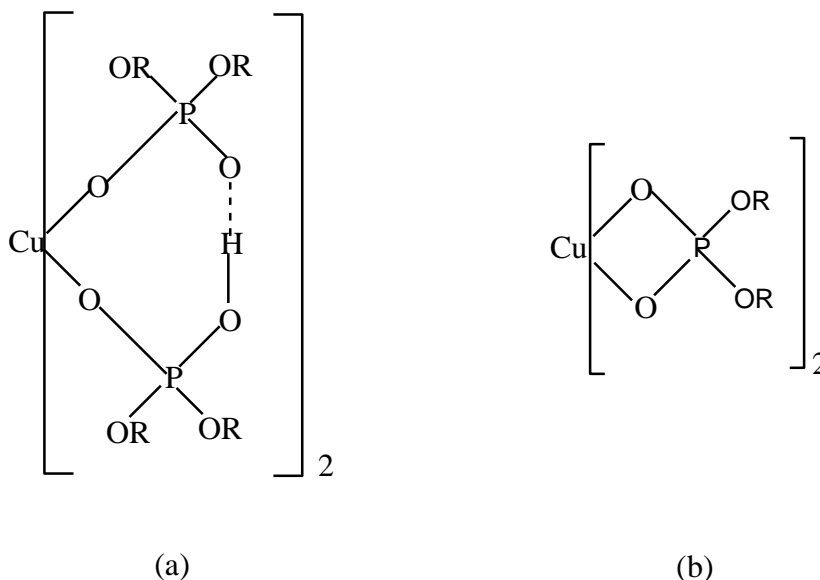


Schéma 2: Les modes des espèces extraits dans différents diluants [73].

Il est à noter que la valeur de $\log K_{\text{ex}}$ change avec la composition de la phase aqueuse et de la nature de diluant. Dans le tableau 5, on résume quelques valeurs de $\log K_{\text{ex}}$ tirées de la littérature.

Tableau 5: Constante d'équilibre d'extraction pour $\text{CuL}_2(\text{HL})_2$ à 25° C.

Phase aqueuse	solvants	log K_{ex}	Référence
500 mol/m ³ (Na, H)SO ₄	kérosène	-3.92	[74]
1000 mol/m ³ (Na, H)NO ₃	n-dodecane	-2.85	[75]
500 mol/m ³ (Na, H)NO ₃	kérosène	-2.69	[76]
	n-heptane	-3.05	[47]
	toluène ou benzène	-4.22	
500 mol/m ³ (Na, H)ClO ₄	benzène	-3.39	[77]
	n-heptane	-3.44	[78]

L'étude de la distribution du D2EHPA dans le système eau (Na, H) SO₄ - kérosène a été réalisée à l'aide de la spectrophotométrie ultraviolet [79].